



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

A.a. 2022/2023

Sessione di Laurea Luglio 2023

## **Materiali per magneti permanenti**

Relatore:

Paolo Matteis

Candidato:

Nicola Bussa



# Indice

---

<b>1 INTRODUZIONE</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1 MAGNETI PERMANENTI NEI MOTORI ELETTRICI</b> .....	<b>11</b>
<b>2 MAGNETI ALNICO</b> .....	<b>14</b>
<b>3 MAGNETI SAMARIO-COBALTO</b> .....	<b>15</b>
<b>4 MAGNETI NEODIMIO-FERRO-BORO</b> .....	<b>19</b>
<b>4.1 STRUTTURA CRISTALLINA E PROPRIETÀ MAGNETICHE INTRINSECHE</b> .....	<b>20</b>
<b>4.2 DIAGRAMMA DI STATO TERNARIO ND-FE-B</b> .....	<b>22</b>
<b>4.3 COERCITIVITÀ E MICROSTRUTTURA</b> .....	<b>27</b>
<b>4.4 MIGLIORAMENTI SUL MAGNETE ND-FE-B</b> .....	<b>33</b>
<b>4.4.1 SOSTITUZIONE DEL ND CON DY</b> .....	<b>35</b>
<b>4.4.2 FATTORI CHE INFLUENZANO IL COEFFICIENTE DI TEMPERATURA</b> .....	<b>37</b>
<b>4.4.3 STABILITÀ TERMICA DEL MAGNETE</b> .....	<b>41</b>
<b>4.5 PROPRIETÀ FISICHE E MECCANICHE DEL MAGNETE SINTERIZZATO</b> .....	<b>43</b>
<b>4.5.1 CORRELAZIONE TRA LA COERCITIVITÀ E LE PROPRIETÀ MECCANICHE</b> .....	<b>47</b>
<b>5 PRODUZIONE</b> .....	<b>49</b>
<b>5.1 PREPARAZIONE DEL MATERIALE</b> .....	<b>50</b>
<b>5.2 PRODUZIONE DELLE POLVERI</b> .....	<b>51</b>
<b>5.2.1 PRODUZIONE DELLE POLVERI CON METODI TRADIZIONALI</b> .....	<b>51</b>
5.2.1.1 <i>Macinazione</i> .....	51
5.2.1.2 <i>Macinazione a getto</i> .....	52
<b>5.2.2 PRODUZIONE DELLE POLVERI CON METODI CHIMICI</b> .....	<b>53</b>
<b>5.2.3 ALTRI METODI PER LA PRODUZIONE DELLE POLVERI</b> .....	<b>55</b>
<b>5.2.4 PRODUZIONE DELLE POLVERI POLICRISTALLINE</b> .....	<b>56</b>
5.2.4.1 <i>rapida solidificazione</i> .....	56
5.2.4.2 <i>Alligazione meccanica (MA)</i> .....	58
5.2.4.3 <i>Reazione gassosa</i> .....	58
<b>5.3 PRESSATURA E ALLINEAMENTO</b> .....	<b>62</b>
<b>5.4 SINTERIZZAZIONE E TRATTAMENTO TERMICO</b> .....	<b>63</b>
<b>5.5 MAGNETIZZAZIONE</b> .....	<b>68</b>
<b>5.6 PRODUZIONE DI SAMARIO-COBALTO</b> .....	<b>69</b>
<b>5.7 PRODUZIONE DEI MAGNETI LEGATI CON MATRICE POLIMERICA</b> .....	<b>70</b>
<b>5.8 ALTRI TIPI DI LAVORAZIONE</b> .....	<b>74</b>
<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>76</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>79</b>

# 1 Introduzione

I magneti permanenti svolgono un ruolo cruciale e sono ampiamente diffusi nelle applicazioni della vita quotidiana. Grazie ai loro costi molto bassi, della grande disponibilità dei materiali e della loro elevata stabilità chimica, le ferriti dure sono ancora dominanti nel mercato dei magneti permanenti [fig. 1.1], anche se le loro proprietà magnetiche relativamente scarse sono un netto svantaggio. I magneti permanenti sono prodotti da leghe o composti ferromagnetici e, in particolare nel secolo scorso, sono stati compiuti molti progressi nel miglioramento delle proprietà dei magneti permanenti. I magneti ad alte prestazioni di oggi sono per lo più realizzati dalla lega Nd-Fe-B. Ora il mercato dei magneti Nd-Fe-B si sta espandendo a spese delle ferriti dure. Un punto debole di questa lega è la loro resistenza relativamente bassa alla corrosione che, tuttavia, potrebbe essere notevolmente migliorata modificando la fase intergranulare con Cobalto (Co), Rame (Cu), Alluminio (Al) e Gallio (Ga).

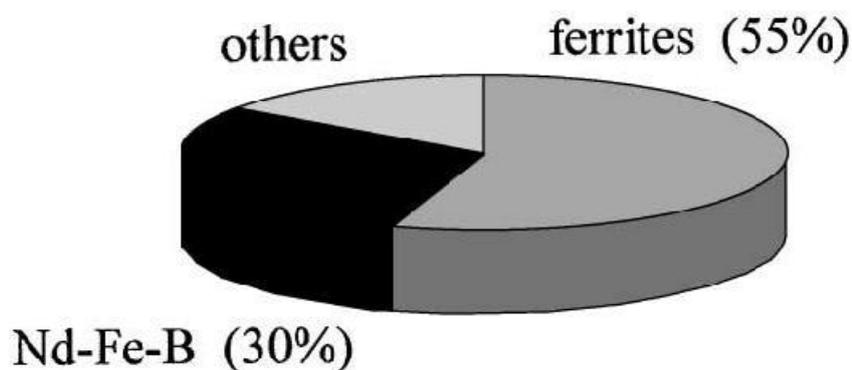


Fig. 1.1 Stima del mercato mondiale dei materiali a magnete permanente. [1]

Se un composto ferromagnetico ha una grande magnetizzazione di saturazione  $I_s$  combinata con un'alta temperatura di Curie  $T_c$  e una forte campo di anisotropia  $H_a$  è considerato un buon candidato per materiali magnetici permanenti. Tuttavia, un magnete permanente magnetizzato è in uno stato termodinamicamente metastabile la cui stabilità è controllata da processi di non-equilibrio come la nucleazione di domini inversi, movimento delle pareti del dominio, ecc. Questi processi sono molto sensibili alla microstruttura del materiale.

I composti intermetallici magnetici basati su terre rare e metalli di transizione hanno diverse proprietà chiave. Queste proprietà si dividono in due categorie: le proprietà intrinseche e le proprietà estrinseche.

Le proprietà cristallografiche sono:

- La magnetizzazione di saturazione ( $I_s$ ): corrispondente alla saturazione magnetica dell'intensità di campo  $H_s$ , è la magnetizzazione massima possibile del materiale, caratterizzato dall'orientamento parallelo di tutti i momenti magnetici atomici all'interno del materiale.
- La temperatura di Curie ( $T_c$ ): è la temperatura al di sopra della quale i materiali perdono le loro proprietà ferromagnetiche.
- Costante di anisotropia magnetocristallina ( $K_u$ ): è un parametro che descrive l'anisotropia magnetica di un materiale cristallino, misura l'energia necessaria per deviare la direzione di magnetizzazione di un materiale di un angolo  $\theta$  (angolo compreso tra la magnetizzazione spontanea e l'asse di anisotropia) dalla direzione preferenziale (che viene determinata dalla struttura cristallina del materiale). La relazione che lega la costante di anisotropia  $K_u$  e l'energia di anisotropia è la seguente

$$E_a = K_u \sin^2 \theta$$

- Il campo di anisotropia ( $H_a$ ): rappresenta il campo magnetico necessario per superare l'anisotropia magnetica del materiale, in altre parole indica un campo magnetico esterno necessario per deviare la direzione di magnetizzazione di  $90^\circ$  rispetto alla direzione preferenziale. Il campo di anisotropia e la costante di anisotropia magnetocristallina sono legati dalla seguente relazione

$$H_a = \frac{2K_u}{\mu_0 I_s}$$

Queste proprietà sono determinate dalla struttura cristallografica e dalla composizione chimica, ovvero le proprietà del cristallo puro perfetto, che si suppone non abbia nessuna suddivisione in diversi domini, quindi ha un singolo cristallo, un singolo dominio di Weiss, il monocristallo è dunque completamente magnetizzato.

