POLITECNICO DI TORINO

Corso di laurea magistrale in ingegneria dei materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Riciclo di magneti in NdFeB attraverso comminuzione meccanica



Relatori Prof. Luca Ferraris Prof. Marco Actis Grande Ing. Emir Poskovic

Firma dei Relatori

.....

.....

Candidato Federico Bertin

Firma del candidato

.....

A.A 2017-2018

La presente tesi di laurea è stata svolta presso il Politecnico di Alessandria tra settembre 2017 e marzo 2018.

Ringrazio il Prof. Luca Ferraris, per avermi messo a disposizione le strumentazioni del laboratorio di ingegneria elettrica.

Ringrazio il Prof Marco Grande Actis, per avermi suggerito l'argomento della tesi e per i preziosi consigli forniti nel corso degli esperimenti e dell'interpretazione dei risultati.

Un vivo ringraziamento agli Ing. Emir Pošković e Fausto Franchini, per la pazienza e la professionalità con cui mi hanno condotto attraverso questo lavoro. Il loro contributo non è stato solo importante come guida durante i diversi esperimenti, ma ha anche permesso di ampliare le mie conoscenze circa il magnetismo, la metallurgia delle polveri e l'ingegneria, intesa come attitudine al problem-solving.

Ringrazio inoltre tutti i componenti del laboratorio di Alessandria: Andrea Pisa, Enrico Pallavicini, Mar Bernal, Federico Gobber, Emilio Bassini, Dario Pezzini e Fabio Cutica, per il loro prezioso aiuto.

Ringrazio infine il Sig. Alessandro Ronco e il Gruppo Iren, per avermi fornito numerosi hard disk da cui estrarre i magneti dal centro RAE di Volpiano. Allo stesso modo ringrazio tutti coloro che mi hanno fornito i magneti da impiegare nel mio lavoro.

Torino, 15 marzo 2018

Alla mia famiglia e ai miei amici

Indice

Introduzione1		
1.	Magnetismo3	
	1.1 Dalle grandezze elettriche a quelle magnetiche	
	1.1.1 Il campo magnetico H6	
	1.1.2 Il vettore di magnetizzazione M e l'origine del magnetismo nei materiali7	
	1.1.3 Il campo magnetico B9	
	1.2 Tipi di magnetismo11	
	1.2.1 Diamagnetismo11	
	1.2.2 Paramagnetismo	
	1.2.3 Ferromagnetismo17	
	1.3 Materiali magnetici	
	1.3.1 Cicli di isteresi	
	1.3.2 Materiali ferromagnetici dolci24	
	1.3.3 Materiali per magneti permanenti	
2.	Metodologie di produzione dei magneti in NdFeB35	
	2.1 Produzione dei magneti per sinterizzazione	
	2.2 Produzione dei magneti tramite aggiunta di polimero	
	2.3 Produzione dei magneti per compressione a caldo42	
3.	Riciclaggio dei magneti in NdFeB44	
	3.1 Riciclaggio di WEEE e delle terre rare nel panorama europeo moderno44	
	3.2 Riciclo diretto dei magneti in NdFeB50	
	3.2.1 Riciclo tramite Hydrogen Decrepitation	
	3.2.2 Riciclo tramite melt-spinning e HDDR	
	3.2.3 Riciclo tramite comminuzione meccanica	
	3.3 Riciclo indiretto	
4.	Metodi sperimentali utilizzati59	
	4.1 Recupero dei magneti da hard disk	

4.2 Comminuzione in atmosfera protetta	61
4.3 Analisi delle polveri non setacciate	65
4.4 Produzione dei magneti non setacciati	68
4.4.1 I Plastomagneti RCPF1,8MP ₁₋₂	68
4.4.2 Il Sinterizzato RCNSMP	70
4.5 Produzione dei magneti setacciati	72
4.5.1 Produzione delle polveri	72
4.5.2 Il Plastomagnete RCPF1,8MP.S.RIC	74
4.5.3 I sinterizzati RCNSMP.S e RCNSMP.S.mag	75
4.6 Analisi magnetiche	76
4.7 Analisi dei campioni e delle polveri setacciate	78
4.7.1 Analisi XRF	78
4.7.2 Analisi XRD	80
4.7.3 Analisi magnetiche delle polveri setacciate	
4.8 Campioni setacciati magnetizzati	85
4.8.1 Plastomagneti	
4.8.2 I Sinterizzati	
4.8.3 Il campione RCPF1,8MP.Ar.S.MAG	91
4.9 Analisi al microscopio	92
4.10 Liberazione delle polveri da plastomagneti	95
4.10.1 Riciclaggio di polvere di NdFeB da plastomagneti con resina epossidica	96
4.10.2 Riciclaggio di polvere di NdFeB da plastomagneti con PA ₆	98
5. Discussione dei risultati	101
5.1 Microscopia ottica	101
5.1.1 I Plastomagneti	101
5.1.2 I sinterizzati	103
5.2 Analisi al microscopio elettronico	107
5.2.1 Analisi della superficie dei campioni	108
5.2.2 Analisi delle polveri setacciate	110
5.3 Caratteristiche magnetiche delle polveri	114
5.4 Caratteristiche magnetiche dei magneti non setacciati	117

5.5 Caratteristiche magnetiche dei campioni setacciati	118
5.6 Caratteristiche magnetiche dei campioni setacciati e magnetizzati	119
5.6.1 Plastomagneti	119
5.6.2 Sinterizzati	
5.7 Analisi TGA	121
Conclusioni	124
Bibliografia	126
A Verifica della definizione del momento di dipolo magnetico	129
B Magnetizzazione in un paramagnete	130
B Magnetizzazione in un paramagneteC Accenno alla teoria quantistica del paramagnetismo	130 132
 B Magnetizzazione in un paramagnete C Accenno alla teoria quantistica del paramagnetismo D Spettri XRD di Nd2Fe14B 	130 132 134

Introduzione

Questa tesi contiene uno studio sul riciclo dei magneti in NdFeB. L'elaborato può essere diviso idealmente in due parti: la prima, dal capitolo 1 al 3, è di carattere teorico e contiene il risultato di una ricerca bibliografica sull'argomento, mentre la seconda, contenuta nei capitoli 4 e 5 espone gli esperimenti svolti e ne discute i risultati.

Nel primo capitolo si affrontano dunque l'origine del magnetismo nei materiali e le grandezze utili a descrivere il loro comportamento magnetico. Si trattano inoltre la distinzione tra i materiali in diamagnetici, paramagnetici e ferromagnetici, la classificazione dei magneti in dolci e permanenti e le caratteristiche del ciclo di isteresi. Si forniscono infine delle brevi nozioni sugli altri materiali per magneti permanenti, prima di studiare il NdFeB. Il secondo e il terzo capitolo, di stampo più tecnologico, trattano delle tecniche produttive dei magneti in NdFeB (si vedrà qui che costituiscono un caso particolare di metallurgia delle polveri) e delle più interessanti modalità di riciclo proposte ad oggi in letteratura. Il terzo capitolo introduce anche alle normative europee circa il riciclaggio dei rifiuti elettrici ed elettronici e spiega quali siano le ragioni e le opportunità nel riutilizzo dei magneti che spesso si trovano in questi dispositivi.

Nel quarto capitolo, come detto, si seguono passo per passo gli esperimenti fatti, dando anche spazio ai risultati, laddove il quinto capitolo contiene le riflessioni circa i dati ottenuti, con l'ausilio delle analisi svolte al microscopio ottico, al microscopio elettronico e con l'isteresigrafo. Infine si traggono le conclusioni del lavoro svolto.

Ad oggi l'interesse nel riciclare i magneti in NdFeB, non sorge tanto dalla consapevolezza che il Nd, terra rara presente per il 20 wt% circa nella lega, sia usa risorsa preziosa destinata ad estinguersi. Esso è invece maggiormente legato alle problematiche, di carattere ambientale ed economico, dovute all'estrazione del Nd da miniera e, in misura ugualmente importante, all'apprensione circa l'elevata volatilità, già verificatasi tra il 2010 e il 2015, dei titoli degli ossidi delle terre rare, di cui la Cina è praticamente l'unico produttore. Infine il NdFeB permette la costruzione di alcuni tra i magneti più prestanti sul mercato, disponibili a costi più contenuti della loro controparte in terre rare, il SmCo. Si ritiene quindi che essi costituiscano una delle chiavi verso la transizione ad un'economia a basso impatto ambientale grazie al possibile impiego in applicazioni come le auto elettriche e nelle turbine eoliche.

Queste ragioni hanno spinto a ricercare nuovi metodi per riutilizzare i magneti giunti a fine vita. Tra questi vi sono tecniche che, attraverso l'uso dell'idrogeno, rigenerano la polvere magnetica e la reintroducono nella catena di produzione primaria, oppure altre che prevedono la fusione del materiale e la rigenerazione delle polveri tramite solidificazione rapida (processo noto come *melt-spinning*), in altre ancora, più invasive, si effettua l'estrazione del Nd stesso. Tutte queste comportano tuttavia l'utilizzo di grandi quantità di

energia o di sostanze chimiche pericolose (come l' H_2) o ad elevato impatto ambientale (come molte delle tecniche per estrarre il Nd).

Nel presente studio si è affrontata questa sfida con l'intento di proporre una tecnica di riciclo *low-cost* e non inquinante, ovvero la rigenerazione delle polveri tramite comminuzione meccanica in atmosfera protetta. Come si evidenzia nel corso dell'elaborato, questo tipo di processo presenta una serie di criticità, prima tra tutte l'elevata tendenza della lega in NdFeB e del Nd in particolare ad ossidarsi con l'aria atmosferica. Gli studi presenti in letteratura e quelli effettuati precedentemente in questo laboratorio, suggeriscono inoltre un peggioramento delle proprietà magnetiche nelle polveri riciclate meccanicamente e, in alcuni casi, di perdita del comportamento ferromagnetico da parte del materiale.

Si tratta dunque di capire, se è possibile riciclare un prodotto con delle proprietà paragonabili a quello originale, oppure se conviene orientarsi verso la produzione di magneti riciclati dalle qualità inferiori, da destinare ad applicazioni diverse.

1. Magnetismo

In questo capitolo, salvo dove indicato diversamente, si è fatto riferimento ai manuali di O'Handley [1] e B.Cullity [2].

Il magnetismo è un fenomeno fisico secondo il quale, alcuni materiali presentano tra di loro una forza di attrazione o repulsione o sono in grado di influenzare il comportamento di altri materiali. Alcuni composti che presentano una natura evidentemente magnetica, come la magnetite, il ferro e alcuni tipi di acciai, sono noti da tempo. Altri sono stati costruiti e ingegnerizzati ad hoc più recentemente, usando opportune leghe metalliche o composite. Grazie a questo avanzamento tecnologico sono stati costruiti negli anni generatori e trasformatori di energia elettrica, radio, televisioni, altoparlanti, computer e molti altri dispositivi.

In questo capitolo viene trattata una descrizione sull'origine del magnetismo, con quali grandezze esso è descritto e si specifica la suddivisione dei materiali in funzione delle proprietà magnetiche che presentano.

1.1 Dalle grandezze elettriche a quelle magnetiche

È noto dall'elettrostatica, che è possibile individuare una singola carica elettrica q, che immersa in un campo elettrico **E** risente di una forza che può essere attrattiva se di segno opposto alla carica generante il campo, repulsiva se concorde ad essa. Inoltre il campo elettrico può generare in un materiale la separazione delle cariche positive e negative, creando dei momenti di dipolo elettrico \mathbf{p}_{e} . \mathbf{p}_{e} è una grandezza vettoriale che coinvolge due cariche opposte di segno +q e -q ed è pari al modulo q per il vettore distanza d, orientato dalla carica negativa a quella positiva:

$$\boldsymbol{p}_{\boldsymbol{e}} = q\boldsymbol{d} \quad (\boldsymbol{C} \cdot \boldsymbol{m}) \tag{1.1}$$

Un momento di dipolo elettrico disposto in un campo elettrico tende a ruotare in modo da disporsi concordemente ad esso come mostrato in Figura 1.1



Figura 1.1 Momento di dipolo in un campo elettrico

La densità di momento di dipolo macroscopica, o vettore di polarizzazione elettrica è data da:

$$\boldsymbol{P} = n\boldsymbol{p}_{\boldsymbol{e}} \quad (C/m^2) \tag{1.2}$$

dove $n = \frac{N}{V}$ è il numero di particelle per unità di volume, Inoltre **P** è legato ad **E** dalla suscettività elettrica χ_e che rappresenta quindi la propensione di un materiale a essere polarizzato cioè a presentare una separazione di cariche al suo interno. I materiali con un valore di χ_e elevato vengono detti dielettrici.

$$\boldsymbol{P} = \chi_e \mathbf{E} \tag{1.3}$$

Infine per un dielettrico è possibile definire un campo di induzione elettrica \mathbf{D} che descrive il valore del campo di un materiale polarizzato da un campo elettrico esterno.

$$\boldsymbol{D} = \epsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} = \boldsymbol{E}(\epsilon_0 + \chi_e) = \epsilon_0 \epsilon_r \boldsymbol{E} = \epsilon \boldsymbol{E}$$
(1.4)

 ϵ_0 e ϵ_r sono la permettività dielettrica del vuoto e del mezzo del materiale. La prima costante vale 8,854 × 10⁻¹² (F/m), la seconda assume valori elevati nei dielettrici e bassi nei conduttori. Il loro prodotto, ϵ è la permettività del materiale e indica la propensione di un materiale a contrastare il campo elettrico al suo interno.

A differenza dei fenomeni elettrici, quelli magnetici sono di natura bipolare. Tutti i materiali che possiedono proprietà magnetiche sono caratterizzati dall'avere un dipolo, cioè un polo detto nord e l'altro sud come indicato in Figura 1.2.



Figura 1.2 Dipolo magnetico con evidenziate le linee di campo

Inoltre si definisce momento di dipolo magnetico il prodotto tra la corrente I che scorre in una spira piana e la superficie A racchiusa dalla spira. (Si rimanda all'appendice A per una dimostrazione di questa formula).

$$\mathbf{p}_{m} = IA \tag{1.5}$$

Dunque anche il momento di dipolo magnetico è un vettore e esso è uscente lungo l'asse di simmetria della spira. Più comunemente si usa indicare il momento di dipolo magnetico con la lettera greca μ_m (da non confondersi con la permeabilità magnetica), come si osserva in Figura 1.3.



Figura 1.3 Momento di dipolo magnetico prodotto da una spira percorsa da corrente

Un momento di dipolo inserito in un campo magnetico risente di una forza che lo induce a ruotare fino a renderlo solidale al campo. In Figura 1.4, τ rappresenta la coppia di dipolo ed è uscente dal foglio.



Figura 1.4 Rappresentazione schematica della coppia di forze agenti su un momento di dipolo

1.1.1 Il campo magnetico H

Come si nota dalla definizione di momento di dipolo, il magnetismo è legato alla presenza di cariche in movimento, o correnti. Una prima grandezza che è opportuno introdurre, analoga a quella di campo elettrico, è il *vettore campo magnetico* **H**, esso si misura in (A/m). La relazione tra **H** e la corrente che scorre in un conduttore I è data dalla legge di Ampere-Laplace, secondo il quale l'integrale lungo la curva chiusa γ del campo magnetico è pari alla sommatoria delle correnti concatenate a γ stessa.

$$\oint H \cdot dl = \sum_i I_i \tag{1.6}$$

Risulta particolarmente utile applicare questa formula nel caso in cui il campo magnetico assume valori constanti lungo una curva opportuna. Per un filo rettilineo infinito percorso da corrente, come in Figura 1.5, l'intensità del campo magnetico decresce linearmente con la distanza da esso ed è sufficiente prendere una circonferenza di raggio R per calcolare l'intensità di **H**.

$$H = \frac{I}{2\pi R} \tag{1.7}$$



Figura 1.5 Campo magnetico prodotto da un filo percorso da corrente

È interessante anche il caso in cui il filo è avvolto a formare un'asola. In questo caso il teorema di Ampere è di difficile applicazione, tuttavia si nota che le linee del campo magnetico generato assumono la conformazione toroidale data dalle Figura 1.6 esse risultano quindi uscenti da una direzione del filo e rientranti nell'altro. Questa morfologia è analoga a quella assunta da un magnete, in cui per convenzione si indica il polo nord come quello da cui fuoriescono le linee di campo e quello sud quello in cui entrano.



Figura 1.6 Conformazione assunta dalle linee di campo magnetico in un filo percorso da corrente e avvolto ad asola a sinistra. Analogo campo di un magnete a destra.

Qualora il filo percorso da corrente venga avvolto con N spire, si ricava un solenoide (Figura 1.7). Se N è sufficientemente grande, il campo **H** che si genera è nuovamente costante e concorde all'asse del solenoide all'interno mentre è nullo all'esterno. Applicando ancora la legge di Ampere otteniamo:

$$H_{int} = \frac{NI}{l} ; H_{ext} = 0 \tag{1.8}$$



Figura 1.7 Il campo magnetico prodotto da un solenoide

1.1.2 Il vettore di magnetizzazione M e l'origine del magnetismo nei materiali

Anche all'interno dei materiali sono presenti microscopiche correnti in grado di generare e essere influenzate da campi magnetici: esse, come si approfondisce in seguito, sono date dal

momento di dipolo nato dalla rotazione degli elettroni intorno al loro nucleo, dalla precessione dell'orbita stessa e dal momento angolare di spin intrinseco degli elettroni, rappresentate in Figura 1.8.



Figura 1.8 Il momento di dipolo magnetico prodotto dall'orbita di un elettrone e dal suo spin

Nel caso in cui venga applicato un campo magnetico esterno **H**, esso induce i momenti di dipolo microscopici μ_m ad orientarsi concordemente alle sue linee di campo. Date dunque $n = \frac{N}{V}$, particelle per unità di volume, si può definire, in analogia con il caso elettrico, un vettore densità di dipoli magnetici macroscopica, o vettore di magnetizzazione, pari a: $M = n\mu_m$ (1.9)

Inoltre M risulta proporzionale al campo magnetico attraverso la suscettività magnetica χ_m . Questa è tanto maggiore quanto più è elevata la tendenza a magnetizzarsi del materiale.

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{\chi}_m \boldsymbol{H} \tag{1.10}$$

 μ_m può essere stimato per un atomo di idrogeno usando il modello di Bohr, scrivendo la frequenza angolare di rotazione dell'elettrone intorno al nucleo come $\omega = \frac{v}{r}$ e sapendo che la velocità dell'elettrone avente un'energia E è data da $v = \sqrt{\frac{2E}{m^*}}$. Conoscendo il valore dell'energia elettronica, del raggio dell'orbita e della massa dell'elettrone nel materiale m^* si ricava:

$$\boldsymbol{\mu}_{m} = IA \approx \frac{\omega}{2\pi} e \pi r^{2} = \frac{er}{2} \sqrt{\frac{E}{2m}} = 9,27 \times 10^{-24} Am^{2}$$
(1.11)

Ora si consideri un materiale magnetico composto da circa $n \approx 10^{29}$ atomi/m³ di questo tipo. Qualora il momento di dipolo magnetico di ogni atomo sia orientato in modo concorde, la magnetizzazione del materiale **M**, prende il nome di magnetizzazione di saturazione M_s e risulta pari a:

$$\boldsymbol{M}_{\boldsymbol{s}} = n\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{m}} \approx 10^6 \, \frac{A}{m} \tag{1.12}$$

1.1.3 Il campo magnetico B

La terza grandezza legata al campo magnetico, è il *vettore di induzione magnetica* **B**. Esso si misura in Tesla (T) e nel vuoto è proporzionale ad **H** attraverso la costante di permeabilità del vuoto μ_0 ; ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m).

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} \ \left(\frac{H}{m^2 A}\right) \ \mathbf{o} \ (T) \tag{1.13}$$

L'induzione magnetica viene anche indicata come vettore *densità di flusso magnetico* e può essere individuata come il numero di linee di campo che attraversano una superficie di valore unitario. In questo caso conviene misurarla in (Weber/m²)

$$\boldsymbol{B} = \frac{\Phi}{\boldsymbol{S}} \quad (\frac{Wb}{m^2}) \tag{1.14}$$

Se si misura **B** all'interno di un materiale, immerso in un campo **H** esterno, risulta che il suo valore è influenzato dalla sua magnetizzazione M:

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 (\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M}) \tag{1.15}$$

In analogia con il caso elettrico e sapendo che $M = \chi_m H$ si può riscrivere l'equazione come:

$$B = \mu_0 H (1 + \chi_m) = \mu_0 \mu_r H = \mu H$$
(1.16)

dove μ rappresenta la permeabilità magnetica assoluta del mezzo mentre μ_r quella relativa. Tanto più un materiale è facilmente attraversabile dalle linee di campo, tanto maggiore è la sua permeabilità magnetica relativa (per l'acciaio $\mu_r = 100 - 1000$, per l'aria $\mu_r = 1$). Osservando la curva di prima magnetizzazione di un materiale ferromagnetico (per dettagli sui tipi di magnetismo vedere la sezione 1.2), in Figura 1.9, μ può essere rappresentata graficamente come il coefficiente angolare della retta avente origine nel sistema di assi cartesiani B-H e passante per il punto di punto di cui si vuole conoscere la permeabilità assoluta. Essa risulta costante per materiali isotropi diamagnetici e paramagnetici mentre cambia in valore per i ferromagnetici. In quest'ultimo caso, per caratterizzare un materiale vengono in genere forniti il valore μ_i , permeabilità magnetica iniziale e μ_{max} , permeabilità magnetica massima, in corrispondenza del ginocchio della curva B-H.



Figura 1.9 Curva di prima magnetizzazione di un materiale ferromagnetico.

In un cilindro fatto da un materiale paramagnetico o ferromagnetico, rappresentato schematicamente in Figura 1.10, si nota che all'interno dell'oggetto, \mathbf{H} , essendo diretto sempre dal polo nord verso quello sud, ha verso opposto alla magnetizzazione \mathbf{M} . Quest'ultima ha però un'intensità maggiore per cui \mathbf{B} è diretto come in figura. All'esterno del materiale magnetico invece \mathbf{M} è nullo e \mathbf{B} è diretto come \mathbf{H} .



Figura 1.10 Linee di campo H, B e M all'interno di un materiale magnetico. Il campo M determina il verso dell'induzione B all'interno del materiale.

Nel caso precedente di un materiale fatto da atomi di idrogeno con una magnetizzazione di saturazione dato dalla (1.12) otteniamo: $B_s = \mu_0 M_s \approx 1T$

Per confronto i valori di induzione di saturazione per materiali magnetici come Fe, e Ni vale rispettivamente: 2,2; 1,7; 0,6 T.

1.2 Tipi di magnetismo

Come è noto il comportamento di tutti i materiali è suddivisibile, dal punto di vista della loro risposta magnetica, in tre categorie: materiali diamagnetici, paramagnetici e ferromagnetici.

I materiali diamagnetici rappresentano la categoria più ampia, perché tutti i materiali presentano una caratteristica diamagnetica. Alcuni di essi, a seconda che gli atomi di cui sono composti presentino o meno un momento di dipolo magnetico non nullo, assumono il comportamento paramagnetico ed infine, qualora siano presenti fenomeni di interazione molto forti tra i momenti di dipolo si parla di materiali ferromagnetici.

1.2.1 Diamagnetismo

Usando la fisica Newtoniana è possibile descrivere il comportamento diamagnetico di un materiale, attraverso la precessione del momento angolare L generato da un elettrone orbitante intorno al suo nucleo inserito in un campo magnetico. Posto che l'orbita elettronica avvenga nel piano x-z come in Figura 1.11 e che l'induzione magnetica B (a seguito di un campo H) sia diretta lungo l'asse z, l'elettrone risente di una forza data dalla legge di Lorentz:

$$F = -ev \times \boldsymbol{B} \tag{1.17}$$

La forza generata porta il momento angolare a precedere intorno all'asse z di una quantità pari a $\Delta L = I \cdot \omega_l$ dove ω_l è chiamata frequenza di Larmor ed è sempre parallela a **B**, mentre I è il momento di inerzia ed ha una grandezza approssimabile ad mr^2 .



Figura 1.11 Precessione dell'orbita elettronica dovuta al campo magnetico

Poiché in un elettrone il momento di dipolo magnetico μ_m è concorde in direzione ed opposto in verso al momento angolare L (rispettivamente $L = mv \times r$ e $\mu_m = I \times A$), come in Figura 1.12, risulta che anche il momento di dipolo subisce una precessione in verso opposto a L.



Figura 1.12 Direzione del momento angolare L e del momento di dipolo magnetico μ_m per un elettrone

È possibile calcolare che

$$d\mu_m = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle \mathbf{B}}{6m} \tag{1.18}$$

Dove $\langle r^2 \rangle$ è il valore medio dell'area dell'orbita diviso per π e m è la massa dell'elettrone. Prendendo un numero N_{ν} di atomi per unità di volume si può allora calcolare attraverso la magnetizzazione $M = \mu_m N_{\nu}$ il nuovo valore della suscettività magnetica.

$$\chi_m = -\frac{N_v e^2 \mu_0 \sum \langle r^2 \rangle}{6m} \tag{1.19}$$

Come si nota questo valore è negativo, dunque secondo la (1.10) il verso della magnetizzazione si oppone a quello del campo magnetico.