Mentre le proprietà microstrutturali sono:

- La magnetizzazione residua ( $B_r$ ): è la rimanenza che i materiali ferromagnetici acquisiscono in seguito alla permanenza in un campo magnetico, dopo che il campo magnetico è stato riportato a zero. Un'alta rimanenza significa che il magnete può supportare una maggiore densità di flusso magnetico nel traferro del circuito magnetico.
- La coercitività ( $H_c$ ): è il valore dell'intensità del campo di smagnetizzazione necessario per portare a zero la densità del flusso magnetico in un materiale precedentemente magnetizzato. Una elevata coercitività significa che è possibile utilizzare un magnete più sottile per resistere al campo di smagnetizzazione.
- La coercitività intrinseca ( $H_{cj}$ ) è l'intensità del campo magnetico necessaria per portare a zero la densità del flusso magnetico  $B_i$  di un materiale magnetico descritta dalla curva  $B_i = f(H)$ . Per materiali a magneti permanenti  $H_{cj} > H_c$ .

che sono principalmente una funzione della microstruttura, derivano dal fatto che ci sono difetti, non c'è un solo cristallo o un solo dominio di Weiss (come le proprietà intrinseche), ci sono tanti bordi grano e tante seconde fasi. Le proprietà estrinseche non dipendono dal singolo monocristallo, ma dipendono da come si muovono i bordi delle pareti di Weiss, cioè dipendono dal fatto che una porzione di cristallo che assume un certo orientamento tende a mantenerlo di più o di meno, questo deriva dalla presenza di seconde fasi o impurezze, tutte cose che influenzano la microstruttura.

I magneti permanenti sono, dunque, caratterizzati dei seguenti parametri macroscopici o applicativi:

- La curva di demagnetizzazione intrinseca (Fig. 1.2) è la porzione del ciclo di isteresi  $B_i = f(H)$  situata nel quadrante in alto a sinistra (la porzione dove  $B$  è positiva e  $H$  è negativa), dove  $B_i = B - \mu_0 H$ .
- Densità di flusso magnetico di saturazione o magnetizzazione di saturazione  $I_s$
- La magnetizzazione residua ( $B_r$ )
- L'intensità del campo coercitivo  $H_c$  o coercitività
- Il coefficiente di temperatura della rimanenza ( $\alpha$ )
- Il coefficiente di temperatura della coercitività intrinseca ( $\beta$ ), definito come

$$\beta = \frac{1}{H_{cj}} \frac{\partial H_{cj}}{\partial T} \times 100\%$$

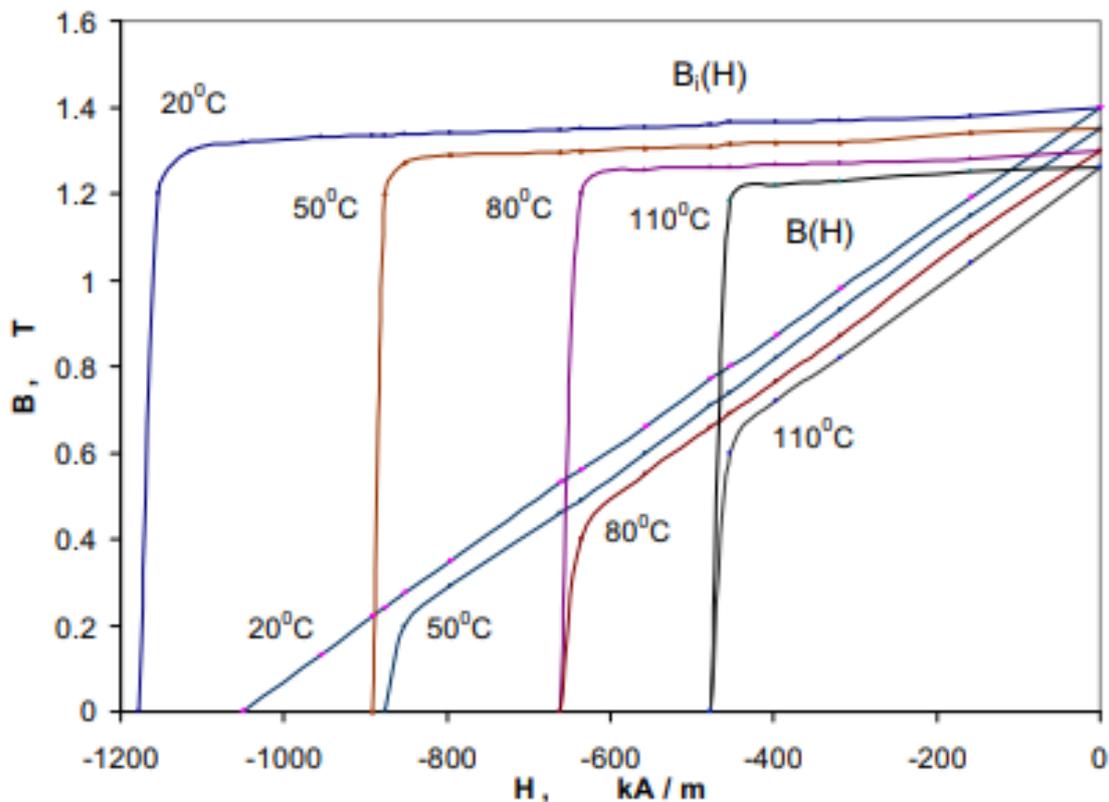


Fig.1.2 Curva di smagnetizzazione intrinseca  $B_i(H)$  a paragone con la curva di smagnetizzazione  $B(H)$ . Per  $H=0$  la densità del flusso magnetico intrinseco sarà  $B_i = B_r$ . [2]

- La permeabilità magnetica di ritrazione  $\mu_{rec}$  è il rapporto tra la densità del flusso magnetico e l'intensità del campo magnetico in qualsiasi punto della curva di smagnetizzazione.
- Il prodotto di massima energia misura l'energia magnetica totale che può essere immagazzinata da un magnete. Si tratta del prodotto massimo che si può ottenere moltiplicando la densità di flusso magnetico  $B$  per l'intensità del campo magnetico  $H$

$$w_{max} = \frac{(BH)_{max}}{2}$$

dove il prodotto  $(BH)_{max}$  corrisponde all'area del più grande rettangolo  $BH$  che può essere costruito nel secondo quadrante della curva di isteresi, come viene mostrato in figura 1.3, dove troviamo:

(a) ciclo di isteresi ideale;

(b) ciclo di isteresi reale di un materiale magnetico duro, dove  $H_a$  è il campo applicato esternamente;

(c) il ciclo  $B(H)$  di un magnete permanente dove  $H$  è il campo interno che agisce sul magnete. La linea di carico (tratteggiata), il punto di lavoro e il prodotto energetico (dato dall'area del rettangolo) dipendono tutti dalla forma del magnete.