Occorre precisare inoltre che nel trovare il valore di suscettività si è considerato un atomo ad un solo elettrone, né si è tenuto conto di alcuna interazione tra i diversi atomi nel materiale. Infine in questo calcolo sembra che **B** crei un nuovo momento angolare dato dalla rotazione dell'orbita intorno all'asse z. Questo porta ad una contraddizione perché è noto che il momento angolare totale di un sistema dinamico è una costante.

Nonostante i limiti di questo approccio i valori sperimentali sono in genere rispettati con buona approssimazione.

Generalizzando quanto trovato si può dire che, le sostanze diamagnetiche sono quelle che hanno gli orbitali esterni riempiti o semi riempiti e di conseguenza la sommatoria dei momenti di dipolo (orbitali e di spin in realtà) produce un momento magnetico netto nullo (per via delle regole di Hund e Pauli sul riempimento degli orbitali elettronici). Esse hanno tuttavia lo stesso una risposta magnetica, seppur debole, data dalla nascita di un momento angolare che si oppone alla magnetizzazione del materiale e questa risposta è presente in tutti i materiali. L'applicazione di un campo magnetico **H** produce una magnetizzazione diretta in senso opposto a **B** all'interno del materiale. L'effetto è però minimo dato che $\chi_m \sim -10^{-6}$ per la maggior parte delle sostanze. Esempi di sostanze diamagnetiche sono gas biatomici come N_2 , O_2 , O_2 , gas rari come He, Ar e solidi ionici come NaCl.

1.2.2 Paramagnetismo

I primi a studiare il paramagnetismo furono Pierre Curie prima e Langevin e Weiss dopo, agli inizi del 1900. I loro risultati rivelarono che la suscettibilità magnetica massica χ_m di un materiale, è indipendente dalla temperatura per i materiali diamagnetici, mentre nel caso di altri, detti paramagnetici, varia in modo inversamente proporzionale ad essa secondo la formula:

$$\chi_m = \frac{C}{(T-\theta)} \tag{1.20}$$

In questa equazione C è una costante, detta di Curie, T è la temperatura assoluta in Kelvin e θ anch'essa una costante avente le dimensioni della temperatura.

Langevin descrisse un paramagnete come un materiale formato da molecole e atomi aventi un momento di dipolo magnetico μ_m non nullo, dato dai momenti orbitali e di spin degli elettroni. In assenza di un campo applicato, i dipoli sono disposti casualmente nello spazio e la magnetizzazione **M** del materiale è nulla. In presenza di un campo magnetico si genera invece un equilibrio tra il momento meccanico che tende ad allineare i dipoli nella stessa direzione e l'agitazione termica degli atomi, che tende a mantenerli orientati casualmente. Nella sua trattazione Langevin trovò che il rapporto tra la magnetizzazione del materiale nelle condizioni di temperatura T in presenza di un campo **H** e la sua magnetizzazione di saturazione, $M(T, H)/M_s$, può essere calcolato attraverso la (1.21):

$$\frac{M}{M_s} = \coth(a) - \frac{1}{a} = L(a) \tag{1.21}$$

Dove $a = \frac{\mu_m H}{KT}$. Si rimanda all'appendice B per i passaggi algebrici per ottenere la formula. L(a) è detta funzione di Langevin e il suo valore tende ad 1 per valori infiniti e a $\frac{a}{3}$ per $a \le 1$.

Questo risultato ci dice dunque che:

- 1. Per valori sufficientemente grandi di a il materiale raggiunge la saturazione. Questo è ragionevole visto che equivale a chiedere che il campo **H** e la permeabilità del materiale siano elevati mentre la temperatura sia bassa.
- 2. Per valori piccoli di *a* la magnetizzazione varia linearmente con il campo **H** come si riscontra nella maggior parte dei paramagneti (infatti in questi materiali a temperatura ambiente $a \ll 1$). Per cui si può calcolare che:

$$M = \frac{n\mu_m a}{3} = \frac{n\mu_m^2 H}{3KT} \tag{1.22}$$

3. L'equazione di Curie-Weiss risulta dimostrata nel caso in cui $\theta = 0$, ($\theta \approx 0$ solo in alcuni materiali in cui le interazioni tra i momenti di dipolo sono trascurabili e che vengono detti "di Curie") infatti ricordando che μ_m è il momento magnetico netto per atomo:

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \frac{n\mu_m^2}{3KT} = \frac{C}{T}$$
(1.23)

Weiss si rese presto conto che il comportamento magnetico di molti materiali era scarsamente approssimato da questa formula. Per questi egli suppose che i legami tra i momenti di dipolo atomico non potessero essere trascurati.

Egli introdusse allora un nuovo campo magnetico H_m , che chiamò molecolare (non era ancora stata dimostrata l'esistenza dell'atomo) e che secondo lui agiva all'interno di un paramagnete in modo tale da rafforzare o indebolire l'allineamento dei momenti di dipolo. Il campo molecolare è inoltre tanto più forte quanti più dipoli sono già allineati tra di loro, ed è dunque proporzionale alla magnetizzazione attraverso una costante γ . Il valore di γ dipende a sua volta dalla forza di interazione atomica dei dipoli (γ risulta diversa per atomi diversi).

$$H_m = \gamma M \tag{1.24}$$

All'interno di un materiale immerso in un campo esterno **H**, agisce allora un campo totale dato da dalla somma dei due esistenti:

$$H_t = H + H_m \tag{1.25}$$

Tenendo conto di questo fatto Weiss riformulò l'equazione (1.23) trasformandola nella (1.20). Nei suoi calcoli la costante θ di temperatura che inserì è legata alla costante di Curie *C* e a quella γ .

$$\theta = C\gamma \tag{1.26}$$

Molti paramagneti obbediscono alla (1.20) con dei valori di θ piccoli e positivi, ma anche valori negativi sono registrati sperimentalmente. Un valore positivo indica una cooperazione positiva del campo molecolare, che si aggiunge a quello esterno nell'allineare i dipoli nella direzione del campo magnetico. In Figura 1.13 si riporta l'andamento della suscettibilità secondo le interpretazioni di Curie e di Curie-Weiss per i materiali paramagnetici e diamagnetici al variare della temperatura.



Figura 1.13 Andamento della suscettività magnetica in funzione della temperatura per diamagneti e paramegneti secondo la legge di Curie e quella di Curie-Weiss.

La descrizione dei fenomeni magnetici fin qui riportata è stata ulteriormente raffinata dall'avvento della meccanica quantistica nel '900. Il suo postulato cardine ovvero, che l'energia interna di un sistema è una variabile discreta, porta all'immediata conclusione che i possibili orientamenti assunti dai momenti di dipolo atomico nel volume di materiale, non possono che essere un numero finito. Il prodotto scalare $-\mu Hcos\theta$ vale quindi solo per determinati angoli $\theta_1, \theta_2, ...,$ mentre non sono consentiti valori intermedi.

Inoltre secondo la meccanica quantistica è possibile distinguere il momento angolare orbitale degli elettroni, che assume valori dell'ordine di $\frac{lh}{2\pi}$, dal momento angolare intrinseco o di spin, che varia secondo $\frac{sh}{2\pi}$, dove *l* e *s* sono i numeri quantici orbitali e di spin.

A questo segue che, tenendo conto di tutte le orbite elettroniche, alla risultante dei momenti orbitali L è assegnabile un momento di dipolo orbitale atomico μ_l mentre alla risultante dei momenti di spin S un momento di dipolo atomico di spin μ_s e infine che il momento di dipolo magnetico totale, o effettivo, μ_{eff} di un atomo dipende dalla risultante delle due grandezze L ed S. Questo momento angolare totale viene indicato con la lettera J.

Utilizzando la meccanica quantistica, si trova che il rapporto $M(T, H)/M_s$ pur assumendo una conformazione più complessa, rimane legato alla sua formulazione classica.

$$\frac{M}{M_s} = \frac{2J+1}{2J} \quad \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\right)a' - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a'}{2J}\right)$$
(1.27)

Si rimanda all'appendice C per avere più dettagli su questa formula.

Le sostanze che presentano un comportamento più chiaramente paramagnetico sono quelle aventi uno o più livelli elettronici interni incompleti. Si possono distinguere tre casi:

- 1. *Ioni dei metalli di transizione*: essi esibiscono un magnetismo dovuto quasi solamente ai momenti di spin, essendo i momenti orbitali fortemente accoppiati con il potenziale di reticolo cristallino. Seguono inoltre piuttosto fedelmente la legge di Curie-Weiss come hanno riportato esperimenti condotti sul $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.
- 2. Sali ed ossidi delle terre rare
- 3. *Terre rare*: seguono la legge di Curie-Weiss con valori di θ elevati, quindi con un campo di interazione molecolare molto forte

Per quanto riguarda i metalli, essi hanno un comportamento più complesso. Fe, Co e Ni sono ferromagnetici al di sotto della temperatura di Curie, Cr e Mn sono antiferromagnetici e i rimanenti sono para o diamagnetici. A proposito di questi elementi, si è notato che il loro comportamento magnetico è influenzato da tre effetti sovrapposti:

- 1. Diamagnetismo degli elettroni di valenza
- 2. Diamagnetismo degli elettroni di conduzione, dovuto alla deviazione che le orbite subiscono in presenza di un campo magnetico
- Paramagnetismo degli elettroni di valenza. Dovuto allo spin degli elettroni, esso è tuttavia alquanto debole poiché questi elettroni sono posti in livelli energetici difficilmente influenzabili dal campo magnetico. In pratica in presenza del campo essi si orientano solo leggermente nella sua direzione.

1.2.3 Ferromagnetismo

La teoria sul ferromagnetismo è una conseguenza di quella precedentemente espressa sul paramagnetismo. Come già accennato in precedenza infatti, i ferromagneti sono, come i paramagneti, materiali composti da atomi in cui la risultante dei momenti magnetici elettronici μ_{eff} è diversa da zero, inoltre i momenti magnetici atomici non assumono orientamenti tali da annullarsi tra di loro. A differenza dei paramagneti essi presentano però valori di suscettibilità estremamente elevati per bassi valori di campo H e possono essere portati facilmente a saturazione.

Al di sopra della temperatura di Curie T_c , i ferromagneti diventano paramagneti e seguono la legge di Weiss con un valore di ϑ pari circa a T_c . In questo caso ϑ è un valore largamente positivo e lo è anche dunque la costante di interazione molecolare γ . Questo fatto ha portato Weiss a postulare che in un ferromagnete esista un campo di interazione molecolare H_m sia al di sopra che al di sotto di T_c e che esso sia così elevato da mantenere il materiale in uno stato di saturazione. Inoltre un ferromagnete smagnetizzato è diviso in un numero di piccole regioni che egli chiamò domini. Ognuno di essi è spontaneamente magnetizzato al valore di saturazione M_s ma la direzione dei domini è tale per cui il materiale ha una magnetizzazione netta nulla. Questa condizione è raffigurata in Figura 1.14.



Figura 1.14 Domini di Weiss all'interno di un materiale ferromagnetico.

Il valore di T_c è quello per cui un ferromagnete passa da uno stato in cui tutti i momenti di dipolo sono concordi e orientati a formare un unico macro-dominio ad uno in cui essi si orientano in direzioni antagoniste, fino ad annullare il vettore di magnetizzazione M macroscopico.

La temperatura di Curie può essere calcolata usando ancora una volta la legge di Langevin. In questo caso indichiamo però con M_0 la saturazione macroscopica del materiale, per distinguerla da M_s che è invece la magnetizzazione di saturazione di un singolo dominio.

$$\frac{M}{M_0} = \coth(a) - \frac{1}{a} \tag{1.28}$$

Quando il campo esterno applicato è nullo risulta che:

$$a = \frac{\mu_m H_m}{KT} = \frac{\mu_m \gamma M}{KT} \frac{M_0}{M_0}$$
(1.29)

$$\frac{M}{M_0} = \left(\frac{KT}{\mu_m \gamma M_0}\right) a \tag{1.30}$$

Quindi $\frac{M}{M_0}$ varia linearmente con *a* e la pendenza della retta è proporzionale alla temperatura. Nella Figura 1.15 si riporta attraverso la curva 1 l'andamento della funzione di Langevin, L(a). La curva 2 rappresenta l'equazione (1.30) per una temperatura T_2 . Le curve 1 e 2 si intersecano in un punto *P* che rappresenta la magnetizzazione spontanea raggiunta a quella temperatura, indicabile anche come frazione $\frac{M_s}{M_0}$ della saturazione macroscopica M_0 . Incrementando la temperatura la curva 2 ruota in senso antiorario, fino a coincidere con quella 3 per la temperatura T_3 , dove la magnetizzazione spontanea è nulla. Risulta quindi che $T_3 = T_c$. Per $T = T_4$ il materiale non presenta magnetizzazione spontanea e si comporta quindi come un paramagnete.



Figura 1.15 Andamento di L(a) e della (2.29), per tre diverse temperature, al crescere di a.

Sapendo che in un intorno dell'origine la pendenza della funzione di Langevin vale $\frac{1}{3}$ si può ancora calcolare:

$$T_C = \frac{\mu_m \gamma M}{3K} \tag{1.31}$$

Si è detto dunque che per i ferromagneti, il campo molecolare H_m , tale per cui $H_t = H + H_m$, assume un valore più elevato che negli altri materiali. L'origine di tale campo è dovuta, secondo la meccanica quantistica, ad una forza di scambio che sorge tra i momenti di spin in atomi adiacenti.

Questa teoria è stata per la prima volta usata per spiegare le energie che sorgono nella formazione dei legami molecolari. Nel caso della molecola di idrogeno l'energia di legame è infatti la risultante di tre diversi fattori: dell'attrazione tra gli elettroni e i nuclei, della repulsione tra i due elettroni e i due nuclei tra di loro e dell'orientamento degli spin elettronici. Quest'ultima forza risulta per l'idrogeno negativa per spin paralleli e positiva per spin antiparalleli e nasce dal principio di esclusione di Pauli, secondo cui due elettroni possono avere la stessa energia solo se posseggono spin opposti.

L'energia di scambio è pari a:

$$E_{ex} = -2J_{ex}s_i s_j cos\varphi \tag{1.32}$$

Dove s_i, s_j sono in numeri di spin degli atomi i e j, $cos\varphi$ è l'angolo tra i momenti di spin e J_{ex} è detto integrale di scambio. Se J_{ex} è positivo, E_{ex} ha un minimo per spin paralleli $(cos\varphi = 1)$ mentre se è negativo (come per l'idrogeno molecolare) ha un minimo per spin antiparalleli $(cos\varphi = -1)$.

Si è dimostrato che il ferromagnetismo nasce dall'allineamento degli spin atomici; occorre quindi che l'integrale di scambio assuma un'energia positiva. Il campo molecolare postulato da Weiss nascerebbe secondo questa teoria proprio dalle forze di scambio che forzerebbero gli spin a rimanere paralleli; questa forza è interamente di natura quantistica e non corrisponde ad un campo magnetico reale, tuttavia è stata assimilata a tale perché si comporta in modo analogo.

Data la complessità del problema non è possibile calcolare l'entità di J_{ex} per un solido, tuttavia l'aver compreso che esso è responsabile del comportamento ferromagnetico ha permesso di raggiungere conclusioni di grande valore. Un esempio è la curva di Bethe-Slater, mostrata sotto nella Figura 1.16, dove si è postulato come varia l'integrale di scambio al variare del rapporto tra il raggio atomico r_a e quello del livello elettronico r_{3d} .



Figura 1.16 La curva di Bethe-Slater

Gli atomi che occupano il livello r_{3d} giocano un ruolo particolarmente importante nei metalli di transizione. Essi si trovano lontani dai livelli interni s e p e sono schermati dagli elettroni del gruppo 4s che si estendono più in lontananza dal nucleo.

Se due atomi di questo tipo vengono avvicinati, il rapporto r_a/r_{3d} diminuisce, mantenendo costante il raggio r_{3d} . Per alti valori del rapporto l'integrale di scambio è positivo; man mano che gli atomi si avvicinano, gli elettroni r_{3d} esercitano un'energia di scambio che cresce prima di decrescere e annullarsi. Procedendo ulteriormente si arriva ad un caso, come per Mn, in cui gli elettroni r_{3d} si trovano ad occupare posizioni alla stessa energia e per il principio di esclusione di Pauli assumono spin antiparalleli. L'integrale di scambio diventa così negativo e il campo molecolare assume valori trascurabili. Le sostanze con questa conformazione elettronica prendono il nome di antiferromagnetiche.

L'analisi di Bethe [3] e Slater permette di spiegare il comportamento magnetico di molti elementi e composti. Per esempio è possibile creare delle leghe ferromagnetiche da elementi che non lo sono, come nel caso di Cu_2MnSn o Cu_2MnAl . In questo caso gli atomi di Mn sono mantenuti ad una distanza maggiore e la lega è ferromagnetica.

1.3 Materiali magnetici

1.3.1 Cicli di isteresi

Dopo aver chiarito l'origine del ferromagnetismo, è possibile ora individuare come si comporta un ferromagnete quando viene magnetizzato.

Si consideri dunque un tale materiale, come quello in Figura 1.17 *a*, nello stato smagnetizzato, per cui M = 0, B = 0. L'applicazione di un debole campo magnetico produce il movimento delle pareti dei domini in modo tale da espandere quelli aventi una componente più elevata di M nella stessa direzione di H. L'iniziale induzione B che viene prodotta è funzione come già detto nel paragrafo 1.1.3, della permeabilità iniziale $\mu_i = (\frac{B}{H})_{H\approx0}$ e cresce rapidamente fino a raggiungere il valore massimo μ_{max} . In corrispondenza di questo punto la pendenza della curva di Figura 1.9 torna a decrescere.

Il caso *b* in figura coincide con questa situazione, in cui all'interno dei domini di Weiss rimangono ancora delle zone ad alta energia potenziale, dove i vettori di magnetizzazione sono orientati diversamente rispetto ad **H**.

In queste aree il materiale possiede una preferenza ad essere magnetizzato in una precisa direzione e occorre pertanto molta energia per indurre la rotazione verso un orientamento 'sfavorito'. Tra le cause di questo comportamento vi sono il fattore di forma del materiale, l'anisotropia magneto-cristallina del reticolo (approfondita nel paragrafo sui magneti permanenti) e la presenza di stress residui.

Una volta che i domini sono tutti orientati in direzione concorde, come nel caso c, essi ruotando si dispongono concordemente al campo **H**, portando il materiale a saturazione (caso d).



Figura 1.17 Magnetizzazione di un ferromagnete. In un primo stadio i domini concordi al campo magnetico esterno crescono a spese di quelli discordi. In un secondo momento si ha la rotazione del vettore di magnetizzazione.

Se invece in un magnete che ha raggiunto la saturazione si rimuove il campo magnetico esterno, il vettore di magnetizzazione nel materiale ruota nuovamente verso il suo asse preferenziale e si rigenerano i diversi domini di Weiss, generalmente senza perdite di energia.

Successivamente i confini dei domini traslano, tentando di ritornare nelle posizioni iniziali. Poiché in questo scorrimento si consuma dell'energia sotto forma di calore (fenomeno dovuto alla presenza imperfezioni nel reticolo cristallino che ostacolano lo scorrimento degli atomi), il processo ciclico è irreversibile. Si giunge così ad una nuova condizione di equilibrio in cui il materiale presenta ancora un campo di induzione residua B_r .

Per ristabilire la conformazione atomica iniziale occorre applicare un campo magnetico in direzione opposta, -H, e il valore per cui questo è possibile è chiamato campo coercitivo o H_c . Si noti che in questa situazione il ferromagnete è ancora magnetizzato in quanto $B = \mu_0(H + M)$, dove in questo caso $H = -H_c = +M$ uguale in modulo ma diretto in verso opposto. Per smagnetizzare un ferromagnete occorre raggiungere un valore di campo più grande pari a $-H_{cj}$ e per questo valore si avrà un'induzione negativa pari a $B = -\mu_0 H_{cj}$. Quanto descritto fin ora si ripete per una magnetizzazione negativa del materiale ed è

possibile perciò individuare un valore di induzione residua negativo $-B_r$ e un campo coercitivo positivo $+H_c$. Si ottiene così un ciclo di isteresi simmetrico rispetto all'asse x = 0 che disegnato su un piano cartesiano individua quattro diversi quadranti come rappresentato in Figura 1.18.



Figura 1.18 Ciclo di isteresi per un ferromagnete

Occorre ancora aggiungere che è possibile individuare un numero infinito di cicli di isteresi contenuti all'interno di quello appena descritto, in cui il materiale arriva a saturazione. Ogni volta che si applica un campo magnetico massimo diverso si individuano infatti diversi valori di $Br \ e \ Hc$. Inoltre congiungendo le estremità di questi cicli si ottiene una curva congruente con quella di prima magnetizzazione. Infine prendendo un magnete e forzandolo a percorrere questi cicli in senso decrescente da quello di saturazione, per valori sempre più bassi di H, si otterrà un materiale smagnetizzato. Si veda la Figura 1.19.



Figura 1.19 Smagnetizzazione di un materiale magnetico ottenuto attraverso diversi cicli di isteresi con campo magnetico decrescente.

1.3.2 Materiali ferromagnetici dolci

È possibile distinguere i materiali magnetici tecnologici in magneti dolci o permanenti. I magneti dolci presentano un ciclo di isteresi avente un'area minore e vengono usati solitamente in applicazioni in corrente alternata, dove vengono magnetizzati e smagnetizzati periodicamente. L'area racchiusa dal ciclo di isteresi è proporzionale alla perdita di energia

magnetica per ogni ciclo percorso; questi materiali sono quindi ingegnerizzati per avere bassi valori di campo coercitivo H_{CB} e opportuni valori di induzione residua Br. Nel seguito si approfondiscono le caratteristiche di alcuni di essi. Si fa riferimento per questo paragrafo al lavoro di *Clegg et alii* [3].

In Figura 1.20 si mostrano invece schematicamente il ciclo di isteresi un magnete dolce e di uno permanente.



Figura 1.20 (a) Ciclo di isteresi di un magnete dolce e (b) Ciclo di isteresi di un magnete permanente.

Acciai elettrici ad alto contenuto di silicio:

Vengono usati solitamente in applicazioni operanti a corrente alternata a bassa frequenza (50-60 Hz).

Tra i possibili usi troviamo: nuclei di trasformatori, statori di motori elettrici, generatori elettrici e solenoidi. L'aggiunta di silicio varia da 0 a 3,25% in peso e ha lo scopo di incrementare la resistività del materiale e ridurre le perdite per correnti parassite.

Tuttavia un acciaio ad alto contenuto di silicio è più difficile da laminare in fogli sottili (anche quest'accortezza riduce le correnti parassite), inoltre al crescere del silicio riduce la magnetizzazione di saturazione e di conseguenza si richiede un nucleo più spesso di materiale per garantire lo stesso flusso magnetico. In questi acciai occorre pertanto trovare un compromesso tra resistività, lavorabilità e densità del flusso di saturazione.

Qualora sia valutato opportuno, è possibile orientare il grano cristallino del materiale in modo da indurre una direzione preferenziale di magnetizzazione. Questo effetto viene ottenuto di solito attraverso un processo di laminazione a caldo e permette di incrementare la permeabilità dell'acciaio nella direzione scelta.

Acciai a basso contenuto di carbonio:

Vengono usati in applicazioni con corrente diretta, dove è richiesto avere un'elevata permeabilità magnetica. Essi vengono prodotti con bassissime percentuali di C (fino a 0,005

%) e di contaminanti come lo zolfo (<0,01%) per operare in circuiti magnetici di relais (interruttori) elettromeccanici e in parti di circuiti magnetici per piccoli generatori.



Figura 1.21 Rappresentazione schematica di un interruttore magnetico a relais [3].

Ferriti dolci:

Presentano una struttura cristallina simile ad uno spinello, con una ridotta anisotropia magneto-cristallina. Questo si traduce in un H_{cj} molto basso, elevata permeabilità e basse perdite per correnti parassite anche a frequenze molto elevate (fino a 300 MHz a seconda della composizione). La composizione chimica può essere rappresentata dalla formula $MeFe_2O_4$ dove Me è una lega di MnZn o una di NiZn.

La lega di MnZn è dotata di una permeabilità maggiore e viene usata per induttori operanti a frequenze di 0.3-0,7 MHz, la lega di NiZn ha una permeabilità più bassa ma esibisce meno perdite ed è impiegata in applicazioni che lavorano a frequenze di decine di MHz.

Le ferriti dolci sono dei ceramici ferrimagnetici, infatti la presenza dell'ossigeno induce gli ioni metallici presenti in differenti punti del reticolo ad assumere spin opposti.

1.3.3 Materiali per magneti permanenti

I magneti permanenti vengono impiegati in applicazioni che richiedono la generazione di un'elevata induzione di magnetizzazione a parità di volume di materiale impiegato. Essi posseggono un ciclo di isteresi ampio, con elevati valori di induzione residua e campo coercitivo. Le proprietà di un magnete permanente sono rappresentate dalla curva di smagnetizzazione del ciclo di isteresi, nel secondo quadrante.

Supponiamo che un magnete permanente completamente saturato sia posto in un circuito magnetico chiuso, in assenza di forze elettromotrici esterne. Il punto di lavoro del materiale, ovvero, il campo di induzione magnetica generato nel circuito, è pari in questo caso a B_r .

Introducendo un traferro nel circuito magnetico, si genera un campo smagnetizzante -H. Il nuovo punto di lavoro del sistema è dato dalla intersezione della curva *B* con la retta: $J = B - \mu_0 H$ e si assesta in Figura 1.22 in P. Un ulteriore campo demagnetizzante porta poi il punto di lavoro a scendere ulteriormente in Q.