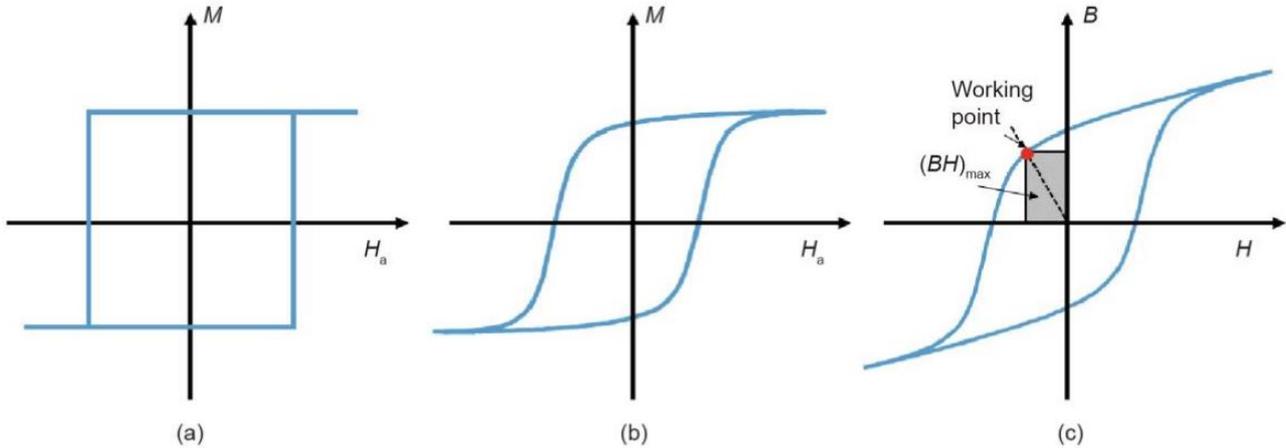


Fig. 1.3 ciclo di isteresi dei materiali magnetici duri. [3]

Attualmente i materiali magnetici duri più diffusi nell'ambito dei motori elettrici sono [2]:

- Lega Nd-Fe-B
- Lega SmCo
- Lega AlNiCo
- Ferriti (Ossidi di ferro)

**Lega Nd-Fe-B (Neodimio, Ferro, Boro):** I magneti NdFeB hanno un grande potenziale nel rapporto prestazioni/costo per molte applicazioni. Per questo motivo hanno un impatto importante sullo sviluppo e sull'applicazione di apparati a magneti permanenti. Hanno una maggiore densità di flusso magnetico residuo agli altri magneti.

**Lega Sm-Co (Samarium, Cobalto):** I magneti SmCo hanno il vantaggio di un'elevata densità di flusso residuo, un'elevata forza coercitiva, un prodotto ad alta energia, una curva di smagnetizzazione lineare e un basso coefficiente di temperatura. Generalmente, i magneti SmCo non necessitano di rivestimenti o placcature dopo la lavorazione.

**Lega Al-Ni-Co (Alluminio, Nichel, Cobalto):** I principali vantaggi dei magneti AlNiCo sono l'elevata densità di flusso magnetico residuo e i bassi coefficienti di temperatura. Questi vantaggi consentono un'elevata densità di flusso magnetico del traferro ad alta temperatura del magnete. Sfortunatamente, la forza coercitiva è molto bassa e la curva di smagnetizzazione è estremamente non lineare. Pertanto, è molto facile non solo magnetizzarli ma anche smagnetizzarli.

**Ferriti:** Le ferriti hanno una forza coercitiva maggiore dei magneti AlNiCo, ma allo stesso tempo hanno una densità di flusso magnetico residuo inferiore. I principali vantaggi delle ferriti sono il loro basso costo e l'altissima resistenza elettrica, il che significa nessuna perdita di correnti parassite. I magneti in ferrite sono più economici nei motori a potenza frazionaria e possono mostrare un vantaggio economico rispetto all'AlNiCo.

In figura 1.4 viene evidenziata la curva di smagnetizzazione per i materiali sopra elencati

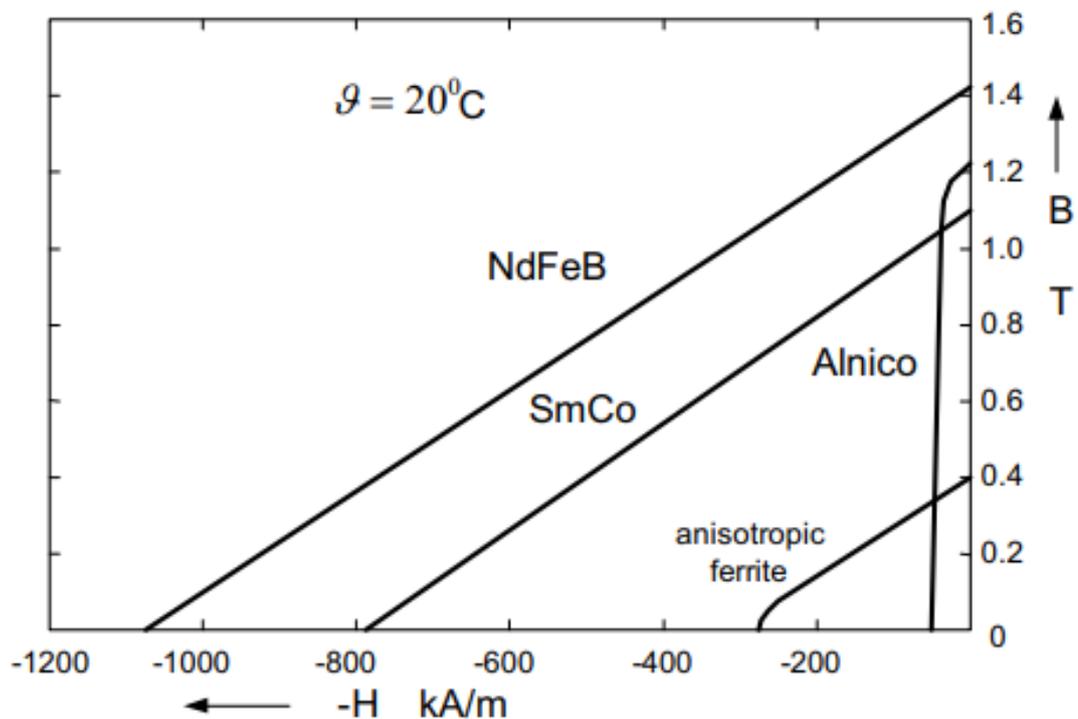


Fig.1.4 Curva di smagnetizzazione per le leghe NdFeB, SmCo, AlNiCo e Ferrite [2].

Sono di maggiore interesse le leghe NdFeB e SmCo, nella tabella 1.1 vengono riassunti le principali proprietà fisiche di queste leghe

	Densità di flusso rimanente [T]	Coercività [kA/m]	Coercività intrinseca [kA/m]	$(BH)_{max}$ [kJ/m <sup>3</sup> ]	Temperatura di Curie [°C]	Temperatura massima di lavoro [°C]
SmCo	1.03 – 1.10	720 - 820	1590 - 2070	190 - 225	800	350
NdFeB	1.29 – 1.35	980 - 1040	1275 - 1430	350 - 400	330	100

*Tab. 1.1 proprietà principali delle leghe SmCo e NdFeB*

Per la produzione industriale di magneti permanenti di terre rare viene utilizzata principalmente la via metallurgica delle polveri. Questa tecnologia di elaborazione è, in generale, la stessa per tutti i materiali magnetici delle terre rare. Le leghe sono prodotte per fusione ad induzione sottovuoto o per riduzione termica degli ossidi. Il materiale viene quindi ridotto di dimensioni mediante frantumazione e macinazione in una singola polvere cristallina con dimensioni delle particelle inferiori a 10 µm. Per ottenere magneti permanenti anisotropi con il valore di BH più alto possibile, le polveri vengono allineate in un campo magnetico esterno. La sinterizzazione ed il successivo trattamento termico avvengono sotto vuoto o in un'atmosfera a gas inerte, a temperature comprese tra 1000 °C e 1200 °C a seconda del materiale, con tempi di sinterizzazione tra i 30 e i 60 minuti. L'ultima fase del processo è la magnetizzazione.