Unendo tutti i punti $(-H; B - \mu_0 H)$ si traccia la caratteristica di magnetizzazione del materiale, ovvero la curva J(H).

Per materiali con B_r molto più elevato di $\mu_0 H_{CB}$ come per le leghe AlNiCo, le due curve sono quasi identiche, mentre per le ferriti e le terre rare dove B_r e $\mu_0 H_{CB}$ hanno valori simili, le due curve differiscono di molto. Il punto H_{CI} , come già precedentemente riportato, è una misura della facilità di magnetizzare e smagnetizzare il materiale. Un valore elevato permette di avere un magnete difficilmente smagnetizzabile, tuttavia si richiede una grande energia per portare questo materiale a saturazione durante la magnetizzazione [2].



Figura 1.22 Caratteristica magnetica e punto di lavoro di un magnete permanente [2].

Il punto R riportato in figura, è invece quello raggiunto dal sistema quando da Q si rimuove il campo demagnetizzante $H_2 - H_1$. In questo caso si nota ancora una volta il comportamento isteretico di un materiale ferromagnetico, in quanto non si ritorna nel punto P.

Le proprietà di un magnete permanente vengono valutate in genere non solo attraverso il valore di B_r e di H_{CJ} , ma anche del prodotto di energia $(BH)_{max}$. Questo, come indicato in Figura 1.23, è rappresentato dai valori di B e H che costruiscono il rettangolo di maggior area inscrivibile tra la curva e gli assi cartesiani.



Figura 1.23 L'area del triangolo di area maggiore contenuto nella caratteristica B-H rappresenta il valore $(BH)_{max}$.

 $(BH)_{max}$ si misura in J/m^3 e può essere considerato un indicatore dell'energia potenziale assorbita da un magnete permanente in fase di magnetizzazione. Un valore elevato di $(BH)_{max}$ viene raggiunto solo dai materiali in cui il movimento dei domini magnetici è ridotto, in modo tale che essi si smagnetizzano solo per elevati campi coercitivi.

Questo risultato può essere raggiunto sia introducendo nel reticolo cristallino atomi di tipo diverso (impurità) sia, come già accennato, sottoponendo i materiali a trattamenti termici e meccanici che aumentino le tensioni elastiche interne e i difetti strutturali. I migliori materiali magnetici sono formati da grani di dimensioni sufficientemente piccole in modo da contenere un solo dominio magnetico.

Per la stessa ragione i materiali con un prodotto $(BH)_{max}$ più elevato sono quelli che posseggono una cella cristallina con uno o più assi preferenziali di magnetizzazione. L'anisotropia magneto-cristallina della cella impedisce infatti ai momenti di dipolo di ruotare facilmente in presenza di un campo smagnetizzante.

Come per i ferromagneti dolci si introducono ora i principali materiali ferromagnetici duri e si intraprende infine l'analisi della lega NdFeB.

Ferriti dure:

In questo caso si tratta di ossidi misti di ferro uniti a ossidi di bario o stronzio. Queste ferriti hanno una struttura cristallina esagonale e un'anisotropia magneto-cristallina marcata, per cui si generano valori di coercività elevati, fino a 150 - 300 kA/m.

La formula generale è $MO5,9(Fe_2O_3)$ dove M è il metallo. Avendo una caratteristica ceramica, questi magneti presentano un'elevata durezza e devono essere tagliati con utensili opportuni, come acciai rapidi rivestiti di carburi e nitruri. La loro applicazione principale è

nel settore dell'auto, in motori a corrente diretta, dove vengono inseriti nel rotore dopo essere stati lavorati fino ad assumere una forma ad arco ed essere stati magnetizzati radialmente [3]. Il punto di forza di questi magneti è il basso prezzo per unità di energia magnetica immagazzinata, l'alta coercività, l'elevata resistenza e la bassa densità.

Leghe Alnico:

Sono formate da soluzioni solide degli elementi Al-Ni-Co-Fe e sono caratterizzate da elevati valori di induzione residua e prodotto di energia $(BH)_{max}$, mentre presentano campi coercitivi più modesti delle ferriti (110 kA/m per le leghe più prestazionali). Sono inoltre i magneti permanenti più stabili in temperatura con una temperatura di Curie che raggiunge i 500 °C.

Una tipica composizione prevede circa il 23-25% di Co, 12-14% di Ni e circa l'8% di rame. Questi elementi vengono prima fusi insieme e poi raffreddati in presenza di un campo magnetico in un opportuno stampo riscaldato, posto su una piastra di acciaio freddo. Il trattamento permette di ottenere una struttura colonnare bifasica, mostrata in Figura 1.24, dove la fase magnetica è separata da una non magnetica.



Figura 1.24 Microstruttura di una lega Alnico, in cui si nota la morfologia colonnare bifasica del materiale [2].

In Figura 1.25 si mostrano le caratteristiche magnetiche di un una lega di Alnico e una ferrite dura. La curva tratteggiata è quella di magnetizzazione M (è la stessa a meno della costante μ_0 della curva J nella Figura 1.22), mentre quella continua indica l'induzione B.



Figura 1.25 Curve di demagnetizzazione di un Alnico 5 e una ferrite dura [2].

Leghe Sm-Co:

Un nuovo tipo di magneti permanenti ideato negli anni '60 prevede l'unione di un metallo di transizione con un elemento delle terre rare (e eventualmente altri elementi). Nella lega che ne deriva, scegliendo opportunamente i costituenti e le quantità, è possibile combinare il campo molecolare H_m , generato dalle interazioni di scambio negli elettroni di valenza degli orbitali 3d nel metallo di transizione, con l'elevata anisotropia magneto-cristallina dovuta alla conformazione degli elettroni 4f presenti nelle terre rare.

Il primo magnete prodotto a base di terre rare ha la formulazione $SmCo_5$ e ha registrato dei valori di campo coercitivo di oltre cinque volte più elevati rispetto alle ferriti dure.

Successivamente si è sviluppata la composizione Sm_2Co_{17} ottenendo, confrontandola con quella $SmCo_5$, un incremento delle proprietà in termini di rimanenza Br, e energia interna $(BH)_{max}$, maggiore stabilità in temperatura e minor costo dei materiali.

Queste due leghe sono state a loro le antecedenti di quelle in NdFeB, sviluppate soprattutto per rispondere all'esigenza di ottenere un prodotto egualmente prestante, o persino migliore, a costi più contenuti. Sm_2Co_{17} è però ancora utilizzato nelle applicazioni ad alte temperature, dove il NdFeB non può essere impiegato.

Le leghe in Sm-Co sono prodotte utilizzando la metallurgia delle polveri. In questo processo la materia prima, in forma di particelle di lega dimensioni micrometrica, è preparata riducendo chimicamente le polveri di ossido di samario insieme a quelle di Co. Successivamente il prodotto è pressato allineando le particelle in un campo magnetico e sinterizzato.

Leghe NdFeB:

La lega di base fu sviluppata nel 1982 in contemporanea dalla General Motors e dalla Sumimoto Special Metals con la composizione $Nd_{15}Fe_{77}B_8$.
Per via delle sue superiori caratteristiche magnetiche (B_r oltre 1,2 T e H_{CJ} oltre 1200 kA/m per i sinterizzati) e del minore costo rispetto alle leghe Sm-Co, i magneti di NdFeB sono diventati in breve tempo i più diffusi magneti permanenti a base di terre rare e hanno trovato ampio impiego negli altoparlanti, negli hard-disk, nei motori elettrici ad elevata induzione e nelle macchine per la risonanza magnetica.

I magneti in NdFeB possono essere fabbricati sia attraverso una lega isotropa che una anisotropa. In quest'ultimo caso, comune in genere ai sinterizzati, si sono legate le eccezionali proprietà raggiunte grazie alla formazione di una precisa microstruttura. Essa è per lo più costituita da grani della fase ferromagnetica ad alta energia $Nd_2Fe_{14}B$, circondati dalla fase paramagnetica ricca di Nd, mostrata in Figura 1.26. Quest'ultima fungerebbe da agente isolante, in grado di schermare le fasi ferromagnetiche tra di loro e impedire la nucleazione di domini orientati in direzione opposta.



Figura 1.26 La microstruttura di una lega di NdFeB sinterizzata. Sono evidenziate le fasi $Nd_2Fe_{14}B$ e quella ricca di Nd [1].

La lega ternaria $Nd_2Fe_{14}B$, presenta una cella cristallina alquanto complessa, mostrata in Figura 1.27. Qui è possibile individuare quattro unità di $Nd_2Fe_{14}B$ (68 atomi), per unità di cella e si nota che gli atomi di Nd e B, insieme a quattro atomi di Fe_c occupano i piani z =0 e $z = \frac{1}{2}$, mentre tra di essi è presente un numero elevato di atomi di ferro disposti a formare degli esagoni ripiegati su sé stessi.

Gli atomi di B si caratterizzano per una coordinazione facilmente individuabile; si trovano al centro di un prisma trigonale formato da sei atomi di ferro e collegato nel piano a tre atomi di Nd. Osservando la cella cristallina inoltre, questi prismi sembrano connettere i piani contenenti il Nd e il B con quelli contenenti gli esagoni di ferro.



Figura 1.27 A sinistra la rappresentazione della cella cristallina della fase $Nd_2Fe_{14}B$. A destra un particolare della coordinazione degli atomi attorno al B [4].

L'anisotropia della fase $Nd_2Fe_{14}B$ è legata agli elevati valori di induzione e campo coercitivo che si riesce ad ottenere con questi magneti e si traduce nella presenza nel materiale di un asse di magnetizzazione favorevole lungo l'asse c. Questa morfologia è stata spiegata per via delle interazioni di scambio degli elettroni negli orbitali 4f del Nd ($Nd = [Xe]4f^46s^2$), aventi per l'appunto una simmetria assiale, inoltre dalla figura si nota una sostanziale separazione tra gli atomi di ferro presenti nei piani e quelli disposti paralleli all'asse c. Per questa ragione *Herbst* et *alii* hanno suggerito che anche il sub-reticolo di questi atomi sia alla nascita del comportamento anisotropo [4].

Da quanto detto sin ora segue che, se opportunamente allineate, le unità elementari di $Nd_2Fe_{14}B$ possiedono un momento di dipolo magnetico μ_m molto elevato, mentre in assenza di un opportuno ordinamento risulta difficile indurre una magnetizzazione omogenea all'interno del materiale. L'allineamento è ottenuto, in fase di produzione, applicando un campo magnetico in grado di orientare le polveri durante la pressatura, prima di produrre il monolite sinterizzato.

È possibile ancora descrivere l'anisotropia della fase $Nd_2Fe_{14}B$ attraverso una superficie rappresentante l'energia assunta dal sistema in funzione dell'orientamento del vettore di magnetizzazione M [1].

In Figura 1.28 si mostra il risultato di questa analisi. In essa si nota che è presente un minimo nel solido, ovvero la condizione più stabile. Essa è quella per cui il vettore è diretto lungo l'asse c della cella. Questo significa che i momenti di dipolo degli atomi tenderanno a disporsi in modo che la loro risultante sia diretta concordemente a questa direzione. Tanto più è forte questa tendenza, e dunque tanto più è 'profondo' il minimo di una superficie, tanto più in quella struttura i momenti di dipolo tenderanno ad allinearsi lungo gli assi di minimo e la risposta magnetica del materiale sarà forte.

In termini quantitativi, la funzione densità di energia legata alla superficie, $u = \frac{U}{v}$, può essere approssimata usando la formula:

$$u = K_{u0} + K_{u1} \sin^2 \theta \tag{1.33}$$

 $K_{u0} e K_{u1}$ sono le due costanti di densità di energia. Per Co, si trova che $K_{u1} = 4,1 \times 10^5$ [J/m^3], mentre per la lega $Nd_2Fe_{14}B$, $K_{u1} = 4,9 \times 10^6$ [J/m^3] e per quella $SmCo_5$, $K_{u1} = 17 \times 10^6$ [J/m^3]. Questo dato ci fornisce un'idea della propensione dei magneti in terre rare a formare magneti dalle ottime caratteristiche. Il valore elevato della costante di energia nel $SmCo_5$, spiega inoltre gli elevati valori di campo coercitivo raggiungibili con questa lega.



Figura 1.28 Superficie rappresentante la densità di energia anisotropica per il $Nd_2Fe_{14}B$. Si nota il minimo in corrispondenza dell'asse c [1].

Si lascia al prossimo capitolo la trattazione dei processi produttivi e le caratteristiche dei magneti in NdFeB, assieme ad un'introduzione circa la problematica del riciclo delle terre rare e delle leghe di Nd in particolare.

A conclusione di questo paragrafo si riporta invece in Figura 1.29 un grafico in cui sono rappresentati in maniera schematica le caratteristiche magnetiche dei principali magneti in terre rare; questa volta la linea tratteggiata indica il campo **B** e quella continua **M**. In Tabella 1.1 sono invece confrontati i valori di induzione residua B_r , campo coercitivo H_{ci} e

prodotto $(BH)_{max}$ di tutti i magneti permanenti visti in questo capitolo, con in aggiunta un plastomagnete in NdFeB (vedere capitolo 2). I valori per i magneti in SmCo e NdFeB sono riferiti ai *data sheet* che le aziende produttrici forniscono online (sono quindi magneti leggermente diversi da quelli della Figura 1.28) [5] [6] [7].



Figura 1.29 Caratteristiche magnetiche di NdFeB, *SmCo*₅ e *Sm*₂*Co*₁₇ [2].

Tabella 1.1 Data sheet con le caratteristiche magnetiche di diversi magneti permanenti. SmCo₂₀ è nella composizione 1:5, mentre il 26L in quella 2:17 [5]. MQ1-10H è una lega isotropa di $Nd_2Fe_{14}B$ per plastomagneti [6], mentre la NMX-42BH è anisotropa per sinterizzati [7].

	Ferrite	Alnico	Sm	SmCo NdFeB		
Proprietà	CERAMIC 8	ALNICO 5	20	26L	MQ1-10H	N42-H
$B_r(T)$	0,4	1,25	0,9-0,94	1,02-1,05	0,64-0,7	1,28
Hcj (kA/m)	795	238,5	1.194-1830	636-955	875-995	1353
$(BH)max \left(\frac{kJ}{m^3}\right)$	30,248	43,78	150-167	191-207	72-80	318
T_{C} (°C)	450	890	727	825	360	310

2. Metodologie di produzione dei magneti in NdFeB

2.1 Produzione dei magneti per sinterizzazione

Si è già accennato sopra alla possibilità di produrre i magneti in NdFeB tramite sinterizzazione. In questo caso la procedura è quella tipica della metallurgia delle polveri. Si noti che questa via è stata scelta perché ottenere i magneti per via fusoria avrebbe un costo più elevato in quanto richiederebbe temperature più alte, inoltre non permetterebbe di produrre pezzi di piccole dimensioni dalla forma complessa. Infine sarebbe da verificare se le proprietà magnetiche dei pezzi prodotti per via fusoria sarebbero altrettanto elevate.

Gli step produttivi, sviluppati per la prima volta dalla Sumimoto Special Metals, sono indicati dal percorso blu in Figura 2.1.



Figura 2.1 In blu i diversi passaggi nella produzione dei magneti sinterizzati in NdFeB. In arancione una possibile metodologia di riciclaggio [8].

1. Il primo step prevede l'estrazione delle materie prime. Oltre al Nd, al Fe e al B si aggiunge in genere il Disprosio, Dy, un'altra terra rara, con lo scopo di incrementare la temperatura di Curie dei magneti.

L'estrazione del Nd è complessa e richiede l'uso di sostanze acide e sali di fluoro. Allo stato naturale esso si trova in forma di ossido, con una percentuale di circa il 4,1% in peso nella risorsa minerale. Innanzitutto si opera quindi la frantumazione e lo *screening* della materia prima e si arricchisce il contenuto di Nd_xO_y fino al 61 wt%. In seguito si eseguono processi di *roasting* e *leaching* in acido per portare in soluzione i diversi ossidi di Nd. Dopo aver evaporato il solvente si ottiene un prodotto la cui purezza supera il 90 wt%. L'ultimo processo di arricchimento prevede lo scioglimento del materiale in sali fusi a base di fluoro (similmente a come avviene per l'alluminio), dove in seguito ad un processo elettrolitico si estrae il Nd metallico con una purezza che supera il 99% [8].

2. Il secondo step prevede la fusione degli elementi metallici nelle quantità desiderate, in atmosfera protetta. Una tipica composizione prevede circa (percentuali in peso) il 66-68% di Fe, il 17-19 % di Nd, il 4-6% di Dy, 1-2% di B e Al, Cu, Pr e Co in percentuali minori. Questi vengono versati, attraverso un processo di colata continua, su una ruota rotante, mostrata in Figura 2.2, dove solidificano e si staccano sotto forma di un nastro metallico. I nastri prodotti sono fragili e tendono fin da subito a separarsi sotto forma di "fiocchi di metallo".



Figura 2.2 Schema di funzionamento del processo di colata continua usato nella produzione della polvere magnetica.

3. I pezzi vengono quindi inseriti in una camera dove viene flussato idrogeno a 1 bar. Il gas viene assorbito dal metallo nei siti interstiziali. Poiché la fase di Nd a bordo grano tende a dilatarsi maggiormente, si generano delle pressioni interne che portano alla frattura del prodotto e alla formazione di particelle di taglia disomogenea e grossolana.

Questo step viene indicato in inglese con il termine *hydrogen decrepitation*, o HD ed è schematizzato in Figura 2.3 [9] [10].



Figura 2.3 Raffigurazione schematica di lingotto di NdFeB decrepitato [9].

- 4. Le polveri decrepitate vengono dunque inserite in una camera dove, per mezzo di un gas inerte ad alta pressione ($N_2 \ o \ Ar$), vengono accelerate contro un bersaglio. Come risultato della collisione contro la superficie solida e della collisione tra particella e particella, si ottiene la polverizzazione del materiale con una taglia piccola e omogenea, intorno ai 5 μm .
- 5. La polvere prodotta è formata da monocristalli e essi vengono allineati in un campo di 1,5 *T* nella loro direzione presenziale di magnetizzazione. Viene inoltre effettuata una pressatura per 'congelare' il materiale nel suo stato orientato.
- 6. Si effettua una seconda pressata in una pressa isostatica. Questa volta si devono fornire al verde le proprietà meccaniche per rimanere compatto durante la sinterizzazione. Tipicamente si riempie la camera dello stampo con olio e si esercita una pressione di 1000 Kg/cm^2 (~100 Mpa), sufficiente a garantire una densità di 6,4 g/cm^3 .
- 7. Il verde viene a questo punto sinterizzato a $1060 1080 \,^{\circ}C$ per un'ora in vuoto. A questa temperatura l'idrogeno assorbito dal *Nd* viene espulso, esso fonde e migra al bordo delle particelle dove incrementa la diffusione atomica e riduce ulteriormente il volume delle porosità.

Alla fine del processo si ottiene una densità che si avvicina ai 7,55 g/cm^3 teorici.

8. Infine viene eseguito un trattamento termico di ricottura a temperatura decrescente in due stadi (900 e 600 °C), per distendere le tensioni residue e affinare il grano cristallino. Questo processo consente inoltre la precipitazione del Nd in eccesso a bordo grano, perfezionando ulteriormente la microstruttura; si ottiene così la fase di Nd₂Fe₁₄B distintamente separata da quella ricca di Nd come si evidenzia in Figura 2.4 [10].



Figura 2.4 Immagine SEM di un magnete prodotto senza (a) e con (b) il trattamento di ricottura in due step [10].

Il processo sopra descritto rappresenta la possibilità più consolidata, ma molte variazioni possono essere applicate in una o più fasi.

Recentemente sono state studiate inoltre nuove tecniche produttive. Tra queste c'è *lo Spark Plasma Sinterin*g o SPS, una tecnica che permette di pressare e sinterizzare i pezzi tramite plasma, in un solo stadio. Essa garantisce l'ottenimento di un oggetto finito allo stato *near net shape* in un tempo estremamente ridotto. Il suo impiego su scala commerciale è ancora tuttavia limitato dai costi elevati e lo scarso volume produttivo.

Alcuni autori prendono inoltre in considerazione di eseguire un processo di *Hot Isostatic Pressing, HIP.*

2.2 Produzione dei magneti tramite aggiunta di polimero

Un' altra possibilità, sviluppata dalla General Motors, è ottenere i magneti in NdFeB mescolando le polveri di lega magnetica con un legante plastico. In questo caso dopo aver omogenizzato i componenti, si effettua la pressatura (uni o bi-assiale con una percentuale di polimero termoindurente intorno al 1-3% in peso). Poi si inserisce il materiale in un forno a vuoto riscaldato alla temperatura di reticolazione della resina che indurendo conferisce le proprietà meccaniche al magnete.

Esistono in realtà diverse varianti al processo, tra le quali c'è la possibilità di pressare scaldando la polvere additivata, riducendo il tempo necessario di produzione. Si stanno inoltre sperimentando sempre nuove possibilità, date dalla versatilità che l'aggiunta del

polimero conferisce al prodotto. Tra queste vi sono la produzione tramite stampaggio per iniezione e l'estrusione (con percentuali più alte di polimero, in genere poliammidico, dal 8 al 15% in peso) che sono già realtà, e l'utilizzo del 3D printing che è invece ancora in fase di sviluppo. I plastomagneti hanno il vantaggio di un minor costo di produzione e una maggior libertà nelle forme ottenibili. Presentano tuttavia proprietà magnetiche inferiori, assestandosi a valori massimi di 0,6-0,8T di Br = 800 - 1100 kA/m di campo coercitivo. I risultati migliori sono ancora ottenuti con la polvere anisotropa, tuttavia una polvere isotropa rende la produzione più semplice non necessitando di essere allineata [11]. In ogni caso la polvere magnetica usata per i plastomagneti è diversa da quella per i sinterizzati. In primis essa presenta un grano cristallino di taglia sub-micrometrica. Poi la percentuale dei costituenti metallici è diversa; in particolare la percentuale di Nd utilizzata è minore, dato che non serve avere la formazione della fase liquida durante la sinterizzazione. Questo costituisce un vantaggio in quanto il Nd è costoso e facilmente ossidabile; limitandone l'uso si ottiene un prodotto più economico e con maggior resistenza alla corrosione. La composizione tipica usata è vicina a quella della fase $Nd_2Fe_{14}B$. I processi più usati per ottenere le polveri sono il melt-spinning, l'atomizzazione con gas

inerte e l'*Hydrogen-Disproportionation-Desorption-Recombination* o HDDR [11].

 La produzione per melt-spinning è simile a quella usata per i sinterizzati. Si cola la lega fusa con le opportune percentuali di costituenti su una ruota rotante raffreddata, fino ad ottenere un nastro di metallo che si stacca dalla superficie. Al variare della quantità di prodotto versato, della temperatura e della velocità della ruota è possibile indurre la nucleazione o meno delle fasi cristalline. Come si nota dalla Figura 2.5 sottostante tanto maggiore è la velocità, tanto più piccole sono le dimensioni dei cristalli che nucleano, fino a 20 m/s per cui si ha una lega amorfa (il valore è legato alla particolare composizione dei magneti e alle condizioni di processo usate in [12]). Il metallo amorfo possiede le proprietà magnetiche di un magnete dolce, per cui si preferisce dosare la velocità in modo da ottenere una fine fase cristallina, che viene ulteriormente perfezionata durante una successiva ricottura. I fiocchi di metallo ottenuti dal nastro vengono poi macinati. Poiché in questo caso si ottengono delle particelle policristalline, l'orientamento dei grani all'interno è casuale, e si produce una lega isotropa magneticamente [2].



Figura 2.5 Risultati di un'analisi XRD su diversi campioni di NdFeB prodotti per melt spinning. Si nota che al cresce della velocità i picchi si fanno più stretti e bassi, indice di una fase cristallina più fine [12].

2. L'atomizzazione con gas, Figura 2.6, consiste nel colare la lega fusa attraverso un ugello dove viene raffreddata dal getto di un gas inerte (Ar) in pressione. Questa tecnica permette di ottenere una morfologia sferica della polvere ed elevati volumi di produzione, ma consente solo basse velocità di raffreddamento, rendendo difficile il controllo della microstruttura finale.



Figura 2.6 Raffigurazione della produzione di polvere metallica tramite atomizzazione con gas.

3. L' *HDDR* è nella prima fase identico al processo di *hydrogen decrepitation*. In questo caso però, in seguito alla decrepitazione della lega, si scaldano le particelle ottenute a temperature superiori a 700°C, continuando a flussare idrogeno in pressione. In queste condizioni avviene disproporzione (parziale ossidazione e riduzione della stessa sostanza) della fase di $Nd_2Fe_{14}B$ che si separa in tre componenti secondo la reazione:

$$Nd_2Fe_{14}B + (2 \pm x)H_2 \leftrightarrow 12\alpha Fe + 2NdH_{(2+x)} + Fe_2B + \Delta H$$

$$(2.1)$$

Dove il valore di x dipende dalla temperatura e dalla pressione.

Una volta che la lega di partenza è stata idrogenata completamente, riducendo la pressione del gas e mantenendo la temperatura elevata, si catalizza la reazione inversa con la nucleazione di cristalli di NdFeB. L'idrogeno viene quindi desorbito e si ha una ricombinazione della fase di partenza, ottenendo una polvere fine e omogenea di $Nd_2Fe_{14}B$ [13].