## 1.1 Magneti permanenti nei motori elettrici

Questi magneti offrono prestazioni molto elevate nel campo dei motori elettrici di trazione grazie al loro BH elevato rispetto ad altri materiali magnetici.

Il Prodotto di Energia Massima è, come detto in precedenza, la misura dell'energia magnetica che può essere immagazzinata, per unità di volume, da un materiale magnetico. È calcolato come il prodotto massimo della densità del flusso magnetico residuo di un materiale (grado di magnetizzazione) e della sua coercività (la capacità di resistere alla smagnetizzazione una volta magnetizzato). In figura 1.5 viene evidenziata la comparazione tra le energie massime nei materiali magnetici duri

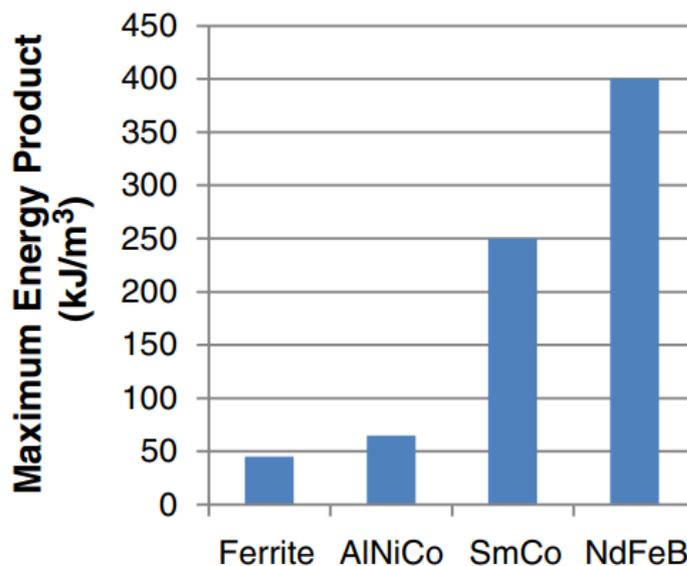


Fig. 1.5 comparazione prodotto di energia massima nei differenti materiali magnetici duri [4]

È anche importante riconoscere che un ingrediente chiave nel consentire ai magneti Neodimio-Ferro-Boro di funzionare a temperature ambiente elevate è il disprosio (Dy). Questo elemento di terre rare viene aggiunto al Nd-Fe-B per aumentare la coercività ad alta temperatura (capacità di resistere alla smagnetizzazione) dei magneti al di sopra di circa 100 °C. Ciò è stato essenziale per rendere possibile l'utilizzo di questi magneti in applicazioni ad alta densità di potenza, come ad esempio la trazione dei veicoli.

In un motore elettrico di trazione, i magneti NdFeB consentono di generare un campo magnetico molto forte in un volume molto ridotto. L'alternativa sarebbe quella di utilizzare elettromagneti, in cui un campo magnetico viene generato facendo passare corrente attraverso una bobina conduttrice. Si può dimostrare che un magnete NdFeB spesso 3 mm produce il campo magnetico equivalente al passaggio di 13 Ampere attraverso una bobina con 220 spire di filo di rame. In termini di spazio, se si assume una densità di corrente di 10 A/mm<sup>2</sup> nel conduttore (tipico per il normale funzionamento di un motore di trazione), allora una bobina elettromagnetica equivalente potrebbe avere cinque volte l'area della sezione trasversale del magnete NdFeB, come mostrato in figura 1.6.

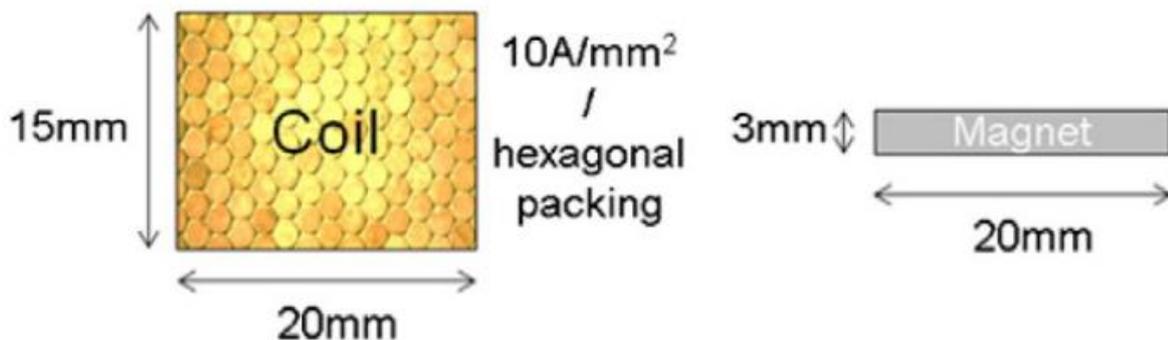


Fig. 1.6 Confronto tra l'area della bobina dell'elettromagnete e quella del magnete NdFeB necessaria per produrre lo stesso campo magnetico. [4]

Allo stesso tempo la bobina produrrebbe perdite negli avvolgimenti di 50 W o più per metro di lunghezza della bobina, dovute alla resistenza elettrica del conduttore. Per mettere questo in prospettiva, in un motore di trazione rappresentativo da 80 kW l'uso ottimale dei magneti NdFeB sarebbe teoricamente equivalente a un risparmio del 20% del volume del motore e nell'ordine di 300 W di perdita di avvolgimento.

Sebbene i vantaggi in termini di prestazioni siano indiscussi, l'uso di terre rare, come Nd-Fe-B, ha sollevato preoccupazioni per via dei costi della materia prima. Tuttavia, essendo il campo magnetico generato da magneti permanenti (il che comporta l'assenza del collettore e delle spazzole, di conseguenza non ci sono problematiche di manutenzione e usura), e avendo una potenza fornita elevata, la loro efficienza è senza dubbio elevata.

Qualunque sia il prezzo dei magneti in terre rare, è generalmente riconosciuto che la loro eliminazione dalle macchine elettriche possa comportare una riduzione dei costi. I motori di trazione senza NdFeB avrebbero costi dei materiali significativamente inferiori (Fig. 1.7). Tuttavia occorre prestare attenzione su questo aspetto. È possibile che l'uso di altre tecnologie del motore possa comportare un aumento dei costi in altri elementi della catena cinematica del veicolo elettrico (elettronica di potenza o batterie). Se non si presta attenzione, questo aspetto potrebbe addirittura superare eventuali vantaggi in termini di costi legati alla rimozione dei magneti in terre rare dalle macchine elettriche.