Il vantaggio di questa tecnica produttiva è la riduzione della dimensione dei grani cristallini dagli oltre 100 μm di partenza a 0,3 μm . Questa polvere può essere usata efficacemente sia nella produzione di plastomagneti con buone caratteristiche di campo coercitivo, che, come vedremo nel prossimo paragrafo, per magneti per deformazione a caldo. Variando le condizioni di processo, mostrate in Figura 2.7, si può inoltre produrre sia una lega isotropa che anisotropa.



Figura 2.7 Andamento della pressione e della temperatura in un processo HDDR [13].

2.3 Produzione dei magneti per compressione a caldo

Le polveri prodotte per melt-spinning, atomizzazione o HDDR, possono ancora essere utilizzate per produrre magneti, senza additivazione con un polimero, applicando un tipo di compattazione a caldo chiamato *die upsetting*.

In una delle possibili varianti del processo, proposta da *El-Moneim et alii* [14] le polveri sono state prima pressate a 700°*C* e 150 *Mpa* in vuoto fino ad ottenere una forma cilindrica. Questa è stata poi inserita in uno stampo, avente anch'esso la forma cilindrica ma diametro doppio rispetto al campione, dove attraverso un punzione è stato deformato alla velocità controllata di $\varepsilon = 0,001 \, s^{-1}$ a 750°*C*. Il lavoro del punzone è rappresentato in Figura 2.8 mentre in Figura 2.9 si mostra che, tramite l'applicazione della pressione uniassiale ad alta temperatura, si attivano dei moti diffusivi che portano al creep del materiale. In questo modo il grano cristallino si orienta con l'asse della cella c parallelo alla direzione di pressatura e si ottiene una struttura anisotropa.



Figura 2.8 Rappresentazione schematica della conformazione della camera e dell'azione del punzone nella pressatura per die-upsetting.



Figura 2.9 Sopra: Effetto della pressatura uniassiale a caldo sulle polveri. Sotto: Fotografia SEM di un cilindro di NdFeB prima della pressatura uniassiale (a) e dopo (b). Si noti l'allineamento del grano in (b) [14].

L'anisotropia indotta tramite creep, insieme ad una maggiore densità e l'assenza della fase polimerica non magnetica, conferiscono ai magneti prodotti per *die upsetting* proprietà che si avvicinano ai sinterizzati con valori di B_r di 1,1 – 1,2 T e H_{cj} di 1050 – 1200 kA/m.

3. Riciclaggio dei magneti in NdFeB

In questo capitolo si introduce al riciclaggio dei magneti in NdFeB. Prima analizzando l'argomento in un'ottica economica e legata, per i paesi dell'Unione, alla legislatura europea, poi considerando le possibilità tecnologiche che sono state sviluppate fin ora.

Nel primo paragrafo si affronta quindi il problema dello smaltimento dei magneti come parte dei rifiuti elettrici ed elettronici, secondo la suddivisione UE. Si entra inoltre nel dettaglio del mercato delle terre rare e in particolare del Nd, che rappresenta l'elemento più difficilmente reperibile e costoso.

Nel secondo paragrafo si analizzano invece i processi utilizzabili per riciclare i magneti giunti a fine vita, distinguendo tra quelle messe in atto per riottenere le materie prime, e il Nd in particolare, e quelle più interessanti che si propongono di riusare la lega, dopo aver rigenerato la polvere, per produrre nuovi magneti.

3.1 Riciclaggio di WEEE e delle terre rare nel panorama europeo moderno

I Waste *Electrical and Electronic Equipment* (WEEE), ovvero l'insieme dei rifiuti elettrici ed elettronici, rappresentano una categoria in continua crescita nel panorama postindustrializzato moderno. Essi appartengono all'insieme di prodotti più difficili da riciclare per via della loro complessità, sia in termini di forma e tecnologia costruttiva, sia di varietà di materiali contenuti. Acciaio, alluminio e rame sono i metalli più comuni, accanto a nickel, zinco, piombo e i più preziosi oro e platino usati nei contatti elettrici. Tra i ceramici sono ancora molto diffusi i vetri al piombo e al bario contenuti nei vecchi televisori a tubo catodico, mentre le plastiche rappresentano un universo estremamente variegato che registra tra i polimeri più usati resine acrilonitrile–butadiene–stirene (ABS), polistirene ad alto impatto (HIPS), polipropilene (PP), polistirene (PS), stirene-acrilonitrile (SAN), poliesteri, poliuretani (PU), poliammidi (PA) e mescole di policarbonato (PC)/(ABS) [15].

La comunità europea si affaccia a questa problematica attraverso una regolamentazione comune, pubblicata nel 2002 (direttiva 2002/96/EC) e aggiornata l'ultima volta nel 2012 (direttiva 2012/19/EU). All'interno di queste direttive sono stati definiti, tra le altre cose, gli obiettivi minimi nella raccolta e nel trattamento dei WEEE da parte degli stati membri, oltre a regolamentare l'uso di determinate sostanze, classificate secondo le opportune pericolosità [16]. Sempre secondo la 2012/19/EU i rifiuti elettrici ed elettronici sono divisi in dieci categorie:

- 1. Grandi elettrodomestici
- 2. Piccoli elettrodomestici
- 3. Apparecchiature informatiche e per le telecomunicazioni
- 4. Apparecchiature di consumo
- 5. Apparecchiature di illuminazione

- 6. Strumenti elettrici ed elettronici
- 7. Giocattoli e apparecchiature per lo sport e il tempo libero
- 8. Dispositivi medici
- 9. Strumenti di monitoraggio e controllo
- 10. Distributori automatici

Tra questi, gli elementi della prima categoria rappresentano quasi 50% della quantità di rifiuti che vengono annualmente raccolti, mentre gli elementi recuperabili di maggior valore sono racchiusi principalmente nella seconda e terza categoria. A conferma di ciò si riporta un grafico a torta, in Figura 3.1, che fornisce le quantità in percentuale di rifiuti elettronici raccolte per categoria in Europa nel 2005.



Figura 3.1 Percentuali di rifiuti elettronici prodotti per categoria in UE nel 2005 [16].

Come già accennato i magneti in NdFeB appartengono alla terza categoria, essendo presenti nei lettori degli hard disk, alla quarta, per via dell'uso in altoparlanti e negli induttori, alla sesta quando usati in motori a magneti permanenti e alla ottava nel caso delle macchine a risonanza magnetica.

Essi compongono solo una parte delle apparecchiature in cui si trovano, pertanto in primis occorre isolarli: questo processo avviene ancora principalmente tramite selezione manuale da parte di un lavoratore ed è desiderabile cercare di automatizzare maggiormente il settore. Individuato il magnete si aprono tre possibilità:

- 1. Smagnetizzare il pezzo, trasferirlo in un nuovo prodotto e magnetizzarlo nuovamente. Si ci riferisce a questa opzione con il termine generico di *Riuso*.
- 2. Processarlo in modo da riottenere la polvere magnetica. Si parla in questo caso di *Riciclo* in senso stretto.
- Processarlo in modo da separare le materie prime e riusarle per nuove applicazioni. Questa opzione rappresenta un tipo di riciclo indiretto che comporta una maggiore perdita dell'energia utilizzata per produrre il magnete vergine e viene indicata con il termine inglese di *downgrading*.

Delle tre possibilità risulta ovvio che la prima è la più desiderabile mentre la terza è la peggiore. Si può però riutilizzare i magneti solo in un dispositivo identico (o molto simile) a quello da cui sono stati ottenuti, possibilità che si verifica raramente vista la rapida evoluzione dell'elettronica e tenendo conto del tempo vita dei prodotti. Inoltre spesso la separazione manuale dei magneti è più costosa del comprarne uno nuovo. Occorre dunque un avanzamento tecnologico nel processamento dei *WEEEs*, assieme ad una pianificazione in fase di produzione del prodotto (si parla in questo caso di *design for reuse*), per rendere più appetibile questa possibilità [17].

Prima di entrare nel dettaglio delle tecniche di riciclo del NdFeB, è interessante menzionare per quali ragioni esse sono state sviluppate. Come già introdotto queste vanno al di là della necessità di ridurre il volume di rifiuti da destinare a trattamenti di bonifica e discarica.

L'importanza economica del Nd nasce dall'elevato impiego cui è soggetto, oltre dal fatto che, come per le altre terre rare, si prevede che la sua domanda di mercato crescerà ulteriormente nel futuro. In Tabella 3.1 si menzionano alcune di queste applicazioni. Si noti che esse sono alla base di prodotti come le auto elettriche, le turbine eoliche e l'illuminazione con lampade a fluorescenza, che si ritiene saranno largamente diffuse negli anni a venire [17].

Application	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Other
Magnets			23.4	69.4			2	0.2	5		
Battery alloys	50	33.4	3.3	10	3.3						
Metallurgy	26	52	5.5	16.5							
Auto catalysts	5	90	2	3							
FCC	90	10									
Polishing powders	31.5	65	3.5								
Glass additives	24	66	1	3						2	4
Phosphors	8.5	11				4.9	1.8	4.6		69.2	
Ceramics	17	12	6	12						53	
Others	19	39	4	15	2		1			19	

Tabella 3.1 Si mostra quali terre rare sono presenti nelle diverse applicazioni elettriche ed elettroniche [17].

Come dice il nome, le terre rare sono reperibili in piccole quantità sul mercato; o perché sono scarsamente presenti nella crosta terrestre, o perché la loro estrazione è difficile e accompagnata da diverse complicazioni. Il caso del Nd è il secondo.

Esso è stato inserito, fin dalla sua pubblicazione nel 2011, e poi ancora nel 2014 e nel 2017, nella lista di elementi critici stilata dall'unione europea [18]. I parametri per definire la criticità sono principalmente due:

- Importanza economica: Indica il valore aggiunto che l'utilizzo di quel materiale fornisce ai prodotti finiti. Nel definirla si tiene anche conto delle prestazioni in termini di costo-risultati dei materiali alternativi nelle singole applicazioni.
- Supply Risk (criticità di approvvigionamento): Riflette il rischio che la materia prima smetta di essere disponibile nel mercato UE. Questo si basa sulla quantità e sulla disponibilità di materia prima nei paesi produttori, sulla locazione geografica di questi ultimi, ma tiene anche conto della loro stabilità governativa e della aspettativa che si ha nel fatto che essi rispettino gli accordi economici. La possibilità di sostituire la risorsa o di ottenerla dal riciclo riduce il fattore di rischio.

Alla categoria *LREEs* (terre rare leggere, di cui fa parte anche il *Nd*) è stato assegnato un valore di 5 di supply risk e 3,6 di importanza economica. Mentre il primo valore è il più elevato registrato, nel secondo i valori maggiori sono raggiunti da $Mg \in W \operatorname{con} 7,4 \operatorname{e} \operatorname{dal} Co$ con 5,5. Anche *Mn*, *Al* e *Cr* hanno valori elevati di importanza economica, compresi tra il 6 e il 7, ma non sono considerati a rischio avendo un supply risk intorno all'1 [18].

La motivazione principale per cui è stato assegnato un supply risk così elevato alle *LREEs* è il fatto che il 95% di esse sono prodotte in Cina (Figura 3.2). La Cina è specializzata non solo nell'estrazione dei minerali contenenti terre rare, ma anche nelle attività a valle, quali la separazione negli elementi, la produzione di leghe metalliche con REEs e quella di magneti permanenti.



Figura 3.2 Nella mappa si riporta dove si estraggono le materie prime critiche più strategiche [18].

Un mercato così concentrato è fortemente dipendente dall'comportamento dell'unico paese esportatore. Per cui quando nel 2010 la Cina, a seguito di un'agenda economica estera inaspettata, ha deciso di limitare l'estrazione e le quote di esportazioni di REEs (ufficialmente per ragioni ambientali ma si sospetta che si avvenuto a seguito di un'operazione finanziaria ben calcolata), il prezzo di queste ultime è salito vertiginosamente [19]. Per i paesi esteri è sorta dunque la necessità di cominciare a cercare fonti di approvvigionamento alternative che riducessero il fattore di rischio delle materie prime in questione. Le strategie intraprese sono molteplici:

- Studiare alternative all'utilizzo delle terre rare nelle tecnologie dove ora sono richieste.
- Dove vi è la possibilità cercare nuove miniere o ispezionare quelle vecchie. Si parla in questo caso di *metallurgia primaria*.

Si noti che la Cina possiede di fatto solo il 40% delle risorse mondiali. Occorre però tenere in conto che l'estrazione da miniera è accompagnata da problematiche ecologico-ambientali, dovute alla perforazione del terreno e alle sostanze impiegate per ridurre i minerali a metalli. Inoltre è un lavoro potenzialmente rischioso per gli operatori. Non sorprende dunque che la Cina, dove la sensibilità per queste tematiche è stata minore, perlomeno negli anni passati, sia il maggior produttore mondiale di *REEs*. Esiste anche una problematica di carattere economico nella metallurgia primaria di *REEs*. Questa sorge dal fatto che le terre rare sono presenti in

concentrazioni diverse nelle miniere. Per esempio il Nd è molto meno comune del Ta e del Ce sebbene tutti e tre vengono comunemente trovati in uno stesso giacimento. Quindi estrarre il neodimio porta alla disponibilità di quantità maggiori degli altri due e qualora la loro produzione superi la domanda del mercato si genera un danno per tutti i produttori del settore [17].

 Dove non vi è la possibilità si sceglie di puntare sul recupero della materia prima da scarti di lavorazione industriale, oppure da apparecchiature giunte a fine vita o ancora dalla riapertura di siti di smaltimento di vecchi rifiuti elettrici o elettronici contenenti le terre rare. Si parla in questo caso di *metallurgia secondaria*. Come abbiamo già visto prima essa si articola nel riuso, nel riciclo propriamente detto e nel *downgrading*.

La ricerca sul riciclaggio di *REEs* ha quindi subito un notevole incremento dal 2010. Questo fattore, ma soprattutto il fatto che nel 2015 la Cina abbia nuovamente aumentato le quote di esportazioni hanno influito positivamente sulla volatilità dei titoli, riducendola [19]. Mentre nel 2011 l'ossido di Nd costava circa 300 \$/kg (Figura 3.3), già nel 2014 il prezzo si attestava intorno ai 100 \$/kg e nel 2016 a 50 \$/kg (Figura 3.4). Per i dettagli sul calcolo di questi valori e sulle immagini vedere [20]. Rimane tuttavia il fatto che la produzione è quasi ancora totalmente di carattere monopolistico, né sono stati trovati validi sostituiti o sistemi di riciclo in grado di fronteggiare una domanda che si prevede crescente nel prossimo futuro.



Figura 3.3 Andamento dei prezzi deflazionati degli ossidi terre rare leggere dal 1970 al 2014 [20].



Figura 3.4 Andamento dei prezzi deflazionati degli ossidi delle terre rare leggere tra il 2008 e il 2016 [20].

3.2 Riciclo diretto dei magneti in NdFeB

Il primo step prevede la separazione dei magneti dalle apparecchiature elettroniche a cui segue la smagnetizzazione. Questa viene in genere effettuata scaldandoli in un forno a vuoto alla temperatura di 400 °C, scelta convenientemente perché, a seconda delle percentuali di Dy presente, la temperatura di Curie dei magneti è di 310 - 350 °C.

In seguito si deve rimuovere il rivestimento superficiale posto per proteggere dalla corrosione. Come viene specificato in seguito la lega di NdFeB è particolarmente sensibile all'umidità e deve pertanto essere isolata dall'ambiente esterno. Non solo il Fe tende facilmente a ossidare, il Nd presenta una reattività tale da rendere impossibile maneggiare la sua polvere in aria ad alta temperatura senza danneggiarla. Tutto ciò complica non poco i processi di produzione e riciclaggio.

I rivestimenti sono in genere a base di Ni, Cu, Zn o resina epossidica, come si mostra in Figura 3.5. L'uso del Ni è il più comune, e può prevedere un triplo strato formato da Ni - Ni + Cu - Ni. L'uso della resina epossidica offre la miglior protezione ma è anche il rivestimento meno resistente ai graffi.

La rimozione può avvenire manualmente, tramite abrasione con una sabbiatrice come fatto da *Zakotnik et alii* [8] oppure a seguito del processo di macinazione tramite un campo magnetico o per via di metodi densimetrici in ottica di una produzione industriale. Va anche notato che in alcuni casi, come nello studio di *Masahiro et alii* [12], il Ni non è stato rimosso e si sostiene che questo non abbia influenzato le proprietà finali dei prodotti riciclati.



Figura 3.5 I magneti in NdFeB con diversi rivestimenti protettivi [21].

3.2.1 Riciclo tramite Hydrogen Decrepitation

Il processo di riciclo segue il percorso individuato in arancione in Figura 2.1. In questo caso al materiale vergine prodotto per *strip casting* si sostituisce però il magnete da riciclare. Seguendo fedelmente questa linea *Zakotnik et alii* sostengono di essere riusciti a riottenere un magnete con caratteristiche paragonabili a quelli di partenza. Essi hanno inoltre calcolato un risparmio del 46% di energia rispetto alla produzione primaria [8]. Particolarmente interessante è anche un altro studio di *Zakotnik e Tudor* [22], in cui, attraverso l'aggiunta di materiale vergine nella polvere rigenerata, si è riuscito a ottenere nuovi magneti con proprietà superiori a quelle di partenza, come si osserva in Figura 3.6.



Figura 3.6 Curve di demagnetizzazione del sinterizzato di partenza e dei magneti riciclati. Alla polvere rigenerata tramite HD è stato aggiunto $(Nd_{0,22}Dy_{0,78})(Co_{0,84}Cu_{0,12}Fe_{0,04})_{0,84}$ in tre diverse percentuali.

Va osservato che, almeno per quanto riguarda il campo coercitivo, la lega di partenza non è certamente tra le più prestanti presenti sul mercato.

Xia et alii hanno sperimentato, con lo scopo di ridurre il costo del processo, la possibilità di svolgere la comminuzione con un mulino a palle ottenendo polveri più grossolane. Una minore superficie della materia prima consente infatti di ridurre l'uso di gas protettivo durante la sinterizzazione. Questa è stata inoltre condotta su dei provini pressati alla densità di 3 g/cm^3 , che rappresenta circa la metà di quella abituale.

Infine hanno anche testato le caratteristiche magnetiche di campioni ottenuti pressando polvere decrepitata, senza lo step della comminuzione [23]. I risultati sono riportati in Figura 3.7.



Figura 3.7 Ciclo di isteresi di un magnete originale in blu, delle polveri decrepitate e sottoposte a comminuzione e di quelle decrepitate [23].

Per quanto riguarda il campo coercitivo, è stato ottenuto l'86% del valore iniziale usando il mulino a palle e il 48% senza. I valori di induzione sono invece più modesti e si attestano intorno al 55% del valore inziale per le polveri sottoposte a comminuzione. Si è segnalato infine che nelle polveri non macinate si è ottenuta una densità accettabile solo per granulometrie inferiori a 28 μm .

3.2.2 Riciclo tramite melt-spinning e HDDR

Si è già accennato allo studio di *Masahiro et alii*, in cui i magneti di scarto sono stati fusi in atmosfera protetta e si sono prodotti per melt spinning delle particelle di metallo riciclato. In Figura 2.5 si è riportata l'analisi XRD della cristallinità delle polveri in funzione della velocità della ruota e si è trovato che il rapporto $(BH)_{max}$ risulta massimo per una velocità di 16 m/s. Polveri ottenute in questo modo sono state mescolare con una resina epossidica con il 2,5 wt%, pressate ad 1 GPa e reticolate a 150 °C per 10 min.

Il risultato riportato è un plastomagnete ottenuto con polvere isotropa con: $B_r = 0,74 T$, $H_{cj} = 940 \frac{kA}{m}$, $(BH)_{max} = 86.5 J/m^3$, il cui valore è paragonabile ad uno prodotto con polvere commerciale MQ [12].

Lixandru et alii hanno invece riportato uno studio sull'ottimizzazione dei parametri di processo da utilizzare nel produrre polvere anisotropica sub-micrometrica attraverso HDDR. I risultati più promettenti sono mostrati in Figura 3.8 [13].



Figura 3.8 Curve di smagnetizzazione di polveri magnetiche riciclate per HDDR. A sinistra tre diversi campioni prelevati da hard disk e la polvere riciclata mescolandoli, a destra quattro diversi magneti ottenuti da motori elettrici e la corrispondente polvere riciclata [13].

Si nota che la prestazione e dunque la qualità della polvere è diversa a seconda della provenienza del magnete di partenza. In particolare si è registrata una caduta nel campo coercitivo nei magneti provenienti da motori elettrici, dove sono riportati essere presenti elevati quantitativi di Co e Dy.

3.2.3 Riciclo tramite comminuzione meccanica

Il riciclo tramite la sola comminuzione meccanica prevede un processo più semplice dei precedenti, non necessitando né della strumentazione per fondere e colare la lega come per il melt-spinning, né dell'apparato di distribuzione e gestione dell'idrogeno ad alta temperatura e pressione usato nei processi di HD e HDDR.

Un esempio di questa procedura è quella proposta da *Xiantao et alii*, che hanno prodotto magneti riciclati rigenerando la polvere magnetica per comminuzione meccanica, a cui hanno fatto seguire una ricottura per 1h a 1073 K.

Le polveri sono state setacciate e divise in tre diversi intervalli di dimensioni x: $x < 200 \ \mu m$; 200 < x < 450; $450 < x < 600 \ \mu m$.

In Figura 3.9 si mostrano i tre campioni al microscopio elettronico. Si nota una colorazione omogenea e l'assenza di zone chiare, indice che non hanno subito ossidazione. Gli autori

sostengono che la frattura con cui si sono generate le particelle è di tipo trans-granulare, a differenza del caso in cui si utilizza HD, in cui si riporta una frattura inter-granulare.



Figura 3.9 Immagini al microscopio elettronico delle polveri rigenerate per comminuzione meccanica. (a): $x < 200 \mu m$, (b) 200 < x < 450, (c) $450 < x < 600 \mu m$ [24].

Le polveri sono state poi unite a resina epossidica al 2,5 wt%, allineate e compattate in un campo magnetico di 3 T. Infine si sono poste a 423 K per 1,5 h per far reticolare il polimero. I migliori magneti prodotti sono stati quelli con la taglia intermedia $200 < x < 450 \ \mu m$ (in particolare l'induzione B_r registrata è cresciuta in un primo momento al ridursi delle dimensioni della polvere, per poi decrescere successivamente) e hanno le proprietà magnetiche mostrate in Figura 3.10. Qui sono messi a confronto con plastomagneti prodotti con la stessa procedura dopo essere stati sottoposti a HD. Si nota come in entrambi casi si ottenga un buon risultato, seppur $(BH)_{max-HD} = 111,6 \ kJ/m^3$ e $(BH)_{max-MC} = 91,4 \ kJ/m^3$ [24].



Figura 3.10 Confronto tra le caratteristiche magnetiche dei magneti riciclati per comminuzione meccanica (MC) e HD [24].

In un altro studio condotto da *Wang et alii* si sono studiati gli effetti della comminuzione meccanica sui magneti prodotti per deformazione a caldo (di forma cilindrica quindi, con allineamento prefenziale lungo l'asse di pressatura). Questi sono stati frantumati attraverso tre metodologie diverse e analizzati al SEM (Figura 3.11):

- i. Frantumazione con un mulino a disco (*Disk milling*): In questo caso si sono ottenute polveri dalla granulometria non omogenea. Inoltre la forma allungata le rende difficili da allineare in fase di pressatura.
- Frantumazione ad impatto (*Impact crushing*): Questa si è ottenuta pressando il magnete di partenza con un carico impulsivo in una direzione parallela all'asse c del cilindro (Figura 3.12). In questo caso si è ottenuta una taglia più omogenea, pur essendo le particelle grossolane e con spigoli vivi.
- iii. Frantumazione per stress di taglio (*Shear crushing*): In questo caso si è operata una pressione continua perpendicolare all'asse *c*. Le polveri prodotte sono omogenee, con una forma più tondeggiante e relativamente più "pulite".



Figura 3.11 Analisi SEM delle polveri prodotte per comminuzione meccanica: (a) e (b) Disk milling, (c) e (d) impact crushing, (e) e (f) shear crushing [25].



Figura 3.12 Figura schematica in cui si mostra la direzione di applicazione della forza nella frantumazione per impatto, IC (a), e in quella per sforzo di taglio, SC (b) [25].

In Tabella 3.2 si mostrano i valori di induziore residua, campo coercitivo e prodotto di energia dopo che i tre campioni di polvere sono stati uniti a resina epossidica in 2,5 wt%, e pressati a 400 MPa in un campo magnetico di 2 T. Infine, mantenendo la pressione si sono scaldati a 120 °C fino a reticolazione completa della resina.

Methods	Density/	Br/	H _{ci} /	(BH)man
	(g/cm ³)	kGs	kOe	MGOe
IC	5.78	7.9	6.60	12.1
DM	5.79	8.8	8.79	14.2
SC	5.81	9.0	10.48	17.7

Tabella 3.2: Le proprietà magnetiche dei campioni prodotti [25].

Purtroppo né [24] né [25] mostrano in maniera chiara con quale strumento e in che condizioni è avvenuta la macinazione meccanica. Questo rende il loro lavoro difficile da interpretare.

3.3 Riciclo indiretto.

Per riciclo indiretto si intende una lavorazione che ha l'obiettivo di estrarre il Nd e gli altri elementi, dai magneti e le polveri di scarto. Tra le possibilità più interessanti con cui questo può avvenire vi sono quelle che seguono un processo di natura idrometallurgica e quelle che ne seguono uno di natura pirometallurgica.

 <u>Processo idrometallurgico</u>: Prevede la lisciviazione dei magneti, durante la quale si porta in soluzione la lega metallica. Segue la concentrazione e la purificazione della soluzione, la precipitazione dei composti di interesse e infine il recupero degli elementi.

Un esempio è lo studio proposto da *Itakura et alii* [26], nel quale i magneti commerciali sono stati inseriti a $110^{\circ}C$ per 6*h* in una soluzione acquosa contenente *HCl* [3*M*] e acido ossalico [0,2 *N*].

Nel corso del processo si è quindi indotta la precipitazione del Nd in forma di ossalato, e in seguito la sua separazione come elemento metallico. Il tasso di recupero riportato è del 99% rispetto alla quantità di Nd contenuta nei magneti.

Anche il boro è stato estratto dalla soluzione tramite aggiunta di $Ca(OH)_2$, che ha portato alla precipitazione di $CaB_2O_5 \cdot H_2O$. Per quanto riguarda il Fe e il Ni, anch'essi precipitano in forma di ossalati in condizioni meno acide rispetto al Nd.

Il grande vantaggio dei processi idrometallurgici è che non sono sensibili alle variazioni composizionali nei magneti, né se essi sono ossidati. Per contro è facilmente individuabile che occorrono molti passaggi per arrivare all'estrazione degli elementi, sono richieste grandi quantità di sostanze chimiche e si generano acque di scarto che necessitano di opportuni trattamenti.

 <u>Processo pirometallurgico</u>: Prevede l'utilizzo di elevate temperature e opportune atmosfere per indurre la concertazione dei composti di interesse in opportune fasi, che in seguito vengono purificate.

A tal proposito è interessante lo studio di *Akahori et alii* [27] nel quale sostengono di aver effettuato una separazione della componente in terra rara (Nd e Dy insieme) da magneti di scarto in NdFeB.

Il processo è avvenuto inserendo i magneti frantumati grossolanamente con particelle di magnesio e calcio in una fornace elettrica. Questa è stata poi portata a $1000^{\circ}C$ per 6h flussando Ar.

In queste condizioni il Nd e il Dy sono solubili nel Mg fuso, mentre il Fe e il B no. Come si vede in Figura 3.13 si crea così un precipitato di Fe-B all'interno della fase liquida ricca in terre rare. È possibile allora rimuovere la parte solida e, alzando ulteriormente la temperatura, evaporare Mg e Ca, ottenendo così il Nd e il Dy purificati.



Figura 3.13 Processo di separazione delle terre rare per dissoluzione in magnesio [27].

In questo processo inserendo una quantità di Mg pari a due volte il peso dei magneti si ottiene un'estrazione del 100% di Nd. È invece necessario inserire magnesio pari a dieci volte il peso dei magneti e effettuare l'aggiunta di Ca per arrivare ad un'estrazione del 75% di Dy.

Per quanto riguarda i processi pirometallurgici, si conserva il vantaggio dell'idrometallurgia di poter essere applicata a tutte le composizioni di magneti, pur con qualche eccezione a seconda del processo per quanto riguarda le polveri ossidate. Inoltre rispetto all'idrometallurgia non sono richiesti altrettanti passaggi e non si producono acque contaminate. Per contro sono richieste elevate temperature che e l'impiego di grandi quantità di energia [17].

4. Metodi sperimentali utilizzati

In questo capitolo vengono analizzate le procedure utilizzate nella produzione dei magneti riciclati e quali tipi di test sono stati effettuati per caratterizzarli. Per la discussione dei risultati si rimanda al Capitolo 5

4.1 Recupero dei magneti da hard disk

Come materiale di partenza si sono scelti i magneti in NdFeB presenti nel motore che permette la movimentazione della testina di lettura/scrittura degli hard disk (*Voice coil motor- VCM*). Il principio di funzionamento del dispositivo è schematizzato in Figura 4.1 a sinistra.



Figura 4.1 A sinistra una schematizzazione del braccio con gli avvolgimenti del VCM e a destra, in foto, un suo particolare con i magneti.

Il braccio presenta una bobina in rame, inserita tra i due magneti mostrati in Figura 4.1 a destra. Questi sono disposti in modo da creare un campo magnetico costante che attraversa la bobina.

È sufficiente allora fare scorrere una corrente negli avvolgimenti per generare una forza (di Lorentz) che viene trasmessa lungo il braccio e permette lo spostamento delle testine. Invertendo il senso della corrente si ottiene il movimento in senso opposto.

Gli hard disk da smontare sono stati forniti dal Politecnico di Alessandria, dal Politecnico di Torino, da negozi di riparazione di computer e dal centro di smaltimento di rifiuti ed apparecchiature elettriche, RAE, dell'Iren di Volpiano.

A Volpiano i computer in disuso collezionati vengono smontati manualmente e le loro componenti vengono divise in appositi contenitori. In Figura 4.2 si mostra quello in cui si pongono i dischi rigidi.

Da qui vengono poi venduti ad aziende estere che si occupano del loro smaltimento, per cui ad oggi non si opera alcun recupero dei magneti all'interno.



Figura 4.2 Il contenitore per lo stoccaggio di hard disk nello stabilimento di smaltimento RAE di Volpiano

In seguito alla collezione degli hard disk, si sono estratti i magneti in laboratorio, due per ogni dispositivo disassemblato. In questa fase il magnete risulta ancora incollato al supporto in acciaio (si tratta di un acciaio con una permeabilità estremamente elevata, denominato *Mµmetal*), come si vede a destra in Figura 4.3.



Figura 4.3 La struttura interna di un hard disk, con i dischi di memoria e il braccio con le testine di lettura inserito tra due magneti a sinistra e un magnete sul supporto in *Mµmetal* a destra.

Il passaggio successivo prevede pertanto di scaldare i magneti oltre la loro temperatura di Curie, in modo da smagnetizzarli e allo stesso tempo degradare il polimero che li unisce all'acciaio.

Essi sono pertanto stati posti su una piastra riscaldata a 330°*C* per circa 45 *min*, Figura 4.4, a cui ha fatto seguito il recupero e la separazione come si nota in Figura 4.5 a sinistra.



Figura 4.4 I magneti durante la fase di smagnetizzazione su piastra riscaldata.

L'ultima lavorazione richiesta è la rimozione dello strato protettivo di Ni, avvenuta spezzando in due i magneti e 'pelando via' il rivestimento con un taglierino. Il NdFeB sinterizzato appare come un solido opaco di colore grigio chiaro, con una consistenza granulosa, come si mostra in Figura 4.5 a destra. Esso è inoltre duro e fragile.



Figura 4.5 Nella foto a sinistra si evidenziano i magneti separati dalla piastra di acciaio. In quella a destra si mostra la consistenza interna di un magnete di forma cilindrica dopo che gli è stata rimossa una parte del rivestimento superficiale.

4.2 Comminuzione in atmosfera protetta

Ottenuti i magneti si è proceduto alla loro comminuzione. Si è scelto di utilizzare tre diverse tecniche per frantumare i magneti, una per laminazione e due per impatto. In tutti e tre i casi

si è svolto il processo in una glove box (Figura 4.6) in presenza di azoto o argon per evitare l'ossidazione del materiale. Si è usata la regola empirica secondo la quale l'atmosfera della camera è stata saturata dal gas prescelto quando si è riempito con esso un volume pari a cinque volte quello della camera stessa.



Figura 4.6 Glove box utilizzata nelle operazioni di comminuzione dei magneti

Di conseguenza si è calcolato:

$$5V_{camera} = 5(60 \ cm \cdot 60 \ cm \cdot 90 \ cm) = 5(0,324)m^3 = 1,62 \ m^3$$

Utilizzando i data sheet del fornitore di bombole del laboratorio [28] e inserendo come dati una pressione di ingresso di 200 bar e una pressione in uscita dal riduttore di pressione di 1 bar, si è ottenuta una portata di azoto pari a $P_{N_2} = 5,8 Nm^3/h$ (mantenendosi conservativi, Figura 4.7)

Da cui si è dedotto il tempo minimo di flussaggio dell'azoto:

$$T_{min} = \frac{1,62 \ m^3}{5,8 \ Nm^3/h} = 0,279 \ h = 16,758 \ min$$

Nel caso dell'argon si disponeva invece di un flussimetro collegato alla bombola, e lo si è regolato in modo da erogare gli 1,62 m^3 di gas in 20 minuti circa.



Figura 4.7 Grafico di portata e pressione in uscita per tre diverse pressioni di azoto in ingresso in un riduttore bi-stadio di tipo RD2 400/6 della Rivoira. [28]

<u>Frantumazione per laminazione</u>: La prima modalità di comminuzione prescelta è stata quella per laminazione. In questo caso la riduzione di taglia avviene per attrito tra le particelle e la superficie dei rulli, e per attrito tra le particelle stesse. Si è usata la macchina per la pasta mostrata in Figura 4.8.



Figura 4.8 Macchina per la pasta usata per la macinazione dei magneti

Il processo è stato difficoltoso e si registrava una scarsa riduzione di taglia per ogni passata, dal momento che la durezza dei rulli in acciaio era minore di quella dei magneti, che dunque si frantumavano solo per l'azione di una particella contro l'altra.

In Figura 4.9 si mostrano le particelle di lega di NdFeB dopo una e nove passate nei rulli. Questa foto è stata presa da un lavoro precedente di tesi, in cui la comminuzione è avvenuta in aria ed è stata inserita unicamente a scopo illustrativo. Si noti il colore più scuro della polvere fine, indice di ossidazione.



Figura 4.9 Frantumazione in aria per laminazione dopo una e nove passate

<u>Frantumazione per impatto</u> (a): Il secondo metodo utilizzato è stata una frantumazione per impatto usando il mortaio in acciaio di Figura 4.10. In questo caso in grado di liberazione è stato maggiore per ogni singolo colpo. Con questo metodo si sono ottenute particelle di media dimensione (tra i 50 e i 350 μm indicativamente).



Figura 4.10 Mortaio usato nella prima modalità di frantumazione per impatto

<u>Frantumazione per impatto</u> (b): L'ultima possibilità testata è stato l'utilizzo di un mulino a palette. Questo era dotato di un motore universale a collettore che movimentava una pala in acciaio temprato alla velocità a vuoto di 21.000 *giri/min*. Tre viti permettevano la chiusura del materiale inserito in una camera, dove avveniva una riduzione di dimensione progressiva.

Anche in questo caso la frantumazione avveniva per impatto tra la paletta e i pezzi di magnete, tuttavia essendo molto maggiore il numero di impatti e poiché i pezzi andavano anche a scontarsi tra loro e contro le pareti della camera, si è registrata una riduzione di taglia più efficace, con particelle di dimensione anche minore di 10 μ m. In Figura 4.11 si mostra il mulino a palette aperto, mentre in Figura 4.12 si mostra il mulino con la camera chiusa e la polvere che è stata prodotta.



Figura 4.11 Il mulino a palette utilizzato, aperto per visualizzare l'interno della camera



Figura 4.12 A sinistra il mulino a palette con camera chiusa e a destra una foto delle polveri prodotte.

4.3 Analisi delle polveri non setacciate

Al fine di controllare se uno o più metodi di comminuzione alterasse la composizione del materiale, si sono presi tre campioni delle diverse polveri, mostrati in Figura 4.13. Su questi si sono eseguite delle analisi al microscopio ottico in luce polarizzata e delle analisi XRF.



Figura 4.13 I tre campioni di polvere analizzati. A sinistra la polvere prodotta con il mulino a palette, in centro quella frantumata con il mortaio e a destra quella laminata

Le foto ingrandite delle polveri sono mostrate in Figura 4.14. Si nota la forma più tondeggiante e la dimensione delle particelle minore nel caso dell'uso del mulino a palette. Ad un esame approfondito risulta che in questo campione ci sono anche però degli elementi di dimensioni maggiori ricoperti da particelle più piccole.

La frantumazione con il mortaio comporta invece una perdita di omogeneità nella forma e nella distribuzione delle taglie. Nel caso della laminazione si producono infine principalmente pezzi grossolani con una forma trigonale.


Figura 4.14 Immagini al microscopio ottico dei tre campioni di polvere. In alto quella prodotta con il mulino a palette. In basso a sinistra quella frantumata con il mortaio, in basso a destra quella laminazione.

L'analisi XRF, o *x-ray fluorescence*, permette di determinare l'identità degli elementi all'interno di un composto. Il principio di funzionamento consiste nell'eccitazione degli elettroni negli orbitali interni degli elementi da parte dello strumento, che colpisce la superfice del campione con raggi x o gamma ad alta energia. A seguito dell'eccitazione, si ha la ricombinazione da parte degli elettroni che vanno ad occupare i siti vacanti e nel fare ciò vengono emessi dal bersaglio dei raggi x con lunghezza d'onda caratteristiche.

L'analisi offre un risultato affidabile solo per elementi con numero atomico elevato, per cui nel NdFeB, il Boro non è individuabile, né lo sono eventuali contaminanti come l'ossigeno e il carbonio.

Per ovviare a ciò si è fatta una prima analisi prendendo a riferimento tre magneti liberati dal Ni. Il risultato, arrotondato al 100% dallo strumento è mostrato in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 La media dei conteggi degli elementi presenti in tre campioni di NdFeB sinterizzato. Si noti che B,O e altri elementi leggeri non vengono rilevati.

Rif. 1		Rif. 2		Rif. 3	
Fe %	Nd%	Fe%	Nd%	Fe%	Nd%
78,85%	21,15%	78,82	21,18	79,22	20,78

Facendo un ulteriore media del risultato, si può definire un riferimento con:

 $Fe_{rif-xrf} = 78,96\%$; $Nd_{rif-xrf} = 21,03\%$

Possiamo così confrontare il riferimento con i risultati ottenuti dai tre campioni di Figura 4.13.

Tabella 4.2 La media dei conteggi degli elementi nei campioni di polvere prodotta con i tre diversi metodi di frantumazione.

Laminazione Mortaio		Mulino a palette			
Fe %	Nd%	Fe%	Nd%	Fe%	Nd%
78,37	21,63	82,43	17,57	78,57	21,43

Dall'analisi emerge che la comminuzione porta ad una riduzione del contenuto di ferro di 0.3 wt% circa nel caso di uso di mulino elettrico e di 0.5 wt% circa nella laminazione tramite macchina della pasta. L'uso del mortaio ha invece modificato sensibilmente i dati, probabilmente per via dell'introduzione di impurità.

Tenendo conto di questo risultato, sembra dunque che il mulino a palette costituisca la scelta migliore per praticità, morfologia e dimensione delle particelle prodotte e conformità con le percentuali di Fe e Nd prese a riferimento.

4.4 Produzione dei magneti non setacciati

Utilizzando la polvere ottenuta con il mulino a palette si sono prodotti due plastomagneti, con 1,8wt% di resina fenolica e un campione sinterizzato.

È stata scelta una nomenclatura comune a tutti i campioni, che aiutasse a individuarne i processi produttivi alla base. In questo paragrafo si trattano i seguenti:

RCPF1,8MP1 RCPF1,8MP2 RCNSMP	RCPF1,8MP1	RCPF1,8MP2	RCNSMP
------------------------------	------------	------------	--------

Dove RC: Riciclato; PF1,8: Plastica fenolica 1,8wt%; MP: Mulino a palette; NS: Neodimio sinterizzato.

4.4.1 I Plastomagneti RCPF1,8MP₁₋₂

L'uso della resina fenolica è stato preferito all'epossidica per la maggior facilità di omogeneizzazione tra il polimero e la lega metallica. Inoltre da precedenti studi effettuati in questo laboratorio [29] è risultato che con l'utilizzo del polimero fenolico, a fronte di caratteristiche meccaniche inferiori, la caratteristica magnetica risultava invariata, o in alcuni casi migliorava leggermente.

Le polveri magnetiche sono quindi state mescolate nella glove box con 1,8wt% di resina CELLOBOND® J1077H, fino ad omogeneizzare il prodotto, e successivamente per 30 minuti attraverso una turbola meccanica, al fine di assicurare la completa dispersione delle particelle di resina nella polvere metallica. Si mostra il procedimento in Figura 4.15.



Figura 4.15 A sinistra la resina fenolica, anch'essa in forma di polvere e di colore giallo paglierino, in un becher con la polvere metallica, a destra la turbola usata per ottenere una totale dispersione tra il polimero e il metallo.

La miscela ottenuta è stata poi compattata a freddo a 50 *bar* (600 *Mpa* effettivi) in una pressa idraulica, con una pressione di mantenimento di 10 *bar* e un'altezza della camera di 11 *mm*. Il Figura 4.16 è possibile osservare un particolare del macchinario dopo che è stata inserita la polvere.

In dotazione del laboratorio sono presenti due forme di stampo, la prime permette di produrre i provini Charpy ed è quella mostrata sotto in foto, la seconda ha una geometria cilindrica e permette la produzione di dischi. Si è scelta per cominciare la geometria Charpy perché permette di realizzare magneti con 6-15 g di polvere, a seconda dello spessore che si vuole raggiungere, mentre per il disco ne servono almeno 25 g.



Figura 4.16 Si mostrano la forma del punzone di pressatura e la camera riempita di polvere.

Il trattamento termico dei plastomagneti è stato lo stesso per quanto riguarda la fase di riscaldamento e mantenimento in temperatura. Dopo essere stati inseriti nella stufa a vuoto di Figura 4.17, si è attivata la pompa abbassando la pressione nella camera (basso vuoto), in seguito si è acceso il forno e si sono mantenuti i campioni per 30 *min* alla temperatura di 150 °*C*. Tuttavia mentre il primo è stato estratto ad alta temperatura, forzandolo ad un raffreddamento rapido in aria, il secondo è stato invece estratto alla temperatura di 40°*C*, con lo scopo di evitare l'ossidazione superficiale.



Figura 4.17 Il forno Memmert usato nella produzione dei plastomagneti

In Figura 4.18 si mostra il campione RCPF1,8MP₁ prima e dopo l'estrazione dalla stufa. Le macchie lucide superficiali sono dovute al distaccante usato in fase di pressatura.



Figura 4.18 A sinistra il campione RCPF1,8MP1 dopo pressatura e a destra una volta estratto dal forno

Al fine di magnetizzare e misurare le caratteristiche magnetiche dei campioni, essi sono stati tagliati con una sega a disco automatica. Non si è riusciti tuttavia ad ottenere una sezione netta per via dell'estrema fragilità del materiale e della presenza di particelle grossolane, di dimensioni maggiori a $500\mu m$, che agivano come difetti, attorno al quale nucleavano e si propagavano facilmente cricche.

In Figura 4.19 si mostra la sezione dei due campioni che, come si osserva, si sono quasi sbriciolati nel processo di taglio. Si notano inoltre le particelle di dimensioni maggiori per l'aspetto lucido e riflettente. Non si sono rilevate particolari differenze tra il prodotto raffreddato in aria e quello raffreddato in vuoto.



Figura 4.19 Due sezioni dei plastomagneti.

4.4.2 Il Sinterizzato RCNSMP

Il campione sinterizzato è stato pressato nelle medesime condizioni dei due plastomagneti a 600 Mpa (Figura 4.20). Non si notano differenze in queste fase con gli altri pezzi. Successivamente lo si è sinterizzato in vuoto ($\sim 10Pa$) a 1080°C per 1h nel forno TAV (Trattamenti ad alto vuoto) di Figura 4.21. Il trattamento ha previsto il *backfilling*, ovvero il flussaggio a bassa pressione, di argon in fase di riscaldamento e di mantenimento in

temperatura. Il raffreddamento è stato invece operato in vuoto e ha richiesto diverse ore per via dello scarso scambio di calore tra il metallo e la camera in queste condizioni.



Figura 4.20 Il campione RCNSMP dopo pressatura



Figura 4.21 Il forno TAV.

Il prodotto ottenuto è mostrato in Figura 4.22. A sinistra è confrontato con il campione RCPF1,8MP₂ e qui si nota il colore grigio più chiaro con tonalità azzurrine del sinterizzato.



Figura 4.22 A sinistra i campioni RCPF1,8MP₂ e RCNSMP, a destra una sezione del campione sinterizzato.

A destra si può osservare una sezione più netta rispetto alle altre due, con un taglio in parte riuscito. Tuttavia anche in questo campione la tendenza a sbriciolarsi rendeva difficile il maneggiamento.

4.5 Produzione dei magneti setacciati

In questo paragrafo si tratta della produzione delle polveri setacciate e dei campioni:

RCPF1,8MP.S.RIC	RCNSMP.S	RCNSMP.S.mag
)-		8

Nella nuova nomenclatura "S" sta per setacciato. "RIC" indica che si è eseguito un trattamento di ricottura e "mag" che le polveri sono state magnetizzate in fase di pressatura.

4.5.1 Produzione delle polveri

Al fine di ottenere un'omogeneità e una coerenza meccanica migliori si è introdotto uno step di setacciatura delle polveri. Questo è stato possibile collegando quattro setacci a una macchina vibrante. L'operazione è stata inoltre condotta in depressione, usando una pompa per aspirare l'aria presente nella camera e inserendo una trappola per evitare che si ingolfasse la macchina. Si mostra la disposizione dell'apparato di setacciatura in Figura 4.23.



Figura 4.23 I vaglio vibrante con i quattro setacci, collegati alla trappola e alla pompa a vuoto.

Si sono così ottenute cinque taglie "x" di polvere mostrate in Figura 4.24 :

- 1. $x \ge 500 \ \mu m$: Sono i pezzi che hanno subito il minor numero di colpi dal mulino elettrico. Si presentano come una sorta di ghiaia fine di forma sferica. Non sono stati usati per produrre nessun campione.
- 2. $250 \le x < 500 \ \mu m$: È la taglia di polvere più grossa ed è stata usata per i plastomagneti.
- 3. $125 \le x < 250 \ \mu m$: Le particelle di questa dimensione perdono l'aspetto sferico e hanno una morfologia più allungata.
- 4. 45 ≤ x < 125 µm: Il materiale comincia ad assumere un aspetto più pulviscolare. Questo tipo di granulometria è il più indicato, da letteratura, assieme a quella di dimensioni 125 ≤ x < 250 µm per essere usata nei plastomagneti.
- 5. $x < 45 \ \mu m$: Si presenta come una polvere molto fine di colore grigio scuro, dall'aspetto impalpabile e tendente a formare grumi. È stata quella prescelta per la sinterizzazione, dal momento che i moti diffusivi di trasporto di materia crescono con un fattore quadratico al crescere della superficie libera delle particelle. (Più nello specifico, assumendo che i granelli di polvere in questione siano sferici, si ottiene che: $J_{diff} \propto Sup \ sfere \propto \sum_i 4\pi r_i^2$).



Figura 4.24 I cinque campioni di polvere setacciata, in ordine da più grossolana alla più fine

4.5.2 Il Plastomagnete RCPF1,8MP.S.RIC

Il campione è stato prodotto mescolando le polveri di granulometria $45 \le x < 500 \ \mu m$. Seguendo la procedura adottata da *Xiantao et alii* [24] sono state inserite nel TAV per un trattamento di ricottura di 1 *h* alla temperatura di 800 °*C* in vuoto con backfilling di argon, a cui è seguito un raffreddamento in vuoto. L'obiettivo era quello di distendere le tensioni residue presenti nei grani di polvere a seguito della frantumazione, con la conseguenza di migliorare le caratteristiche meccaniche e magnetiche.

Dopo essere state prelevate dal forno le polveri erano diventate più scure, lasciando a intendere che ci fosse dell'aria residua quando erano state poste nel TAV e che questo le abbia ossidate.

Come nel caso precedente esse sono state mescolate con 1,8wt% di resina fenolica, omogeneizzate nella turbola e pressate a freddo a 600 *Mpa*. Infine si sono inserite nella stufa a vuoto per la reticolazione della resina e sono state estratte a $40^{\circ}C$.

In Figura 4.25 si mostra il campione dopo aver terminato il trattamento termico e essere stato tagliato.



Figura 4.25 Il campione RCPF1,8MP.S.RIC a sinistra e una sua sezione a destra

Appare subito evidente la geometria definita e solida del materiale. La sua sezione presenta inoltre un taglio netto e preciso questa volta, e la microstruttura sembra omogenea ad un esame visivo. Si noti il colore molto scuro del campione.

Vista la coerenza strutturale si è potuto calcolare questa volta la densità apparente del pezzo, che si è stimata in $\rho = 5,64 \ g/cm^3$. Il valore è in linea con i risultati da letteratura.

4.5.3 I sinterizzati RCNSMP.S e RCNSMP.S.mag

Per quanto riguarda il primo, esso è stato ottenuto seguendo gli step usati per il campione RCNSMP.S, con la differenza che la polvere usata aveva una granulometria $x < 45 \,\mu m$. Per quanto riguarda il secondo, esso è stato magnetizzato durante la fase di pressatura, inserendo degli avvolgimenti di rame intono al punzone e al contro-punzone della pressa. In particolare si sono avvolte 74 spire per parte rispettivamente ed è stata flussata una corrente di 35 *A* limitata a 50 *V* in modo da creare un campo magnetico uniforme sulla polvere (a tale scopo la corrente deve circolare in senso opposto negli avvolgimenti). Si mostra la strumentazione in Figura 4.26.