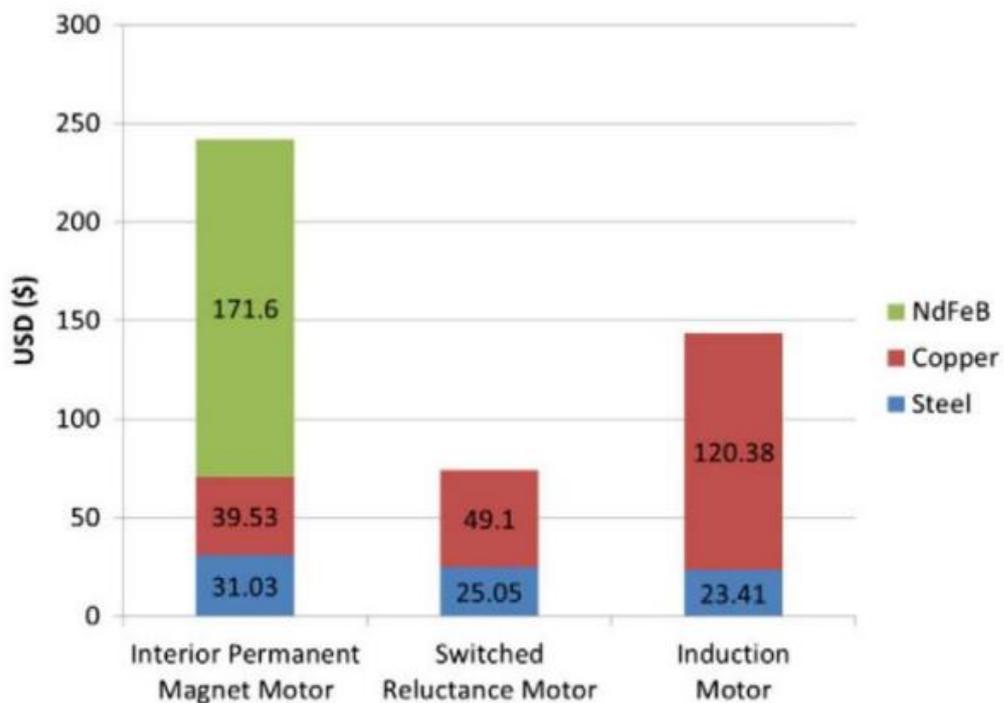


Fig. 1.7 Costo dei materiali in un motore di trazione da 30 kW per un motore con magneti in terre rare (motore a magneti permanenti interni) e due opzioni senza [4]

## 2 Magneti AlNiCo

Il primo a sviluppare questa lega magnetica a base di alluminio, nichel e ferro fu Mishima nel 1931 [5]. Da questa scoperta è stata sviluppata una nuova generazione di magneti a base di Al-Ni-Fe, con aggiunte di rame, cobalto, niobio e titanio. A questi materiali è stato dato il nome AlNiCo.

La coercitività delle leghe Al-Ni-Co deriva dall'anisotropia di forma di piccole particelle ferromagnetiche di circa 20 nm di diametro. I magneti Al-Ni-Co possono essere prodotti sia con tecniche di fusione convenzionali che con metallurgia delle polveri. Le leghe Al-Ni-Co sono molto dure e fragili, quindi le operazioni di rettifica e post-lavorazione sono molto costose e, a volte, possono essere dannose per le proprietà finali del prodotto.

I magneti Al-Ni-Co fusi hanno una densità maggiore, quindi producono proprietà magnetiche maggiori rispetto ai magneti lavorati con metallurgia delle polveri. Tuttavia, a causa della fragilità dell'Al-Ni-Co e della bassa complessità della forma, la fusione viene solitamente utilizzata solo per produrre magneti di grandi dimensioni.

Questi magneti hanno un rimanenza  $B_r$  ed un prodotto energetico elevato, inoltre presentano un basso coefficiente di temperatura  $\beta$ .

Questi magneti presentano una temperatura di Curie molto elevata (circa 800 °C). Hanno una temperatura di esercizio molto alta, rendendoli adatti per il settore automobilistico e aerospaziale, come i magneti in SmCo. Ma proprio come questi ultimi, a causa della presenza del cobalto, presentano dei costi di produzione elevati.

In confronto ai magneti NdFeB e SmCo, la coercitività dell'AlNiCo è più bassa.

## 3 Magneti Samario-Cobalto

I magneti in terre rare di prima generazione si basavano sul  $\text{SmCo}_5$ , la quale ha una struttura esagonale formata da strati alternati di Co e misti Sm/Co. Il risultato è una forte anisotropia che porta ad una facile magnetizzazione lungo l'asse preferenziale della cella unitaria. Il fenomeno è reso possibile dalla forte anisotropia magnetica degli atomi di Sm [6]. Tuttavia, è stato riscontrato che le proprietà magnetiche del magnete permanente diminuiscono con la corrosione o con il tempo a temperature elevate a causa dell'elevata reattività degli elementi delle terre rare. I problemi di stabilità di  $\text{SmCo}_5$  sono stati risolti producendo magneti a piena densità attraverso tecniche di sinterizzazione in fase liquida [7]. I magneti  $\text{SmCo}_5$  hanno una migliore resistenza alla corrosione e stabilità alle alte temperature rispetto ai magneti NdFeB.

La temperatura di Curie dei magneti  $\text{SmCo}_5$  (circa 720 °C) è inferiore a quella delle leghe di seconda generazione  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (intorno agli 800 °C), il processo di produzione del  $\text{SmCo}_5$ , però, è più semplice, quindi il costo per la produzione è inferiore [8]. I magneti  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  corrispondono a composizioni più complesse in cui il Co può essere parzialmente sostituito da Fe, Cu, Zn e Zr. Gli obiettivi sono diminuire il costo del magnete abbassando la percentuale di Co, che è più costoso, e aumentare alcune prestazioni come la resistenza alla smagnetizzazione con la temperatura.

In figura 3.1 viene mostrata la curva di demagnetizzazione di un magnete  $\text{SmCo}_5$  a 25 °C.

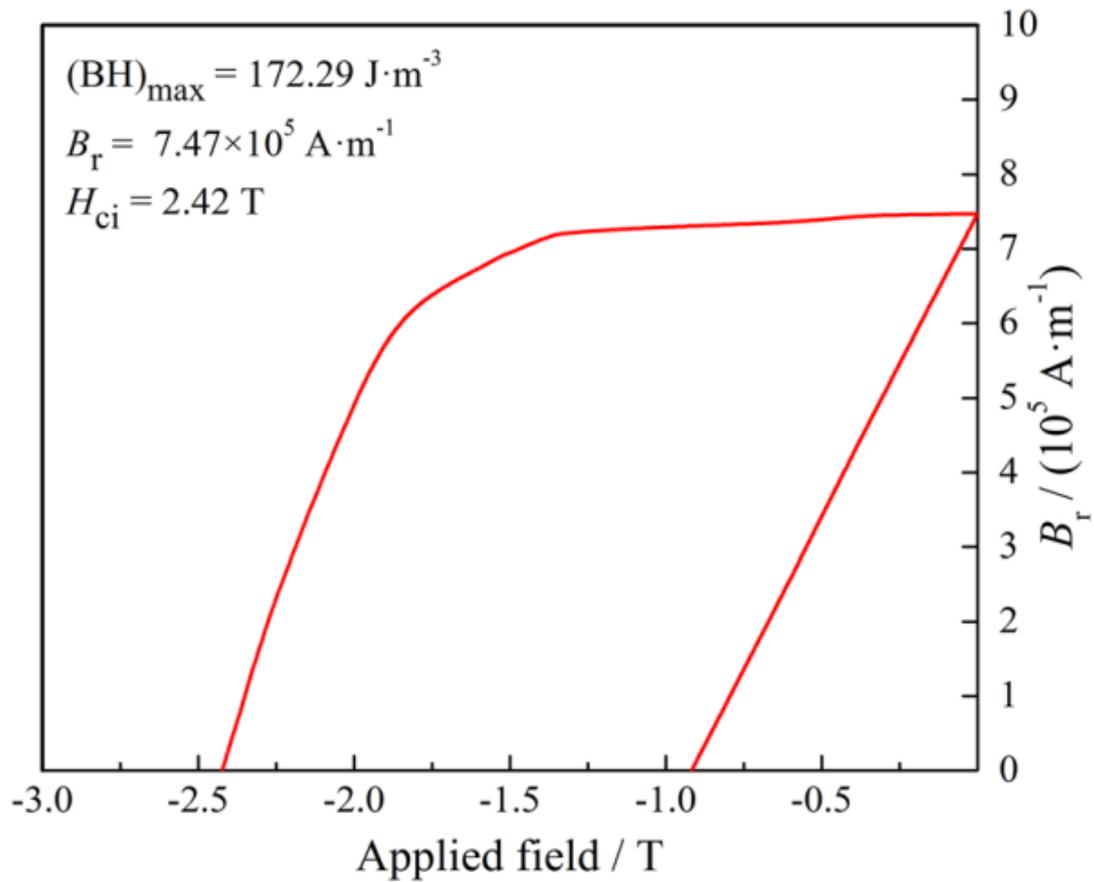


Fig 3.1 curva di demagnetizzazione di un magnete  $\text{SmCo}_5$  [8]

Il materiale ha buone proprietà magnetiche [8],

$$(BH)_{\max} = 173,29 \text{ kJ/m}^3$$

$$B_r = 7,47 \times 10^5 \text{ A/m}$$

$$H_{ci} = 2,42 \text{ T}$$

La densità teorica del magnete è  $8,5 \text{ g/cm}^3$  [9]

In figura 3.2 a e b viene mostrata la microstruttura del magnete  $\text{SmCo}_5$

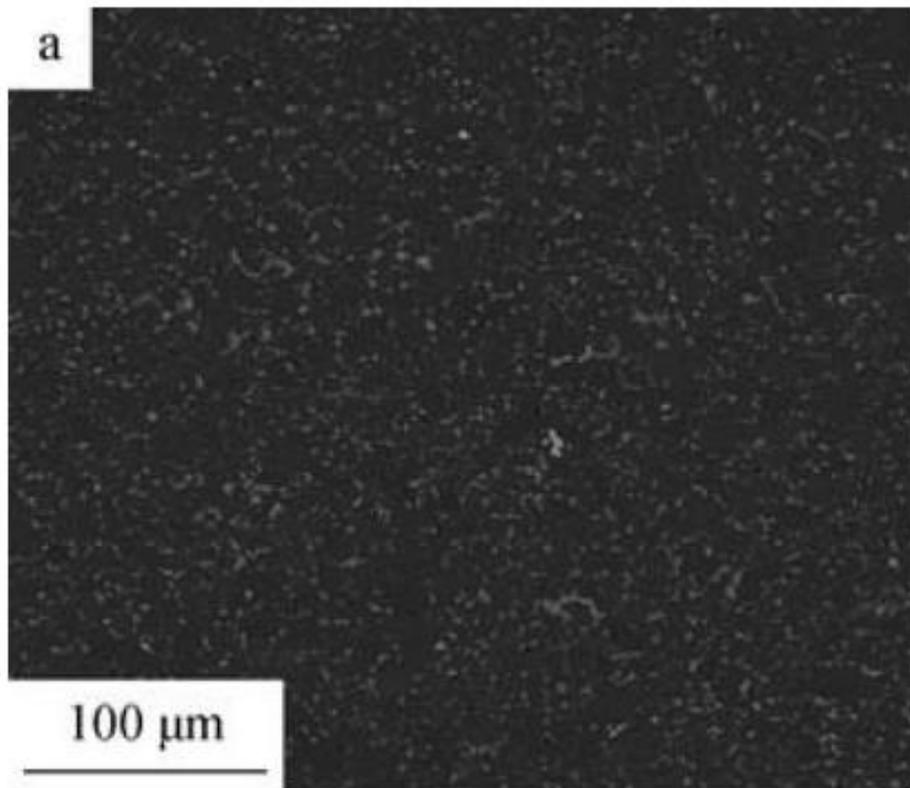


Figura 3.2 (a) microstruttura del magnete SmCo<sub>5</sub> [8]

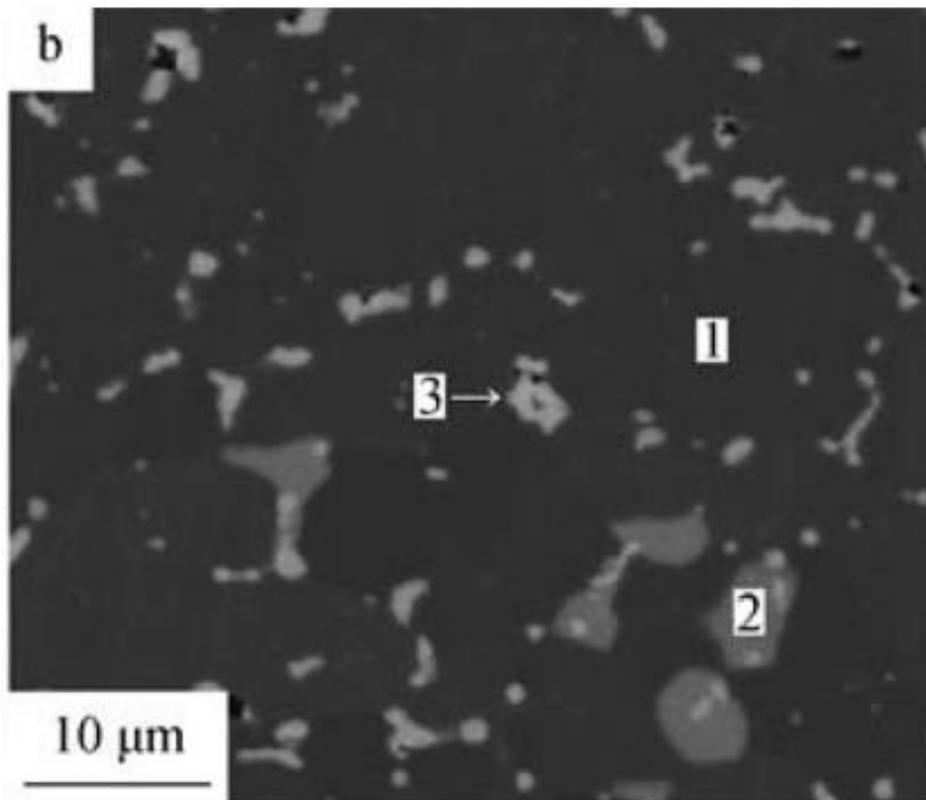


Fig 3.2 (b) microstruttura del magnete SmCo<sub>5</sub> ingrandita [8]

Nell'immagine 3.2 b vengono messe in evidenza 3 fasi,

la fase 1  $\text{SmCo}_5$

la fase 2  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$

la fase 3  $\text{Sm}_2\text{O}_3$

Le due composizioni ( $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ) hanno un differente comportamento magnetico. Il  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  ha proprietà magnetiche migliori rispetto al  $\text{SmCo}_5$ , ma richiede un'intensità di magnetizzazione superiore.

I magneti SmCo presentano una resistenza alla corrosione superiore rispetto ai magneti NdFeB, inoltre, come visto in precedenza, hanno una maggiore resistenza ad alte temperature. Per questo sono utilizzati maggiormente in contesti dove si richiedono buone prestazioni ad alte temperature (es. campo aerospaziale o militare).

## 4 Magneti Neodimio-Ferro-Boro

I magneti in Nd-Fe-B sono, tra quelli in commercio oggi, quelli che hanno il valore maggiore di  $(BH)_{\max}$ . Garantiscono eccellenti proprietà magnetiche, costi relativamente bassi e una grande disponibilità di materia prima in natura. La composizione stechiometrica è  $Nd_2Fe_{14}B$  che garantisce un rapporto conveniente tra l'induzione magnetica e le dimensioni del magnete.