Figura 4.26 Gli avvolgimenti su punzone e contro-punzone per magnetizzare la polvere

In Figura 4.27 si può osservare il campione RCNSMP.S. Come per il plastomagnete precedente, anche in questo caso la setacciatura ha avuto un effetto decisamente positivo sulla struttura: gli spigoli appaiono definiti e il campione solido. Nonostante ciò la superficie di taglio è irregolare, rimanendo il magnete riciclato molto fragile.

All'interno della sezione si nota una composizione spugnosa grigio chiaro, di aspetto molto simile ai magneti sinterizzati vergini.

La densità apparente ha invece registrato un valore di $\rho = 5,44 \ g/cm^3$, pari solamente al il 72% di quella teorica.



Figura 4.27 Il campione RCNSMP.S a sinistra e la sua sezione a destra

La Figura 4.28 mostra invece il campione RCNSMP.S.MAG, in cui si è cercato di "congelare" la polvere anisotropica riciclata in modo che i domini magnetici fossero concordi.

Il metallo ottenuto è meno solido del precedente e non si è riuscito a tagliare senza che si fratturasse. Nonostante ciò gli spigoli sono ben definiti e la struttura mostrata in sezione (identica a quella precedente, la differente tonalità di grigio deriva dall'esposizione della foto) è quella che si può osservare anche nei magneti vergini, con la differenza che lì è più densa. La densità apparente ha registrato $\rho = 5,48 \ g/cm^3$ che rappresenta il 73% di quella teorica.



Figura 4.28 Il campione RCNSMP.S.MAG a sinistra e la sua sezione a destra

4.6 Analisi magnetiche

I campioni prodotti sono stati magnetizzati ponendoli all'interno della bobina di Figura 4.29, in grado di produrre un campo magnetico di oltre 5 T.



Figura 4.29 La bobina del magnetizzatore

Si è poi misurata la loro caratteristica magnetica nell'isteresigrafo di Figura 4.30. Il procedimento prevede l'inserimento dei magneti tra i gioghi, assieme alla bobina di misura che si nota a destra in figura. Dopo che i poli, a cui corrispondono i gioghi dell'isteresigrafo, sono serrati, la macchina provvede a produrre un campo smagnetizzante e la bobina misura la risposta di induzione magnetica del campione, riportandola in un grafico. Questa contiene la caratteristica B-H del magnete nel secondo quadrante, assieme alla curva di magnetizzazione J, allo stesso modo di quanto detto nel paragrafo 1.3.3.



Figura 4.30 A sinistra l'isteresigrafo e a destra la bobina LJT26

I risultati ottenuti dai magneti prodotti fino a questo punto sono riportati in Tabella 4.3-Tabella 4.4

RCPF1,8M	P ₁	RCPF1,8MP2		RCNSMP	
B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}
0.283 T	237.23 kA/m	0.326 T	264.59 kA/m	0.405 T	161.70 kA/m

Tabella 4.3 Valori di induzione residua e campo coercitivo per i campioni non setacciati

Tabella 4.4 Valori di induzione residua e campo coercitivo per i campioni setacciati

RCPF1,8MP.	S.RIC	RCNSMP.S		RCNSMP.S.MAG	
B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}
0.161 T	30.71 kA/m	/	9,70 kA/m	/	/

Le curve di isteresi sono invece riportate del capitolo 6. Qui basti notare quanto segue:

- 1. Il miglior plastomagnete ottenuto è quello non setacciato e raffreddato in vuoto. Questo ha registrato il 51,7% di induzione residua e il 28% di campo coercitivo rispetto ad un plastomagnete commerciale con $B_r = 0,63 T$; $H_{cj} = 950 kA/m$.
- 2. Il miglior sinterizzato è quello non setacciato. Questo ha registrato il 33,7% di induzione residua e il 12,4% di campo coercitivo rispetto ad un sinterizzato commerciale con $B_r = 1,2$ T; $H_{ci} = 1300$ kA/m.
- 3. I sinterizzati setacciati non hanno prodotto dei campioni ferromagnetici.

4.7 Analisi dei campioni e delle polveri setacciate

In virtù dei risultati inaspettati nella magnetizzazione dei sinterizzati, si sono effettuate delle ulteriori analisi XRF e delle analisi di diffrattometria con raggi x, XRD, sui campioni prodotti e sulle polveri setacciate.

L'obiettivo principale, era quello di indagare se si verificasse una separazione di fase tra le diverse granulometrie di polvere in seguito alla frantumazione e la setacciatura. Si è ipotizzato che questo potesse avvenire, per via della diversa tenacità a frattura tra la fase ricca di Nd e quella di NdFeB. Diverse fonti in letteratura citano a proposito il fatto che la frantumazione meccanica comporta una rottura a bordo grado nel magnete vergine, dove i grani della matrice di $Nd_2Fe_{14}B$ sono saldati tra di loro dalla fase ricca di Nd. Se per qualche ragione la macinazione con mulino a palette fosse stata più efficace sulla fase di Nd, questo elemento si sarebbe concentrato maggiormente nelle taglie piccole di polvere durante la setacciatura.

4.7.1 Analisi XRF

Le prime analisi sono state effettuate sui campioni non setacciati, per avere un controllo sulla loro qualità. Come composizione chimica di riferimento si è presa ancora quella calcolata in precedenza: $Fe_{rif-xrf} = 78,96\%$; $Nd_{rif-xrf} = 21,03\%$.

Si può osservare in Tabella 4.6 che i plastomagneti non setacciati mostrano una elevata coerenza con il riferimento.

Il sinterizzato non setacciato si discosta invece dello 0,7% per il Fe e del 2,6% per il Nd, facendo pensare che il trattamento termico diverso abbia influito sulle percentuali di elementi presenti al suo interno.

Si ricorda che con questa analisi si è in grado di ottenere solo un'idea qualitativa della reale composizione del campione. Anche in presenza di particelle ossidate, che rappresenta la forma di contaminazione più probabile per la produzione dei magneti in NdFeB, lo strumento continua a conteggiare solo gli elementi più pesanti, ovvero il Fe e il Nd in questo caso. A riprova di ciò basti osservare che nei plastomagneti, in presenza dell'1,8% di resina fenolica, non si rilevano atomi di carbonio.

Tabella 4.5 Risultati analisi XRF per i campioni non setacciati

RCPF1,8MP1		RCPF1,8MP2		RCNSMP	
Fe%	Nd%	Fe%	Nd%	Fe%	Nd%
78,97	21,03	78,92	21,08	79,51	20,49

Si sono dunque analizzate anche tre granulometrie di polvere prodotte durante la setacciatura, mostrate in Tabella 4.6.

Si nota che tutte e tre si discostano dal riferimento di circa 1,8% per quanto riguarda il Fe e del 6,7% per il Nd. Il valore è elevato, soprattutto per quanto riguarda il neodimio, e potrebbe essere indice di una contaminazione. Il risultato più interessante è però che i tre campioni mostrano un dato coerente tra di loro. Possiamo quindi escludere, sulla base dei risultati XRF, che la setacciatura comporti una separazione delle fasi nelle diverse granulometrie.

x < 4	45 μm	$125 \le x < 250 \mu m$			<i>x</i> ≥	<u>2 500µm</u>
Fe%	Nd%	Fe%	Nd%	Fe%	,)	Nd%
80,40	19,6	80,33	19,77	80,4	-1	19,54

Tabella 4.6 Risultati analisi XRF per tre taglie di polvere setacciata

Infine nell'analisi sui campioni preparati con polveri setacciate, in Tabella 4.7, si osserva nel plastomagnete la variazione di 0,65% per quanto concerne il Fe e di 2,4% per il Nd, mentre nel sinterizzato si osserva si nota una variazione di 0,4% nel Fe e l'1,5% nel Nd. Vale la pena inoltre osservare la discordanza del 2,4% nei valori di Fe e del 9% nei valori del Nd tra il plastomagnete ricotto e le polveri setacciate. Questo dato conferma l'ipotesi che il trattamento di ricottura abbia alterato la materia prima.

RCPF1,8MP.S.RIC		RCNSMP.S		
Fe%	Nd%	Fe%	Nd%	
78,44	21,56	79,30	20,70	

Tabella 4.7 Risultati analisi XRF per due campioni setacciati

4.7.2 Analisi XRD

Per avere un'ulteriore conferma dei risultati ottenuti con l'XRF si è effettuata anche un'analisi diffrattometrica con raggi x, XRD, sui quattro campioni di polvere. Questa prova aveva anche lo scopo di escludere che la fase di $Nd_2Fe_{14}B$ fosse stata danneggiata o fortemente incrudita dalla frantumazione meccanica, come suggerito da *Wang et alii* [25]. I risultati della prova, riportati sotto in Figura 4.31- Figura 4.32- Figura 4.33 e Figura 4.34 sono stati confrontati con spettri di $Nd_2Fe_{14}B$ trovati in letteratura e riportati nell'Appendice D.



Figura 4.31 Analisi XRD della polvere $x < 45 \,\mu m$



Figura 4.32 Analisi XRD della polvere $125 \le x < 250 \,\mu m$



Figura 4.33 Analisi XRD della polvere con $250 \le x < 500 \ \mu m$



Figura 4.34 Analisi XRD della polvere con $x \ge 500 \ \mu m$

Dai risultati sperimentali si può notare come gli spettri presentino sostanzialmente lo stesso *pattern* di diffrazione, mostrando i picchi più elevati in $2\theta = 33^\circ$; 37,3°; 42,3°. Si osservano però differenze nell'intensità del segnale, decisamente più alta per la frazione di polvere più fine. Inoltre le altezze relative tra il picco a 33°, quello a 37,3° e quello a ~39° (non indicizzato nei grafici) variano leggermente.

Osservando in appendice i grafici (b), (c) e (d) è possibile trovare un sostanziale riscontro per tutti i picchi trovati nella polvere analizzata. Nei casi (a) (e) e (f) sono presenti invece alcune differenze.

Innanzitutto in (b), (c) e (d) il picco con intensità maggiore è a 42,3 °C, come da dati sperimentali e sembra coincidere con il piano (410) [12].

Nei diffrattogrammi (a), (e) e (f) risulta invece come il piano ad intensità maggiore sia quello (006) a 44 °. Questo picco è anche presente (non indicizzato) nell'analisi sperimentale effettuata ma ad intensità minore.

Sempre in (a), (e) e (f) è presente un picco elevato a $\sim 29^{\circ}$, corrispondente al piano (004). Questo risulta pressoché assente nel risultato sperimentale.

Le fonti (a) e (g) riportano infine alcuni picchi dell'ossido di neodimio. I picchi in 31° e 33° indicati come Nd_xO_y in (a) sembrano in effetti coincidere con i medesimi picchi nei grafici sperimentali. L'attribuzione non risulta tuttavia chiara in quanto in altri spettri gli stessi picchi vengono indicizzati come $Nd_2Fe_{14}B$, inoltre non vi è concordanza tra (a) e (g).

Il picco di Nd_2O_3 a ~26°C di (g) potrebbe infine coincidere con quello dei risultati sperimentali che sembra però più spostato sulla destra a 27 °C.

In conclusione anche le analisi XRD hanno confermato che la setacciatura non comporta una separazione di fase, inoltre non ci sono dati che evidenziano una contaminazione o un danneggiamento, durante la comminuzione, della microstruttura del magnete.

4.7.3 Analisi magnetiche delle polveri setacciate.

Un ulteriore modo per verificare la qualità delle polveri magnetiche prodotte era quello di misurarne le proprietà magnetiche.

Per ottenere questo risultato si è scavato un cilindro di plastica con una cavità, anch'essa cilindrica, in cui le polveri sono state inserite, compattate a mano e magnetizzate. In Figura 4.35 si mostrano la struttura in plastica e un campione di polvere dopo essere stato magnetizzato e estratto.

In questa analisi si è misurata anche una polvere commerciale per plastomagneti della ditta Magnetquench (sarà indicata con la sigla MQ in seguito), per avere un riferimento.



Figura 4.35 A sinistra il primo porta campione per magnetizzare la polvere, a destra la polvere dopo essere stata estratta.

In Figura 4.36 si mostra la strumentazione di misura. Le polveri magnetizzate sono state inserite, cercando di mantenere l'allineamento ottenuto grazie alla magnetizzazione, nel portacampione metallico della figura a sinistra. Questo a sua volta viene posto nella cavità di un piatto, tra i giochi dell'isterisigrafo, assieme alla bobina di misura.

Sia il portacampione che il piatto sono in bronzo armonico, con una permeabilità magnetica $\mu_r \sim 1$, vicina a quella dell'aria. La polvere è invece fermata con due dischi di lega *permalloy* (lega di nickel e ferro con una permeabilità magnetica $\mu_r \sim 10^5$), anch'essi osservabili in figura a sinistra. Questa disposizione consente al flusso magnetico creato dalla macchina di attraversare la polvere (il NdFeB possiede $\mu_r = 1,05$) e non disperdersi sulle pareti del portacampione.



Figura 4.36 A sinistra il portacampione e la polvere x>500 dopo essere stata misurata, a destra la disposizione del piatto in bronzo armonico per misurare le caratteristiche magnetiche

I valori di campo coercitivo e induzione residua ottenuti sono i seguenti:

x <	: 45 μm	$45 \le x < 125 \mu m$		$45 \le x < 125$		$125 \le x < 250 \ \mu m$	
B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}		
0.285 T	137.451 kA/m	0.248 T	207.35 kA/m	0.356 T	381.22 kA/m		

Tabella 4.8 Valori di induzione residua e campo coercitivo per le frazioni di polvere fina

Tabella 4.9 Valori di induzione residua e campo coercitivo per le frazioni di polvere grossolana e MQ

$250 \leq x$	<i>κ</i> < 500 μm	$x \ge$	500µm	Magnetquench	
B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}	B _r	H _{cj}
0.487 T	392.632 kA/m	0.38 T	355.54 kA/m	0.305 T	980.69 kA/m

Alcune conclusioni che possiamo trarre sono:

- La polvere prodotta è in effetti ferromagnetica; diminuendo di taglia cresce nelle sue proprietà fino a 250 ≤ x < 500 μm, per poi tornare approssimativamente a quelle iniziali e decrescere nelle frazioni più fini. Questo comportamento trova riscontro con l'analisi di *Xiantao et alii* [24].
- 2. I valori di induzione residua sono ridotti dal fatto che i campioni compattati a mano presentano numerosi vuoti in cui non si genera contributo magnetico.
- 3. I valori di campo coercitivo sono decisamente inferiori al campione di polvere commerciale, mentre i valori di induzione residua sono più alti in tre casi su cinque,

confermando che la polvere riciclata proviene da sinterizzati, con un valore di B_r intrinseco più elevato della polvere da plastomagneti.

Senza dubbio il fatto che le polveri riciclate siano anisotrope, mentre quella magnetquench sia isotropa, influisce sulla differenza di H_{cj}. In caso di allineamento non ottimale delle polveri anisotrope si generano infatti zone in cui le linee di campo si chiudono tra particelle vicine, inficiando le proprietà finali del magnete. Tuttavia, questa spiegazione non sembra sufficiente a giustificare una tale caduta nei valori di campo coercitivo.

4.8 Campioni setacciati magnetizzati

Nel seguito si mostrano gli ultimi campioni realizzati in questo lavoro di tesi. Si tratta di tre plastomagneti e quattro sinterizzati.

I risultati ottenuti, tenendo conto anche del campione RCNSMP.S.mag sono riportati in Tabella 4.10 per i plastomagneti e in Tabella 4.11 per i sinterizzati riciclati. Si sono anche sinterizzati dei campioni usando la polvere magnetquench, MQ, i cui risultati sono mostrati in Tabella 4.12.

Sia i sinterizzati, che i plastomagneti, sono stati realizzati questa volta con polvere con granulometria $45 \le x \le 500 \ \mu m$, prediligendo dove possibile quella $125 \le x \le 500 \ \mu m$, visti i migliori risultati dati nell'analisi magnetica.

Nella nuova nomenclatura, "MAG" in maiuscolo indica un nuovo metodo (riportato sotto) di allineare la polvere anisotropa prima di pressarla, ed è da distinguersi da "mag", che indica il metodo riportato precedentemente. "Ar" indica che il campione è stato macinato in argon.

RCPF1,8	MP.S.MAG ₁	RCPF1,8MP.S.MAG ₂		RCPF1,8MP. Ar .S.mag	
B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}	B _r	H _{cj}
0.291 T	278.03 kA/m	0.309 T	246.75 kA/m	0.429 T	313.72 kA/m

Tabella 4.10 Valori di induzione residua e campo coercitivo per i plastomagneti setacciati

T 1 11 4 4 4 T T 1 . 1.		• •	• . •			•	
l'abella 4.11 Valori di	induzione	residua e campo) coercitivo p	per 1 s	sınterizzatı	setaccia	.tı

RCNS	CNSMP.S.mag RCNSMP.S.MAG ₁		MAG ₁	RCNSMP.S.MAG ₂	
B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}
/	/	/	/	/	/

Tabella 4.12 Valori di induzione residua e campo coercitivo per i campioni MQ sinterizzati di riferimento

]	MQ ₁	MQ ₂		
B_r	H _{cj}	B_r	H _{cj}	
0.188 T	26.082 kA/m	0.343 T	59.338 kA/m	

4.8.1 Plastomagneti

Per quanto riguarda i primi due plastomagneti, si è sperimentato come anticipato un nuovo metodo di allineamento delle polveri. Questa necessità è sorta dall'ipotesi che, magnetizzando le polveri durante lo stampaggio con la strumentazione mostrata in Figura 4.26, il campo magnetico generato dagli avvolgimenti sul punzone e sul contro-punzone si chiuda lungo le pareti della camera dello stampo. Non agisce quindi in maniera efficace nell'allineare le particelle anisotrope. Si consideri infatti che la permeabilità dell'acciaio è $\mu_r = \sim 100$, mentre come detto per il NdFeB vale $\mu_r = 1,05$. Questo significa che le linee di campo magnetico vedono nella polvere una sorta di 'barriera' e tendono a deviare piuttosto che attraversarla.

Per ottenere un allineamento migliore si è scelto di usare quindi il magnetizzatore. Inoltre questa volta si è deciso di stampare i campioni con la forma a disco.

Questa geometria permetteva infatti di produrre un nuovo portacampione, mostrato in Figura 4.37, in cui magnetizzare le polveri nella stessa direzione in cui sarebbero state pressate, ovvero l'asse del cilindro. In Figura 4.38 si mostra lo stampaggio del campione RCPF1,8MP.S.MAG₁.



Figura 4.37 Portacampione di plastica cilindrica con all'interno le polveri appena magnetizzate.



Figura 4.38 Stampaggio del campione RCPF1,8MP.S.MAG1

Il primo campione cilindrico è risultato con una struttura ben definita, ma con proprietà magnetiche non molto migliori dei primi plastomagneti. Si è osservato, utilizzando un foglio contenete polvere di ferro, che chiameremo semplicemente "carta verde", che già sulla superficie sono presenti delle zone, in chiaro in Figura 4.39, dove le linee di campo si richiudono su sé stesse (mentre le zone scure in figura sono visualizzate dove le linee sono uscenti). Dunque l'allineamento ottenuto con il nuovo metodo di magnetizzazione non è stato efficace.

Il processo è stato infatti complicato dal fattore di forma del disco, con un rapporto diametro/altezza molto basso. Questo comporta una notevole difficoltà a estrarre la polvere magnetizzata dal cilindro nero e inserirla nella camera dello stampo mantenendo la forma della polvere coerente.

Il campione RCPF1,8MP.S.MAG₃ rappresenta un secondo tentativo di ottenere un migliore risultato. Purtroppo si vede dalla carta verde che il magnete presenta il medesimo problema. Entrambi i campioni presentavano una densità di 5,8 g/cm^3 .



Figura 4.39 Il campione RCPF1,8MP.S.MAG₂ dopo essere stato estratto dal forno a sinistra. A destra il campo magnetico che il magnete produce visualizzato con la carta verde.



Figura 4.40 Il campione RCPF1,8MP.S.MAG₃ dopo essere stato estratto dal forno a sinistra. A destra ancora il suo campo magnetico visualizzato con la carta verde.

4.8.2 I Sinterizzati

Per quanto riguarda i sinterizzati, i problemi riscontrati fino a questo momento erano due: la bassa densità dei campioni e l'assenza di comportamento ferromagnetico nei setacciati.

Si è scelto allora di sinterizzare un magnete con della polvere commerciale Magnetquench, inoltre si è incrementato il tempo di permanenza in forno da 1 a 5 h e la temperatura da $1080^{\circ}C$ a $1100^{\circ}C$ (è rimasta invariata invece la scelta di flussare argon durante il riscaldamento e il mantenimento in temperatura e raffreddare invece il campione in vuoto). Il campione prodotto è mostrato in Figura 4.41.

Si nota la buona coerenza strutturale e che la colorazione ottenuta è la stessa dei magneti vergini. La densità apparente calcolata è di $6,78 \ g/cm^3$; un deciso miglioramento ma comunque ancora molto inferiore al valore 7,5 g/cm^3 teorico.



Figura 4.41 Il campione MQ1 e la sua sezione a destra

Il magnete si presenta ancora molto fragile, e si è spezzato a seguito di un urto, mostrando la sua sezione.

Qui si possono notare due diverse microstrutture: la maggior parte del campione è grigio scintillante, mentre una piccola area, evidenziata nella foto, si presenta opaca e dall'aspetto più poroso. Si è scoperto, in seguito a magnetizzazione, che questa zona era l'unica ferromagnetica, mentre la restante parte del campione non produceva un campo di induzione residuo. Questo spiega anche la modesta proprietà magnetica trovata.

A conferma di quanto detto si veda la foto con la carta verde sovrapposta al campione in Figura 4.42.



Figura 4.42 L'area magnetica del campione MQ1

Visti i problemi riscontrati nei plastomagneti, si è modificata nuovamente la modalità di allineamento della polvere.

Nei campioni RCNSMP.S.MAG₁₋₂ essa è stata allineata nel bussolotto bianco di Figura 4.35, e poi 'sdraiata' per essere stampata con la forma Charpy. Si tratta dunque di una pressatura in direzione perpendicolare all'allineamento. Questa volta è stato più facile estrarre le particelle dal portacampione mantenendole allineate.

Mentre il campione RCNSMP.S.MAG₁ è stato stampato a 600 MPa, per quello RCNSMP.S.MAG₂ si è usata una pressione di 700 *MPa*, per verificare se si registravano miglioramenti nella densità finale.

I due riciclati sono stati poi posti a sinterizzare insieme ad un terzo pezzo, preso a riferimento, stampato con polvere commerciale a 600 MPa e denominato MQ₂. Questa volta il trattamento termico prevedeva la permanenza a $1080^{\circ}C$ per 5 h, lasciando gli altri parametri invariati.

In Figura 4.43 si mostra il primo campione dopo essere stato estratto dal forno, assieme alla sua sezione. Si nota subito un'evidente crepa in quasi tutta la sua lunghezza. Nonostante la densità sia cresciuta rispetto ai precedenti campioni riciclati e sinterizzati, registrando 5,9 g/cm^3 , le proprietà meccaniche sono scese, indice di un tempo eccessivo in forno.



Figura 4.43 Il campione RCNSMP.S.MAG1 e la sua sezione

Si ottiene la stessa sensazione osservando il secondo campione in Figura 4.44. La densità ha registrato un valore di 6,01 g/cm^3 , tuttavia il campione si è crepato in forno. Inoltre la microstruttura della sezione ricorda la porzione non magnetica del campione MQ₁ e si allontana quindi da quella ricercata.

Come riportato sopra anche i campioni RCNSMP.S.MAG₁₋₂ non sembrano ferromagnetici.



Figura 4.44 Il campione RCNSMP.S.MAG₂ e la sua sezione

L'ultimo sinterizzato si osserva in Figura 4.45. Questa volta la struttura appare compatta e senza crepe. Inoltre la sezione di taglio risulta quasi intatta, salvo per la parte finale. Come riportato sopra il campione ha mostrato modeste proprietà magnetiche.



Figura 4.45 Il campione MQ₂ e la sua sezione

Per quanto riguarda la sinterizzazione, a seguito di questo capitolo risulta evidente che vi sono dei problemi sia nella polvere che nel trattamento stesso.

La prima conclusione la si può trarre osservando che i campioni di riferimento MQ₁₋₂, pur se con valori scarsi, hanno mostrato proprietà magnetiche.

La seconda deriva dal fatto che la densità registrata risulta ancora troppo bassa. Sembra che la strada corretta da percorrere non sia dunque quella di aumentare il tempo o la temperatura del trattamento, rispetto al valore di $1080^{\circ}C$ e 1h applicati inizialmente. Sono necessari tuttavia più test per ottimizzare le variabili del processo.

4.8.3 Il campione RCPF1,8MP.Ar.S.MAG

Questo campione viene analizzato a parte in quanto la polvere riciclata di cui è composto è stata prodotta flussando argon, facendo particolare attenzione a saturare la glove box. Le sue polveri hanno una taglia compresa tra 125 e 500 μm . Inoltre a differenza degli altri esso presenta uno spessore molto minore, di appena 1,77 mm, per via della quantità esigua di materia prima che rimaneva a disposizione.

La struttura ottenuta, mostrata in Figura 4.46, appare compatta e omogenea e il campione ha fatto registrare una densità di 5,6 g/cm^3 in analogia agli altri plastomagneti riciclati.