Le leghe Nd-Fe-B hanno goduto di una notevole attenzione recente poiché da esse sono stati preparati magneti permanenti con proprietà che si avvicinano o superano quelle dei magneti Sm-Co (Samario-Cobalto).

Da quando è stato sviluppato un nuovo magnete permanente, con un prodotto energetico da record, sulla base del  $Nd_2Fe_{14}B$ , con una magnetizzazione di saturazione di 1,35 T [10], sono state svolte molte indagini sulla struttura e sulle proprietà magnetiche di questo composto e delle sue fasi correlate.

Indagini sulla struttura sono state condotte, ad esempio, da Herbst, Croat e Pinkerton [11], o da Sagawa, Fujimura, Yamamoto e Matsuura (nel 1984) [12].

Le proprietà magnetiche invece sono state affrontate in studi come quelli condotti da Givord, Li e Perrier de la Bathie [13].

In questo magnete, le costanti fisiche come la magnetizzazione di saturazione e la costante di anisotropia sono i fattori più importanti per ottenere prestazioni così elevate. Tuttavia, le proprietà dei magneti permanenti sono fortemente influenzate dalla microstruttura del magnete dopo la sinterizzazione. Alcune relazioni riconosciute sono le seguenti:

- La forza coercitiva disponibile nel magnete permanente può essere ottenuta in intervalli di composizione ristretti, vicino alla fase  $Nd_2Fe_{14}B$ .
- La temperatura di sinterizzazione più appropriata (1353 K) è poco inferiore al punto di fusione di questo composto (1433 K). Il meccanismo di sinterizzazione appartiene alla categoria della sinterizzazione in fase liquida.
- La forza coercitiva cambia a seconda delle condizioni del trattamento termico post-sinterizzazione.

## 4.1 Struttura cristallina e proprietà magnetiche intrinseche

La principale fase magnetica che consente le elevate prestazioni di questo magnete è un composto tetragonale con costanti reticolari  $a=0,881$  nm e  $c= 1,221$  nm [14]. La cella unitaria contiene 68 atomi e le posizioni sono schematizzate nella figura seguente (Fig. 4.1). Gli atomi indicati con le lettere f e g sono riferiti al Neodimio (R sta per terre rare), gli atomi numerati da 1 a 6 sono riferiti al ferro, mentre gli atomi indicati in nero sono riferiti al Boro.

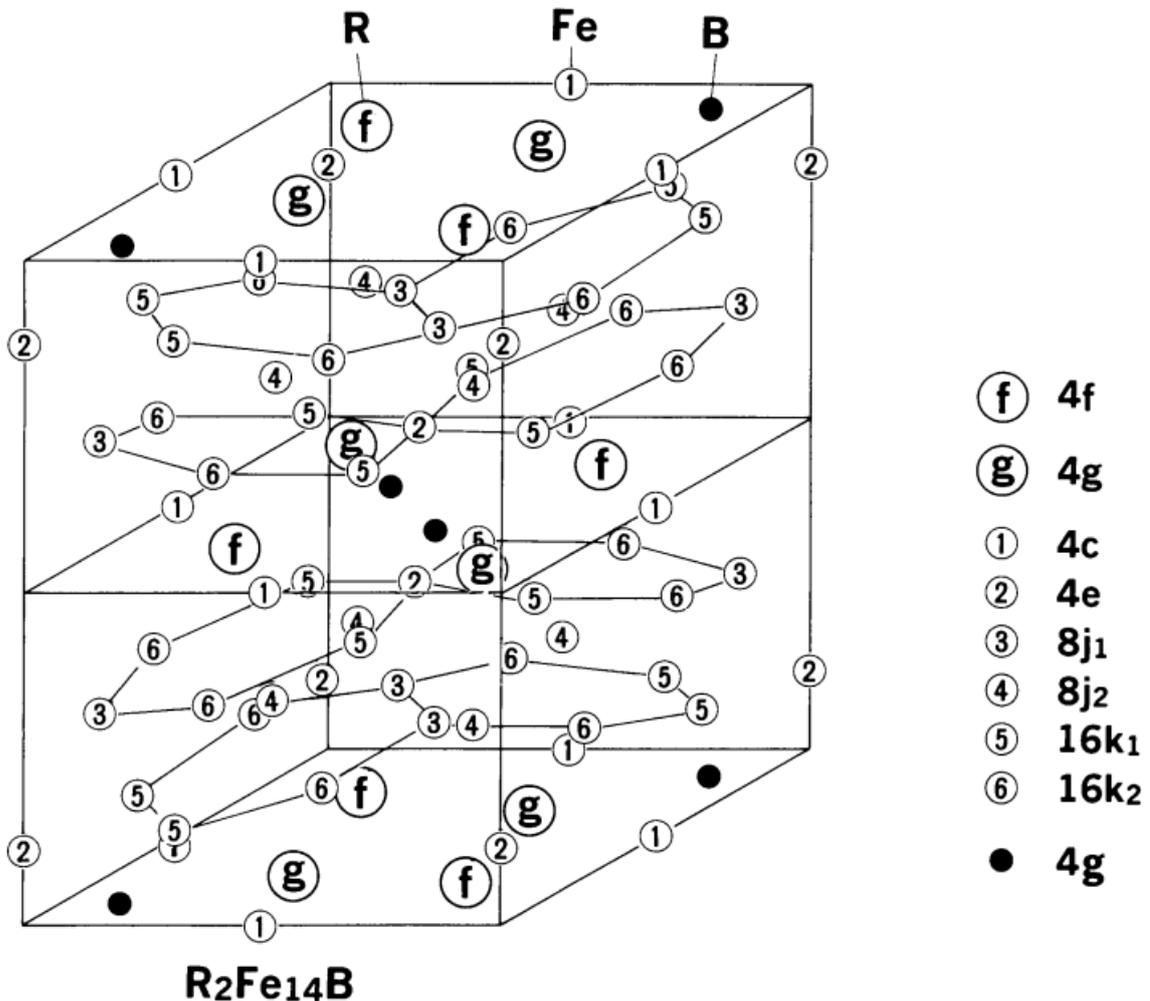


Fig. 4.1 schematizzazione della struttura cristallina del  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [14]

Gli strati ricchi di Nd, in cui si trovano anche tutti gli atomi di B, sono separati l'uno dall'altro da strati di Fe, questa caratteristica strutturale determina generalmente la proprietà elettroniche della fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . È stato dimostrato che l'anisotropia magnetocristallina del sottoreticolo del Neodimio è direttamente determinata dal fatto che tutti gli ioni più vicini si trovano sullo stesso piano.

Le proprietà magnetiche quali la magnetizzazione di saturazione ( $M_s$ ), il campo di anisotropia ( $H_a$ ), la costante di anisotropia ( $K_u$ ) e la temperatura di Curie ( $T_c$ ) per il magnete  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , alla temperatura di 300K, sono riassunte nella seguente tabella 4.1

Proprietà	Valore
<b>a [nm]</b>	0.881
<b>c [nm]</b>	1.221
<b><math>M_s</math> [T]</b>	1.60
<b><math>H_a</math> [T]</b>	6.7
<b><math>K_u</math> [MJ/m<sup>3</sup>]</b>	4.5
<b><math>T_c</math> [K]</b>	586

Tab 4.1 proprietà magnetiche a 300 K [14]

## 4.2 Diagramma di stato ternario Nd-Fe-B

Nel sistema ternario Nd-Fe-B sono stati identificati tre composti ternari, designati dai simboli  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ .  $T_1$ , corrisponde alla fase tetragonale  $Nd_2Fe_{14}B$  con  $a=0,884$  nm  $c=1,224$  nm, che è la fase principale del magnete permanente. Questo composto è formato da una reazione peritettica tra (Fe) e il liquido. La fase  $T_2$  è stata individuata da Givord, Moreau, Tenaud [15] e appartiene a una serie di composti tetragonali del tipo  $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ , dove per il neodimio  $\epsilon$  è uguale a 0.11,  $T_3$  corrisponde invece a  $Nd_2FeB_3$ .