Figura 4.46 Il campione RCPF1,8MP.Ar.S.mag

Le proprietà magnetiche di questo campione sono le migliori ottenute in questa tesi. Si ritiene che ciò sia dovuto sia alla minor ossidazione della polvere durante la comminuzione, come si evidenzia nelle analisi SEM e si approfondisce nel capitolo seguente, sia ad un miglior orientamento dei domini magnetici in fase di pressatura, dovuto al ridotto spessore del campione.

4.9 Analisi al microscopio

I campioni più significativi sono stati inglobati in un polimero termoplastico (leucite) e lucidati con carte abrasive a finezza crescente fino a $3\mu m$. In seguito sono stati analizzati al microscopio ottico.

In alcuni casi, per evidenziare la struttura del metallo si è anche eseguito un attacco chimico con un reagente di Viella. In Figura 4.47 si mostra l'inglobatrice usata.



Figura 4.47 L'inglobatrice usata per preparare i campioni per la lucidatura

Al fine di osservare la microstruttura dei campioni di partenza, anche la polvere più grossolana è stata mischiata con la leucite, lucidata e analizzata al microscopio ottico. In Figura 4.48 si vede questo campione assieme ad altre quattro sezioni di magneti riciclati. La lucidatura dei prodotti più fragili, in particolare dei non setacciati, è stata complicata dalla loro scarsa coerenza meccanica.



Figura 4.48 La polvere da $x \ge 500 \ \mu m$ dopo essere stata inglobata e lucidata a sinistra. A destra quattro altri campioni riciclati.

Infine si sono analizzati diversi campioni al microscopio elettronico, SEM, sia attraverso gli elettroni secondari, che in modalità EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Tra questi vi sono state alcune granulometrie di polvere, con l'obiettivo di determinare se durante la frantumazione le polveri venissero contaminate da azoto o ossigeno (presente nella camera o nell'azoto stesso).

I campioni osservati sono stati:

- una vecchia polvere riciclata di NdFeB presa come riferimento
- le polveri macinate con l'usuale quantità di azoto e setacciate.
- un campione di polvere macinato ponendo particolare cura a saturare la camera con l'azoto e incrementando i tempi di lavaggio, rispetto a quelli calcolati nel paragrafo 6.2, a circa 20 min.
- Lo stesso campione di sopra ma setacciando le poveri.
- Un campione di polvere macinata in presenza di Ar

Un altro campione osservato è stato un pezzo di magnete vergine in cui era stata esposta una zona di superficie per via del cedimento del rivestimento di nickel. Questo è mostrato in Figura 4.49, dopo che è stato rimosso il nickel rimanente per evidenziare la superficie del magnete. Come si nota si vedono chiaramente tre colorazioni: una color blu acceso, una grigio scuro e l'altra grigio chiaro (quella abituale). Si è accertato che ai colori corrispondevano diversi livelli di ossidazione del campione.



Figura 4.49 Un magnete vergine ossidato in seguito al distaccamento di una parte del rivestimento protettivo

Con lo stesso obiettivo è stata anche svolta un'analisi EDS su un campione dopo essere stato smagnetizzato e privato dello strato di nickel.

Accadeva spesso infatti che sulla superficie dei magneti vergini rimanessero delle macchie scure dove prima erano incollati all'acciaio. Si voleva dunque verificare se questo fenomeno fosse dovuto alla degradazione della colla polimerica che riuscisse, durante la smagnetizzazione in temperatura, a penetrare la struttura e contaminare il campione.

Nelle analisi si è trovato effettivamente un quantitativo maggiore di ossigeno nella zona evidenziata.



Figura 4.50 Un campione dopo essere stato smagnetizzato e privato dello strato di Nickel. Si vede una macchia di colla

4.10 Liberazione delle polveri da plastomagneti

L'attività finale di questa tesi sperimentale consisteva nell'accertare la possibilità di rigenerare le polveri di NdFeB da plastomagneti. Per raggiungere questo obiettivo, risulta necessario separare la parte metallica da quella polimerica.

Si sono analizzate due possibilità a proposito: la prima consiste nel solubilizzare la resina in un solvente, ottenere la precipitazione della polvere magnetica e effettuare la separazione tramite filtraggio. La seconda proposta prevede invece di pirolizzare la frazione organica in atmosfera protetta.

In letteratura sono presenti diversi esempi circa lo scioglimento di polimeri termoplastici in solventi organici. Tra questi uno dei più efficaci sarebbe l'1-2-dimetilbenzene, o Xylene, mostrato in Figura 4.51.



Figura 4.51 L'1-2 dimetilbenzene con i suoi tre isomeri

Tra i suoi vantaggi vi sono il costo contenuto e l'elevata temperatura di ebollizione (140 °C), che permette di usarlo come solvente a temperature elevante, incrementando la sua attività chimica e dunque l'efficacia.

Considerando che la cinetica di solubilizzazione in un solvente è legata non solo alla temperatura, ma anche alla dimensione della superficie attiva attaccata, si può incrementare ulteriormente l'efficacia del processo tramite la pellettizzazione del plastomagnete e l'introduzione di un agitatore meccanico. Nel caso dei termoplastici semi-cristallini, una tecnica interessante può anche essere quella di indurre l'amorfizzazione del polimero tramite il riscaldamento, seguito da un rapido raffreddamento che non permetta ai domini cristallini di riformarsi (in azoto liquido per esempio). Il polimero amorfo dovrebbe così presentare forze di legame inter-catena molto più deboli e quindi sciogliersi più velocemente.

Nel caso di plastomagneti prodotti con polimeri termoindurenti, la liberazione delle polveri magnetiche tramite solubilizzazione della resina diventa più complessa. Essi sono infatti, almeno nominalmente, difficilmente solubili o totalmente insolubili nella maggior parte dei prodotti chimici.

La seconda possibilità consiste invece nel degradare il polimero tramite un trattamento di pirolisi, ovvero un riscaldamento in assenza di ossigeno. Questo processo ha però lo

svantaggio di richiedere grandi quantità di energia (a seconda del materiale si devono raggiungere tra i 400 e *i* 600 $^{\circ}C$), inoltre porta facilmente al danneggiamento della fase che si desidera recuperare.

Nel caso della polvere di NdFeB, essa non può venire a contatto ad alte temperature né con O_2 , né con N_2 , inoltre la lega metallica vedrebbe ridurre le proprie proprietà magnetiche anche qualora il *C* della matrice diffondesse al suo interno.

In ultimo, scegliere questa modalità di processo nella presente attività sperimentale, comportava la concreta possibilità di danneggiare il TAV durante il trattamento, per via delle frazioni organiche che evaporando sarebbero andate ad intasare le valvole di sfiato della macchina. Per questa ragione si è scelto di procedere testando la solubilizzazione.

Si avevano a disposizione tre tipi di campioni: NdFeB + resina epossidica 3,3 wt%. NdFeB + resina fenolica 3,3 wt%, $NdFeB + PA_620 wt\%$. Di questi sono stati trattati solo il primo e l'ultimo. Non è infatti stato trovato un solvente in cui sciogliere la resina fenolica.

4.10.1 Riciclaggio di polvere di NdFeB da plastomagneti con resina epossidica

Per quanto riguarda il campione epossidico, si è prelevato un pezzo di plastomagnete smagnetizzato di circa 1g e lo si è inserito in un'ampolla di vetro, assieme ad un magnete, per permettere la successiva agitazione meccanica (Figura 4.52).



Figura 4.52 Il plastomagnete (nero) e il magnete (bianco) per permettere l'agitazione meccanica.

In seguito si sono inseriti 25 ml di Xylene puro al 97% e si è montata l'ampolla sulla torre di distillazione di Figura 4.53.

Questa prevedeva la presenza di un condensatore in vetro raffreddato ad acqua, un contenitore con olio siliconico in cui si è immerso il contenitore in vetro e un fornello

riscaldato e in grado di produrre un campo magnetico rotante che inducesse agitazione nella soluzione, per mezzo del magnete bianco.



Figura 4.53 La torre di distillazione usata per permettere la condensazione e la precipitazione dello xylene evaporato. A destra si osserva l'olio siliconico necessario per mantenere in temperatura il contenitore di vetro con il materiale.

Dopo essere stato tenuta per circa 5h a $123^{\circ}C$, la resina epossidica si era tutta sciolta. L'ultimo passaggio per liberare la polvere è consistito in un filtraggio a caldo, con aspirazione di aria, tramite la strumentazione di Figura 4.54.



Figura 4.54 La strumentazione di filtraggio. Sul materiale spugnoso di destra di è posto un ulteriore filtro di carta.

Si mostrano le polveri liberate ed essiccate in Figura 4.55.



Figura 4.55 Polveri di NdFeB estratte

4.10.2 Riciclaggio di polvere di NdFeB da plastomagneti con PA6

I campioni con PA_6 si presentavano sotto forma di filo estruso. Si sono dunque tagliati alcuni pezzi ed essi sono stati inseriti nell'ampolla in Figura 4.56.

Questa volta si è usato come solvente l'1 - metil, 2 - pirrolidinone, la cui formula chimica è mostrata anch'essa in figura.



Figura 4.56 Filo di NdFeB+PA₆ tagliato in pezzi a sinistra. A destra la formula bruta dell'1 – *metil*, 2 – *piriddone*.

Per 246,8 mg di prodotto si sono usati circa 12 ml di solvente e si è posto il campione a sciogliere a temperatura ambiente in presenza della sola agitazione meccanica per una notte. Al mattino seguente, la reazione non era conclusa, si è dunque montato nuovamente l'ampolla sull'apparato di distillazione e si è alzata la temperatura a 100 °C.

Questi accorgimenti hanno permesso la totale separazione della polvere dal polimero. Tuttavia la filtrazione si è rivelata complicata, infatti un piccolo abbassamento di temperatura ha portato alla gelificazione della poliammide, presente peraltro in quantià molto maggiore rispetto alla resina epossidica del caso precedente.

Il PA_6 ha quindi intrappolato le polveri non più per mezzo di legami chimici, ma per semplice adesione meccanica. Si è quindi cercato di completare il processo effettuando delle aggiunte di solvente e aiutandosi con dell'acetone e tramite agitazione manuale.

In Figura 4.57 si nota nella foto di sinistra la polvere separata e il polimero gelificato che lo trattiene. In quella di destra si osserva l'apparato di filtraggio "ingolfato" dalla sostanza. In Figura 4.58 si mostra infine la polvere liberata.



Figura 4.57 Due momenti nel filtraggio della polvere



Figura 4.58 Polvere MQ liberata dalla poliammide.

5. Discussione dei risultati

In questo capitolo si mostrano con un breve commento le immagini più significative dei campioni fatte con il microscopio ottico e con quello elettronico e si discutono i risultati dell'analisi EDS.

Si riportano in seguito le caratteristiche magnetiche B-H e J-H nel secondo quadrante dei campioni magnetici. Infine si discutono i risultati dell'analisi TGA svolta sulle polveri liberate dai plastomagneti.

5.1 Microscopia ottica

Come campione di riferimento si è lucidata fino a 3 μm la polvere da $x \ge 500 \mu m$, mostrata in Figura 4.48.

Dopo l'attacco chimico con il reagente di Viella l'immagine della superficie del campione a 200 ingrandimenti appare come in Figura 5.1. Qui si nota una struttura densa, con qualche porosità residua e un grano cristallino di forma poligonale e di dimensioni comprese tra i 10 e i 20 μm .



Figura 5.1 Polvere da 500 µm, 200x ingrandimenti, attaccato con reagente di Viella.

5.1.1 I Plastomagneti

Per quanto riguarda i plastomagneti, si riporta in Figura 5.2 un'immagine a basso ingrandimento del campione RCPF1,8MP₂, dove si nota una superficie molto rigata, a causa

della difficolta di lucidare il campione che tendeva a sbriciolarsi e perdere pezzi. Si può altresì osservare la dimensione grossolana delle particelle.

Data la presenza di porosità diffuse e le numerose righe, non è stato possibile attaccare chimicamente il magnete.

Le zone nere in figura all'interno delle particelle sono formate porosità, mentre, come negli altri plastomagneti, tra una particella e l'altra il colore nero è dovuto sia alla presenza del polimero, che alle porosità e ai solchi non illuminati né risolti dal microscopio.



Figura 5.2 RCPF1,8MP₂ 50x

Nel campione setacciato e ricotto mostrato in Figura 5.3 a 200 ingrandimenti si nota invece meglio la diversa granulometria delle particelle usate ($45 \le x < 500 \ \mu m$). Si osservano infatti alcuni elementi intorno ai 50 μm e altri che superano i 200 μm . L'attacco chimico ha in alcuni casi esposto il grano cristallino, che appare di dimensione immutata.

Le superfici dei campioni RCPF1,8MP.S.MAG₁₋₂ sono analoghe a questa e non sono mostrate.


Figura 5.3 RCPF1,8MP.S.RIC 200x, attaccato con reagente di Viella.

Infine si mostra un'immagine a 200 ingrandimenti del campione macinato in argon, in Figura 5.4. Si osserva una superficie con qualche riga, dovuta di nuovo alla scarsa coerenza meccanica del campione. Le particelle sono di dimensione variabile.



Figura 5.4 RCPF1,8MP.Ar.S.mag 200x

5.1.2 I sinterizzati

Il campione RCNSMP, in Figure 5.5-5.6, mostra una superficie molto porosa, in cui si riescono ancora a distinguere i grani di polvere uniti dai colli di sinterizzazione. Si è effettuato un ingrandimento a 200x sulla particella poligonale evidenziata. Qui a seguito di

attacco chimico è stato possibile individuare il grano cristallino del campione. Si nota che le dimensioni dei cristalli sono rimaste all'incirca immutate, con qualche elemento che raggiunge i $25 \ \mu m$.



Figura 5.5 RCNSMP 50x. Si evidenzia la zona ingrandita e attaccata nella successiva immagine



Figura 5.6 RCNSMP 200x. Attaccato con reagente di Viella.

In Figura 5.7 si mostra a basso ingrandimento il campione RCNSMP.S. La superficie che si osserva è costituita da tre strati: uno interno molto poroso, corrispondente alla porzione grigio chiaro nella foto di Figura 4.27, uno più denso in mezzo e un ultimo in superficie, corrispondenti al rivestimento grigio scuro.

Questo tipo di struttura multistrato si è presentata uguale anche nell'elemento RCNSMP.S.mag e molto simile in quelli RCNSMP.S.MAG₁₋₂. Sembrerebbe corretto attribuire l'origine di questa morfologia ad un incorretto trattamento termico.

Osservando questo campione, si ci rende conto che la sua bassa densità contribuisce senza dubbio alla perdita del carattere ferromagnetico; considerando che molti domini non sono mantenuti in posizione coerente dagli altri vicini, in quanto assenti.



Figura 5.7 RCNSMP.S.50x

Come anticipato una struttura simile è stata trovata nei campioni RCNSMP.S.MAG₁₋₂ e la si osserva in Figura 5.8.

Si nota una densità maggiore degli strati esterni rispetto all'immagine precedente, a fronte di solchi e vuoti dove il materiale si è spaccato in seguito alla sinterizzazione di 5h.



Figura 5.8 RCNSMP.S.MAG₁100x

I due campioni sinterizzati per 5h con polvere magnetquench sono mostrati infine in Figura 5.9-5.10. Le loro superfici sono più dense degli analoghi riciclati e non presentano la struttura a strati menzionata sopra.

Si osserva inoltre in entrambi la presenza di precipitati di forma più o meno allungata con una dimensione di qualche micron. Questi sporgono dalla superfice nell'immagine presa a microscopio e mostrata in Figura 5.9. L'effetto è ottenuto grazie ad un illuminazione radente delle lenti.

In figura 5.10 si nota invece che, essendo presenti perlopiù a bordo grano, i precipitati evidenziano la struttura cristallina del metallo. La dimensione dei grani del campione MQ2 è la più elevata riscontrata fino ora $(20 - 30 \ \mu m)$ e risente probabilmente del lungo tempo di sinterizzazione.



Figura 5.9 MQ₁ (Disco) 200x.



Figura 5.10 MQ₂ 500x.

5.2 Analisi al microscopio elettronico

L'analisi EDS, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, fornisce un sistema semi-quantitativo per individuare la presenza di elementi all'interno di un composto. La tecnica è più precisa sugli elementi più pesanti, distingue difficilmente l'ossigeno e l'azoto, mentre per atomi ancora più leggeri fornisce un errore di misura molto elevato, che ne impedisce l'utilizzo.

Nelle analisi presenti si riporta l'elemento trovato dallo strumento nella colonna di sinistra, successivamente si leggono in ordine, il peso percentuale (tenendo conto che lo strumento normalizza le quantità a cento), l'incertezza della precedente misura e la percentuale atomica.

La quantità di interesse sono nella seconda e nella terza colonna, che ci indicano le concentrazioni relative degli elementi, insieme alle loro incertezze.

5.2.1 Analisi della superficie dei campioni

Nel caso del campione di Figura 4.49 si nota che la concentrazione di ossigeno trovata cresce sensibilmente dalla zona di colore grigio chiaro usuale, a quella grigio scura, a quella blu (Figura 5.11).

	Zona bl	u			Zona	scura			Zona c	hiara	
Elementi	Peso%	Peso%	Atomica%	Elementi	Peso%	Peso%	Atomica%	Elementi	Peso%	Peso%	Atomica%
		Sigma				Sigma				Sigma	
СК	6.12	0.99	20.42	СK	6.56	1.04	23.04	СК	6.56	1.14	28.49
ОК	15.04	0.56	37.66	ОК	10.48	0.53	27.60	ок	2.20	0.47	7.16
Fe K	44.38	0.80	31.84	Fe K	49.05	0.93	37.02	Fe K	52.90	0.97	49.42
Co K	1.57	0.32	1.06	Co K	2.28	0.32	1.63	Co K	2.25	0.35	2.00
Nd I	29.17	0.65	8 10	Ni K	3.83	0.32	2.75	Nd I	33 10	0.74	12.01
NUL	25.17	0.05	0.10	Nd L	22.85	0.61	6.68	NG L	55.15	0.74	12.01
Dy L	3.72	0.75	0.92	Dy L	4.96	0.99	1.29	Dy L	2.89	0.81	0.93
Totale	100.00			Totale	100.00			Totale	100.00		

Figura 5.11 Gli elementi trovati sulle diverse zone di superficie del campione di Figura 4.49

Lo stesso avviene nel campione mostrato in Figura 4.48, i cui risultati sono esposti in Figura 5.11. Seppur in questo caso non si riesce a provare quanto si pensava, ovvero che la zona scura sia contaminata dal carbonio presente nella colla che fissa i magneti ai supporti di acciaio. Si nota infatti che anche la superficie più chiara presenta elevate quantità di C e O. Si ricorda inoltre che i dati sulle percentuali di carbonio sono oggetto di elevati errori e non sono quindi affidabili.

	Zona scur	a			Zona chia	ara	
Elementi	Peso%	Peso%	Atomi%	Elementi	Peso%	Peso%	Atomi%
		Sigma				Sigma	
СК	8.45	1.11	32.06	СК	9.19	1.05	32.19
ок	5.73	0.52	16.33	ОК	8.20	0.54	21.56
Eo V	40.42	0.02	40.22	Fe K	46.10	0.89	34.74
FER	49.42	0.92	40.55	Ni K	2.66	0.30	1.91
Nd L	30.18	0.71	9.53	Nd L	25.70	0.65	7.50
Dy L	6.22	0.79	1.74	Dy L	8.15	0.95	2.11
Totale	100.00			Totale	100.00		

Figura 5.12 Gli elementi trovati sulle diverse zone di superficie del campione di Figura 4.48.

Si è voluto inoltre osservare la superficie di una campione commerciale e di un sinterizzato setacciato. Si è così verificato, in Figura 5.13, quanto riportato in letteratura e mostrato in Figura 1.26: la superficie dei magneti è in effetti sostanzialmente bifasica, formata da zone chiare ricche di Nd ($59,6 \pm 1,25wt\%$ nella nostra analisi) e zone scure di fase NdFeB più ricche di Fe ($66,44 \pm 1,33wt\%$ nella nostra analisi). Si è trovata inoltre la presenza di Dy con percentuali variabili tra il 3% (fase ricca di Nd) e il 6%(fase di NdFeB) circa.

Anche il campione riciclato presenta le due zone a diversa concertazione di elementi, tuttavia si nota in figura la disomogeneità della sua struttura cristallina essendo le aree ricche di Nd tutte concentrate in una porzione di superfice.

I valori trovati nell'analisi EDS confermano questo dato mostrando una separazione più netta degli elementi, con 71,42 \pm 1,18*wt*% di Nd nella zona grigio chiara e 85,76 \pm 1,14*wt*% di Fe in quella più scura. Altra discrepanza rispetto al riferimento è l'assenza di Dy nella fase ricca di Nd e la presenza in quantità pari al 3,98 *wt*% in quella di NdFeB.



Figura 5.13 Superficie delle polveri $x \ge 500 \ \mu m$ lucidate e del campione RCNSMP.S

5.2.2 Analisi delle polveri setacciate

Come riferimento per le polveri è stato preso un vecchio campione di polvere di NdFeB setacciato in azoto senza togliere il rivestimento di Ni, le cui analisi sono riportate in Figura 5.14.

Il risultato dell'EDS mostra la presenza di una percentuale elevata di ossigeno, pari a circa il 9,5 wt%.

La presenza dell'ossido è rilevabile anche nell'immagine, dove si vedono delle protuberanze sub-micrometriche sulla superficie delle polveri. Esse mostrano per questo motivo in alcune parti un profilo irregolare.

Le aree ossidate appaiono inoltre più chiare in figura; si confronti quest'immagine con quelle del paragrafo 3.2.4 per notare come le polveri lì presenti abbiano un colore grigio scuro omogeneo.

2		-Cast				
1	100 8	BALL BARDER	Elementi	Peso%	Peso%	Atomica%
R.	A Carlo				Sigma	
n	Com Del		ОК	9.41	0.56	33.64
	NO.		Fe K	46.30	0.89	47.42
ε.		Carl Road Carl	Co K	2.04	0.40	1.98
Π.		and a series of the series of the	Ni K	0.81	0.32	0.79
	3 7 3 6	as a second	Nd L	35.81	0.81	14.20
1	a series	198 B 2012	Dy L	5.63	1.17	1.98
			Totale	100.00		
_	10µm	Electron Image 1				

Figura 5.14 NdFeB macinato in azoto con Ni

In Figura 5.15 si mostra la stessa analisi svolta sulla polvere con la granulometria $x < 45 \,\mu m$. Le percentuali di ossigeno sono più basse, e anche nell'immagine non ci sono tracce altrettanto evidenti di ossidazione. Tuttavia i bordi delle particelle presentano nuovamente delle zone più chiare, e in alcune aree sono presenti dei piccoli elementi sub-micrometrici. Questo, in unione al dato EDS ci conferma la presenza di ossido.

Si consideri inoltre, che nella metallurgia delle polveri è sufficiente una quantità di ossigeno dello 0,15 wt% (20 volte meno del risultato attuale) circa in fase di sinterizzazione, per creare delle criticità nel processo. Nel caso in questione, la presenza di Nd_2O_3 comporta la riduzione o l'assenza della fase liquida che permette la diffusione durante il trattamento termico. Questa spiegazione sembrerebbe la più plausibile circa il fatto che non si siano riuscite a raggiungere densità accettabili nei sinterizzati riciclati.

In ultima analisi inoltre, le particelle ossidate non permetterebbero la ricostruzione della microstruttura del magnete originale con conseguenze deprimenti sulle proprietà magnetiche del prodotto riciclato.

1 tors	S MANY				
	(Martin Karl	Elementi	Peso%	Peso%	Atomica%
A Sector				Sigma	
Marshar B	P.C. Start	ОК	3.32	0.59	13.09
JAN S.	a tu	Fe K	64.76	1.18	73.11
A K	14 . J. 1 . 1 . 14	Nb L	0.04	0.51	0.02
		Nd L	28.62	0.88	12.51
A AN	A start	Dy L	3.25	1.13	1.26
	Mar Co	Totale	100.00		
10um	Electron Image 1				

Figura 5.15 Polvere di NdFeB con $x < 45 \ \mu m$

Per determinare quale dei momenti del processo fosse responsabile dell'ossidazione delle polveri, si sono effettuate altre due analisi; la prima su polveri macinate effettuando il lavaggio con azoto in maniera particolarmente accurata e arrotondando il tempo di flussaggio prima di macinare a circa 20 minuti, la seconda su una porzione delle stesse polveri setacciate.

I risultati sono mostrati in Figura 5.16 e Figura 5.17, dove si osserva che sostanzialmente né il lavaggio più attento né la setacciatura hanno influito sulle percentuali di ossigeno trovato o sulla morfologia delle particelle.



	102		
Elementi	Peso%	Peso%	Atomica%
		Sigma	
ОК	3.29	0.48	13.13
Fe K	63.33	0.89	72.35
Nd L	28.58	0.68	12.64
Dy L	4.80	0.90	1.88
Totale	100.00		

Electron Image 1

20µm

Figura 5.16 Polveri macinate dopo lavaggio accurato in azoto

80um	Electron Image 1

Elementi	Peso%	Peso%	Atomica%
		Sigma	
ОК	3.06	0.49	12.57
Fe K	60.55	0.98	71.17
Nd L	30.34	0.77	13.81
Dy L	6.04	1.04	2.44
Totals	100.00		

Figura 5.17 Polveri macinate dopo lavaggio accurato in azoto e setacciate

Si ci è allora proposto, come già detto, di effettuare un altro tentativo flussando argon in fase di macinazione

Questa volta, come si vede dai dati EDS di Figura 5.18, la percentuale di ossigeno presente si è quasi dimezzata, anche se le particelle nell'immagine non mostrano segni di cambiamento rispetto a quelle macinate in azoto.

		317-					
	PRE						
A de		a g		Elementi	Peso%	Peso%	Atomica%
X LE	Call of Cr	200	AT SPACE			Sigma	
and d			6668	ОК	1.85	0.50	7.91
		10 A 10	and and	Fe K	60.92	0.98	74.71
Sol Ch		1 5		Nd L	31.72	0.79	15.06
		KKC.	13-17 1	Dy L	5.51	0.99	2.32
		A AN					
SA.				Totale	100.00		
	30µm	Electron Image 1					

Figura 5.18 Polveri macinate dopo flussaggio di argon

Si è quindi riflettuto a proposito di quale fattore fosse il responsabile della presenza di ossido nelle polveri riciclate. La risposta a cui si è giunti è che l'ossido nascerebbe durante la fase di comminuzione con il mulino a palette, per via delle alte (centinaia di gradi) temperature che istantaneamente si generano nell'impatto tra l'acciaio della pala e i pezzi di magnete. In queste condizioni anche una bassissima percentuale di ossigeno presente nella camera è sufficiente ad ossidare le polveri.

La ragione per cui la contaminazione sarebbe più bassa nel campione macinato in argon è legata alla purezza maggiore del gas; inoltre l'argon è più denso, per cui durante il suo flussaggio c'è una maggior probabilità di espellere le molecole di ossigeno presenti nella glove box e di prevenirne il riflusso.

Per quanto riguarda la migliore proprietà magnetica ottenuta con il campione macinato in argon, si è valutata l'ipotesi che, oltre ad ossidarsi, le particelle venissero nitrurate durante la comminuzione in azoto.

Questa conclusione deriva dal fatto che, durante questo lavoro e in altri precedenti, la sinterizzazione dei magneti nel TAV in presenza di azoto, ha comportato l'assorbimento del gas in superficie, con conseguenze deleterie per il materiale. Tuttavia, le analisi EDS hanno trovato la stessa percentuale del gas nei campioni macinati in tale atmosfera e in quello macinato in argon; si è deciso di escludere dunque questo risultato dalle analisi.

In conclusione si attribuiscono le migliori proprietà magnetiche raggiunte dal campione RCPF1,8MP.Ar.S.mag alla minore percentuale di ossigeno presente nella polvere di partenza e al ridotto spessore del campione che ha permesso un miglior allineamento delle polveri anisotrope.

5.3 Caratteristiche magnetiche delle polveri

Nell'analisi delle caratteristiche magnetiche delle polveri si è preso, come già detto, il riferimento di un campione Magnetquench isotropo. La sua curva, in blu in Figura 5.19, si differenzia notevolmente da quella dei campioni riciclati, per via di un valore di campo coercitivo superiore di più di due volte agli altri magneti. Inoltre essa è l'unica curva a presentare il ginocchio tipico dei magneti in NdFeB, laddove le altre mostrano andamenti più o meno rettilinei, con valori di H_c che ricordano una ferrite dura.

Per quanto riguarda il prodotto di energia $(BH)_{max}$ esso è pari a 16,885 kJ/m^3 per il riferimento, mentre la polvere con granulometria $250 \le x < 500$ ha fatto registrare 27,446 kJ/m^3 e quella $x \ge 500 \ \mu m$ 18,668 kJ/m^3 . Questo risultato deriva da valori di induzione residua superiori nei campioni riciclati e ci conferma che le polveri anisotropiche sono in grado di produrre dei campi magnetici più elevati di quelle isotropiche.

Passando alle polveri più fini in Figura 5.20, si è registrato un valore di 15,870 kJ/m^3 nella granulometria $125 \le x < 250 \ \mu m$, mentre quelle ancora più fini hanno visto un deciso peggioramento della caratteristica magnetica.

Risulta complesso dare una spiegazione di questo fenomeno. Sembra che una prima riduzione di taglia favorisca l'allineamento dei domini, mentre spingendo oltre la

comminuzione, risulta più difficile orientare le polveri e/o si introducono maggiori elementi di contaminazione nelle polveri.

Un dato di fatto è che la caratteristica magnetica delle polveri è confermata dai magneti prodotti, infatti l'unico sinterizzato ferromagnetico prodotto è stato quello con particelle molto grossolane, che, con ogni probabilità, non sono state significativamente modificate dal trattamento termico. I campioni RCNSMP.S e RCNSMP.S.mag sono stati prodotti con polveri $x < 45 \,\mu m$ mentre gli ultimi magneti RCNSMP.S.MAG sono stati sinterizzati troppo a lungo.



Figura 5.19 Le caratteristiche magnetiche delle polveri più grossolane e del riferimento



Figura 5.20 Le caratteristiche magnetiche delle polveri più fini e del riferimento.

5.4 Caratteristiche magnetiche dei magneti non setacciati

La caratteristica magnetica dei plastomagneti RCPF1,8MP₁₋₂, è mostrata in Figura 5.21. Si nota un leggero miglioramento tra il caso del campione estratto ad alta temperatura e quello raffreddato in vuoto (curve in rosso e blu rispettivamente).

Il campione sinterizzato è invece riportato in Figura 5.22, dove risulta che l'induzione residua è la più alta tra i campioni non setacciati, mentre il campo coercitivo ha valori inferiori. Il prodotto $(BH)_{max}$ è quindi più elevato per il magnete RCPF1,8MP₂ e vale 10,26 J/m^3 contro gli 8,89 J/m^3 di quello RCNSMP.

Nel caso del campione sinterizzato si è anche effettuata una magnetizzazione in direzione ortogonale alla direzione di pressatura. Le caratteristiche magnetiche trovate sono però inferiori come si nota dal grafico.



Figura 5.21 Caratteristiche magnetiche dei plastomagneti non setacciati.



Figura 5.22 Caratteristiche magnetiche del sinterizzato non setacciato.

5.5 Caratteristiche magnetiche dei campioni setacciati

Nei campioni setacciati, come visto nel paragrafo 4.7, non si è ottenuto il risultato sperato, con scarsi valori di densità nei sinterizzati che si sono rivelati non essere ferromagnetici. Il plastomagnete prodotto ha inoltre risentito invece di un trattamento di ricottura in cui sono ossidate le polveri. Si veda la Figura 5.23.



Figura 5.23 Caratteristica magnetica del campione setacciato e ricotto.

5.6 Caratteristiche magnetiche dei campioni setacciati e magnetizzati

5.6.1 Plastomagneti

In Figura 5.24 sono riportate le caratteristiche magnetiche dei plastomagneti setacciati e magnetizzati, entrambi di forma cilindrica. Si nota come le curve siano pressoché le stesse, salvo un valore di $(BH)_{max}$ di 9,01 J/m^3 del campione RCPF1,8MP.S.MAG₁ rispetto ad uno di 9,62 J/m^3 del campione RCPF1,8MP.S.MAG₂.

In Figura 5.25 si riporta anche la caratteristica magnetica del campione setacciato in Ar. Si può osservare che la sua curva sia la migliore ottenuta, con un valore di $(BH)_{max}$ di $17 J/m^3$. Si è già formulata l'idea che questo può essere dovuto alla minore ossidazione delle polveri in fase di macinatura e al miglior allineamento delle polveri anisotrope. I valori ottenuti con questo magnete rappresentano circa il 70% di induzione residua rispetto al riferimento di 0,63 T. Per quanto riguarda il campo coercitivo si sono raggiunte percentuali più basse, il 33,3% per essere precisi, su un riferimento di 950 kA/m.



Figura 5.24 I plastomagneti magnetizzati di forma cilindrica



Figura 5.25 Caratteristica magnetica del campione macinato in Argon

5.6.2 Sinterizzati

In Figura 5.26 si riportano infine le caratteristiche magnetiche dei due campioni sinterizzati con polvere Magnetquench, in verde quello a forma di cilindro e in blu quello Charpy. Si notano valori di campo coercitivo molto bassi, causa di un tempo di sinterizzazione eccessivo e una densità raggiunta troppo bassa.

Il campione MQ-2 è stato magnetizzato sia in direzione parallela alla pressatura che perpendicolare. Nuovamente la caratteristica magnetica perpendicolare si rivela la più bassa. La differenza nelle due caratteristiche, pur essendo la polvere isotropa, può derivare sia dalla magnetizzazione di allineamento delle particelle prima della pressatura, sia alla precipitazione delle fasi mostrate in Figura 5.9-5.10, che rafforzano o indeboliscono il magnete solo in una determinata direzione.



Figura 5.26 I due campioni sinterizzati con polvere magnetquench.

5.7 Analisi TGA

Le polveri liberate sono state essiccate e successivamente sottoposte ad un'analisi TGA per verificare la percentuale di polimero rimasta a seguito del trattamento chimico.

Confrontando le curve ottenute dei campioni di NdFeB + 3,3wt% resina epossidica e NdFeB + 3,3wt% resina epossidica trattato in Figura 5.27, si osserva che nel primo caso la perdita di peso si verifica tra i 310 e i 370°C, e ammonta a circa il 2wt% del valore di partenza.

Il campione trattato comincia invece a perdere peso a 150 °C, per via dell'evaporazione dello xylene ancora presente nelle polveri, inoltre scaldando fino a 400°C è possibile osservare

un'ulteriore perdita dello 0,8 wt% circa, dovuta al polimero residuo. Oltre questa temperatura la curva comincia a crescere per via dell'ossidazione delle polveri.



Figura 5.27 Curve TGA dei campioni con resina epossidica

Le curve ottenute dei campioni di NdFeB + 20wt% PA6 e NdFeB + 20wt% PA6 sono invece mostrate in Figura 5.28. Qui si vede come il campione di polvere non trattato perda circa il 20 wt% tra 370 e 450 °C per via della pirolisi della poliammide, mentre il campione trattato si riduce nuovamente di circa lo 0,8 wt%. A questo valore bisogna però sottrarre quello relativo all'evaporazione dell'1 – metil, 2 – pirrolidinone.

Osservando i risultati dell'analisi TGA si osserva dunque come lo scioglimento della resina epossidica sia stato parziale, mentre quello della poliammide abbia ottenuto risultati migliori. Questo dato va però correlato con quello riguardante la facilità di filtrazione delle polveri; nel primo caso è stata ottima, mentre per la poliammide si è riuscita a liberare solo una piccola percentuale di particelle a causa della gelificazione del polimero.

NdFeB+Pa6



Figura 5.28 Curva TGA dei campioni con PA6

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è mostrato che è possibile riciclare i magneti in NdFeB contenuti in vecchi hard disk, rigenerando la polvere metallica tramite comminuzione meccanica e aggiungendo la resina fenolica per produrre i plastomagneti.

Il prodotto migliore è stato ottenuto con macinazione in argon, setacciatura e omogeneizzazione delle particelle con granulometria compresa tra 125 e 500 μ m con l'1,8 wt% di resina fenolica. Successivamente si è pressato il prodotto a 600 *MPa*, in presenza di un campo magnetico per orientare le particelle e si è effettuato un trattamento in stufa a vuoto a 150°*C* per 30 minuti. Il campione ottenuto ha mostrato il 68 % di induzione residua e il 33% di campo coercitivo iniziale rispetto ad un plastomagnete con *Br* = 0,63 *T* e *H*_{cj} = 950 *kA*/m.

Queste proprietà magnetiche non sembrano sufficienti per sostituire i prodotti in NdFeB commerciali, tuttavia i riciclati possono essere proposti come alternative *low cost* e a basso impatto ambientale di magneti meno prestanti. Tra questi alcune ferriti si attestato su valori di campo coercitivo simili a quelli ottenuti, con valori di H_{ci} intorno a 300 kA/m.

Per quanto riguarda i sinterizzati, ma anche per ottenere dei migliori plastomagneti, sembra necessaria l'introduzione di una serie di misure correttive per produrre i campioni riciclati.

Tra queste vi sono in primis l'utilizzo di una glove box a tenuta stagna in grado di andare in vuoto, dove effettuare diversi lavaggi con gas inerte. È fondamentale infatti essere sicuri di ottenere un'ambiente di lavoro totalmente privo di ossigeno.

Si ritiene anche importante sviluppare un sistema più efficace per orientare i domini magnetici della polvere in fase di pressatura; per ottenere questo risultato sembra necessario costruire la matrice dello stampo in materiale non ferromagnetico. Alternativamente può essere utilizzato il magnetizzatore per orientare le polveri, come già si è introdotto in questo lavoro usando la camera per produrre provini Charpy.

L'analisi XRF sembra poco efficace per controllare la conformità chimica dei campioni e dovrebbe essere sostituita da un test ICP, *Inductively Coupled Plasma*, in grado di fornire le abbondanze percentuali degli elementi presenti, anche per quanto riguarda quelli leggeri come $C \in O_2$. Si noti però che questa tecnica è complessa da utilizzare e comporta un incremento nel costo del processo.

Per quanto riguarda eventuali contaminazioni superficiali da carbonio e ossigeno, si potrebbe introdurre uno step di pulizia del materiale tramite l'immersione dei magneti, privati del rivestimento di Nickel, in opportune sostanze acide.

Qualora infine nuove analisi magnetiche sulle polveri confermassero il risultato che le polveri con $(BH)_{max}$ più elevato sono quelle con granulometria compresa tra i 125 e i 500 μm , si potrebbe infine introdurre una sinterizzazione in argon pressurizzato, o *Hot Isostatic Pressing*, al fine di raggiungere densità più elevate anche con polveri di grossa taglia. Si

ribadisce però nuovamente che, per ottenere un'efficace sinterizzazione occorre avere un contenuto di ossigeno non superiore allo 0,15 wt%.

A proposito della liberazione delle polveri da plastomagneti, l'utilizzazione di xylene ha lasciato un residuo dello 0,8 wt% di resina, mentre la rimozione di PA6 è risultata più efficace, pur essendo stata la filtrazione più complessa a cause del maggior contenuto di polimero nel magnete iniziale. Non è stato invece possibile trattare i plastomagneti contenenti resina fenolica.

Un approccio più efficace potrebbe essere quello di inserire i plastomagneti in un forno in presenza di argon o di idrogeno e pirolizzare il polimero. Occorrerebbe però in questo caso introdurre delle trappole, o dei sistemi di filtraggio analoghi, che impediscano alla frazione volatile organica generata di contaminare i condotti della camera.

Bibliografia

- [1] O. Handley e C. Robert, Modern Magnetic Materials, Wiley editore, 1999.
- [2] B. Cullity e C. Grahm, Introduction to magnetic materials, Wiley editore, 2008.
- [3] A. Clegg, P. Beckley, E. Snelling e R. Major, «Magnetic Materials,» in *Electrical Engineer's Reference Book*, Newnes, 2003.
- [4] J. F. Herbst, J. Croat e F. Pinkerton, «Relationship between crystal structure and magnetic properties in,» *Physical Review B*, vol. 29, n. 7, 1984.
- [5] Eclipsemagnetics, «Samarium Cobalt magnets datasheet,» [Online].
- [6] Magnetquench, «Bonded Neo Magnets,» [Online].
- [7] Eclipsemagnetics, «NdFeB range datasheet-rev1.,» [Online].
- [8] M. Zakotnik e alii, «Analysis of energy usage in Nd–Fe–B magnet to magnet,» *Environmental Technology and innovation*, pp. 117-126, 2016.
- [9] R. Harris e W. A.J, Azo Materials, [Online]. Available: https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=637.
- [10] G. Yan e alii, «The preparation of sintered NdFeB magnet with high-coercivity and high temperature-stability,» *Journal of Physics*, 2011.
- [11] D. Brown e alii., «Developments in the processing and properties of NdFeb-type,» *Journal of magnetism and magnetic materials*, pp. 432-440, 25 Aprile 2002.
- [12] I. Masahiro e alii., «Recycling of rare earth sintered magnets as isotropic bonded magnets by melt spinning,» *Journal of alloys and compounds*, pp. 393-396, 2004.
- [13] A. Lixandru e alii., «A systematic study of HDDR processing conditions for the recycling of end of life Nd-Fe-B magnets,» *Journal of Alloys and compounds*, pp. 51-61, Luglio 2017.

- [14] A. A. El Moneim e alii., «Corrosion behaviour of hot-pressed and die-upset nanocrystalline NdFeB-based magnets,» *Journal of magnetism and magnetic materials*, pp. 121-133, 2002.
- [15] G. Martinho e alii., «Composition of plastic from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling,» *Waste managment*, pp. 1213-1217, Giugno 2012.
- [16] U. N. University, A. Technology e alii., «Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment,» 2008.
- [17] K. Binnemans e alii, «Recycling of rare earth, a critical review,» Journal of Cleaner Production, pp. 1-22, 2013.
- [18] Eu. Commission, «Critical Raw Materials,» [Online]. Available: http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en.
- [19] L. Hornby, «Financial Times,» 5 Gennaio 2015. [Online]. Available: https://www.ft.com/content/f0ec86fe-94b8-11e4-b32c-00144feabdc0.
- [20] V. Fernandez, «Rare-earth elements market: A historical and financial perspective,» *Resources Policy*, pp. 26-45, Settembre 2017.
- [21] L. Jingfang, «Rare Earth Element Workshop,» Colorado, 2012.
- [22] M. Zakotnik e C. Tudor, «Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with 'designer properties' that exceed those of starting materials,» *Waste managment*, pp. 48-54, Ottobre 2015.
- [23] M. Xia e alii, «Hydrogen decrepitation press-less process recycling of NdFeB sintered magnets,» *Journal of magnetism and magnetic materials*, pp. 55-61, 15 gennaio 2017.
- [24] L. Xiantao e alii, «Regeneration of waste sintered NdFeB magnets to fabricate anisotropic bonded magnets,» *Journal of rare earths*, pp. 736-739, luglio 2015.
- [25] R. Wang e alii, «Effect of crushing methods on morphology and magnetic properties of anisotropic NdFeB powders,» *Journal of rare earth*, pp. 800-805, Ottobre 2017.
- [26] T. Itakura e alii, «Resource recovery from NdFeB sintered magnets by hydrotermal treatment,» *Journal of alloys and compounds*, pp. 1382-1385, 2006.

- [27] T. Akahori e alii, «Optimum conditions for extracting rare earth metals from waste magnets using molten magnesium,» *Journal of alloys and compounds*, pp. 337-343, 2013.
- [28] Rivoira, «Riduttori di pressione bistadio per bombola- RD2 green line,» [Online].
- [29] L. Ferraris, E. Poskovic e F. Franchini, «New Soft Magnetic Composites for electromagnetic applications with improved mechanical properties,» *Aip advances*, 2016.
- [30] D. D. Munchen e H. M. Veit, «Neodymium as the main feature of permenent magents from hard disk drives(HHDs),» *Waste Management*, pp. 372-376, Ottobre 2016.
- [31] Y. Kataoka e alii, «Improved room-temperature-selectivity between Nd and Fe in Nd recovery from Nd-Fe-B magnet,» *Condensed matter material science*, Novembre 2015.
- [32] H. Nam e alii, «Protection of NdFeB magnets by corrosion resistance phytic acid conversion film,» *Applied surface science*, pp. 1215-1221, 15 Novembre 2015.
- [33] M. Lin e alii, «Effects ofFe fine powders doping on hot deformed NdFeB magnets,» *Journal od Magnetism and magnetic materials*, pp. 90-94, 2015.
- [34] S. Chevalier e alii, «Metal-organic chemical vapor deposition of Cr2O3 and Nd2O3 coatings. Oxide growth kinetics and characterization,» *Applied surface science*, pp. 125-133, Ottobre 2000.

A Verifica della definizione del momento di dipolo magnetico.

Consideriamo una porzione di materiale di lunghezza l, formata da N atomi allineati come in Figura A.0.1 Questa configurazione è riconducibile a quella di un solenoide di dimensione atomica, in cui la corrente è costante in ogni spira e data da I= $\frac{\omega}{2\pi}e$. Il campo indotto generato vale allora:

$$B_{int} = \frac{\mu_0 NI}{l}; \ B_{ext} = 0 \tag{A.1}$$

In assenza di correnti esterne H = 0, $B = \mu_0 M$. Poiché $M = n\mu_m$ e $n = \frac{N}{Al}$, dove A è l'area dell'orbita elettronica, si ottiene:

$$M = nAl\frac{\mu_0 I}{l} = nAI \tag{A.2}$$

Da cui $\mu_m = AI$



Figura A.0.1 Rappresentazione schematica della disposizione degli elettroni in un tratto di materiale di lunghezza l. La risultante del campo magnetico prodotto è assimilabile a quella di un solenoide infinito.

B Magnetizzazione in un paramagnete

In termini quantitativi si può calcolare la magnetizzazione prodotta in un paramagnete prendendo una porzione di volume sferico di materiale contenente *n* atomi, come in Figura B.1, ognuno avente un momento di dipolo non nullo μ_m . Posto che i momenti di dipolo atomico siano rappresentabili come vettori uscenti dall'origine, risulta lecito chiedersi qual è il loro numero con un'orientazione tra $\vartheta e \vartheta + d\vartheta$ in presenza di un campo **H**.



Figura B.1 Calotta sferica di materiale individuata dalle disposizioni dei momenti di dipolo magnetico in un paramagnete

Ogni atomo all'interno della sfera possiede, in questo scenario, una certa energia potenziale, pari a:

$$E_p = -\mu_m H cos\theta \tag{B.1}$$

Se la temperatura vale T la probabilità che uno di essi sia disposto secondo un certo angolo è proporzionale al fattore di Boltzman $e^{-\frac{E_p}{KT}}$. Per cui il numero di momenti tra $\vartheta e \vartheta + d\vartheta$ è pari a questo fattore moltiplicato per la superficie $dA = 2\pi sin\theta \ d\theta$.

$$dn = 2\pi e^{\frac{\mu_m H \cos\theta}{KT}} \sin\theta \ d\theta \tag{B.2}$$

Mentre il numero totale sarà

$$n = \int_0^{\pi} 2\pi e^{\frac{\mu_m H \cos\theta}{KT}} \sin\theta \ d\theta \tag{B.3}$$

La magnetizzazione macroscopica assunta dal materiale può a questo punto essere calcolata prendendo la componente di un momento di dipolo concorde al campo **H**, ovvero $\mu cos\theta$ e dopo averla moltiplicata per il numero di atomi dn, integrandola sul numero totale.

$$M = \int_0^n \mu_m \cos\theta \, dn \tag{B.4}$$

Sostituendo dn e ed n e risolvendo l'integrale si trova che:

$$M = n\mu_m \left(\coth(a) - \frac{1}{a} \right) \tag{B.5}$$

Dove $a = \frac{\mu_m H}{KT}$. Inoltre la quantità $n\mu_m$ corrisponde allo stato M_s di saturazione, per cui possiamo scrivere:

$$\frac{M}{M_s} = \coth(a) - \frac{1}{a} = L(a)$$

C Accenno alla teoria quantistica del paramagnetismo

In maniera simile a quanto proposto da Langevin è possibile considerare con μ_H i valori delle componenti μ_{eff} in direzione del campo H. In questo caso μ_H vale:

$$\boldsymbol{\mu}_{H} = g j \boldsymbol{\mu}_{B} \tag{C.1}$$

Dove $1 \le g \le 2$, μ_B è il momento di dipolo assegnato ad un atomo di idrogeno o magnetone di Bohr, e j è il numero quantico assegnato al momento angolare orbitale e assume valori pari a: J, J - 1, J - 2, ..., -(J - 2), -(J - 1), -J.

A sua volta in un atomo **J** varia da $J = \frac{1}{2}$ fino a $J = \infty$ e cresce in modo unitario. Due casi limite sono quindi:

- 1. $J = \frac{1}{2}(L = 0, S = \frac{1}{2})$. In questo caso g = 2 e il momento magnetico è dovuto alla sola componente di spin. Esso è disposto parallelo e antiparallelo con il campo e vale $\mu_H = \pm \mu_B$. Questa configurazione corrisponde a quella centrale in Figura C.1.
- 2. $J = \infty$. In questo caso il momento magnetico effettivo assume infiniti valori e si configura con una distribuzione continua di tipo classico.
- 3.



Figura C.1 Disposizione dei momenti di dipolo in presenza di un campo magnetico. Il caso a sinistra rappresenta quello classico per cui $J = \infty$. In mezzo e a destra i casi discreti per cui $J = \frac{1}{2}$ e J = 2

Le energie potenziali associate ai momenti μ_H sono questa volta $E_p = -g\mu_B jH$ e usando ancora la statistica di Boltzman si ottiene un'espressione più complessa (seppur simile) di quella ottenuta in precedenza.

$$\frac{M}{M_s} = \frac{2J+1}{2J} \quad \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\right)a' - \frac{1}{2J} \,\coth(\frac{a'}{2J})$$

Dove $a' = \frac{\mu_H H}{Kt}$

D Spettri XRD di $Nd_2Fe_{14}B$



Figura D.1 Analisi XRD su plastomagneti fatti con polvere prodotta per Impact crushing IC; Disk milling DM, Shear crushing SC [25].



Figura D.2 Analisi XRD su magneti recuperati da computer fissi e portatili [30].



Figura D.3 Risultati di un'analisi XRD su diversi campioni di NdFeB prodotti per melt spinning. [12].



Figura D.4 [31]



Figura D.6 Analisi XRD su campioni in NdFeB con e senza aggiunte di Fe [33].



g)

Figura D.7 Picchi di diffrazione di Nd_2O_3 [34].