L'aspetto tipico del composto  $T_1$  in presenza di Fe residuo è mostrato in figura 2.2(a).  $T_1$  è la fase principale nel magnete permanente sinterizzato Nd-Fe-B disponibile in commercio. La Figura 2.2 (b) mostra  $T_2$ , che è spesso osservato come piccole particelle disperse nel magnete sinterizzato Nd-Fe-B, è una fase ricca di Boro. Una tipica microfotografia che include  $T_3$  è mostrato in Fig. 4.2 (c).

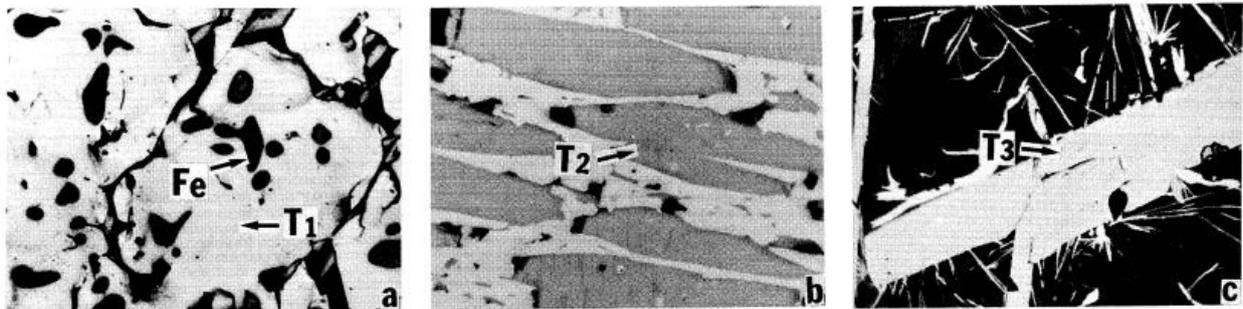


Fig. 4.2 microfotografia ottica [16]

Dall'osservazione metallografica, la proiezione del liquidus è stata costruita come mostrato in Fig. 4.3. Le reazioni nei punti invarianti sono riassunte nella Tabella 4.2. La posizione delle curve monovarianti e dei punti invarianti è stata stimata semi quantitativamente come indicato di seguito. La Figura 4.4, che analizza un primo piano dell'angolo Fe di Fig. 4.3, mostra le strutture di solidificazione per le leghe con composizione diversa.

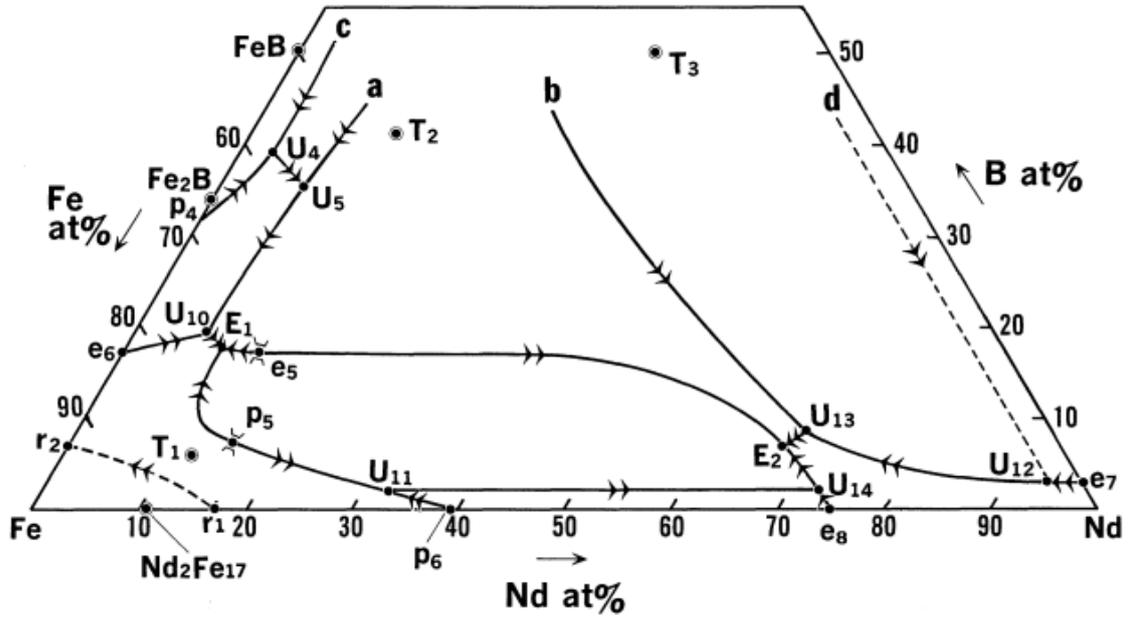


Fig. 4.3 Proiezione della superficie di liquidus del sistema Nd-Fe-B [16]

Symbol	Type of Invariant Reaction	Reaction	composition(at %)			Temperature (K)	Temperature (K) [Ref]
			Nd	Fe	B		
p4	peritectic	$L + \text{FeB} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{B}$	—	68	32		1680 [ 9]
p5	peritectic	$L + \gamma \rightleftharpoons T_1$	(14)	(79)	( 7)	(1428)	
p6	peritectic	$L + \gamma \rightleftharpoons \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	39	61	—		1458 [10]
r1	remelting	$\delta \rightleftharpoons \gamma + L$	17	83	—		1665 [10]
r2	remelting	$\delta \rightleftharpoons \gamma + L$	—	93	7		1654 [10]
e5	eutectic	$L \rightleftharpoons T_1 + T_2$	(12)	(71)	(17)	(1368)	
e6	eutectic	$L \rightleftharpoons \gamma + \text{Fe}_2\text{B}$	—	83	17		1450 [10]
e7	eutectic	$(L \rightleftharpoons \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{B}_5)$	97	—	3		1275 [11]
e8	eutectic	$L \rightleftharpoons \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	75	25	—	( 963)	913 [10]
U4	transition	$L + \text{FeB} \rightleftharpoons \text{NdB}_4 + \text{Fe}_2\text{B}$	( 3)	(58)	(39)		
U5	transition	$L + \text{NdB}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{B} + T_2$	( 6)	(57)	(37)		
U10	transition	$L + \text{Fe}_2\text{B} \rightleftharpoons T_2 + \gamma$	( 7)	(74)	(19)	(1403)	
U11	transition	$L + \gamma \rightleftharpoons \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + T_1$	(32)	(66)	( 2)		
U12	transition	$(L + \text{Nd}_2\text{B}_5 \rightleftharpoons T_3 + \text{Nd})$	(94)	( 3)	( 3)	(1393)	
U13	transition	$L + T_3 \rightleftharpoons \text{Nd} + T_2$	(68)	(24)	( 8)		
U14	transition	$L + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons T_1 + \text{Nd}$	(73)	(25)	( 2)	( 958)	
E1	ternary eutectic	$L \rightleftharpoons \gamma + T_1 + T_2$	( 8)	(74)	(18)	(1363)	
E2	ternary eutectic	$L \rightleftharpoons \text{Nd} + T_1 + T_2$	(67)	(26)	( 7)	( 938)	

Tabella 4.2. Reazioni dei punti invarianti e monovarianti che compaiono nel sistema Nd-Fe-B [16]

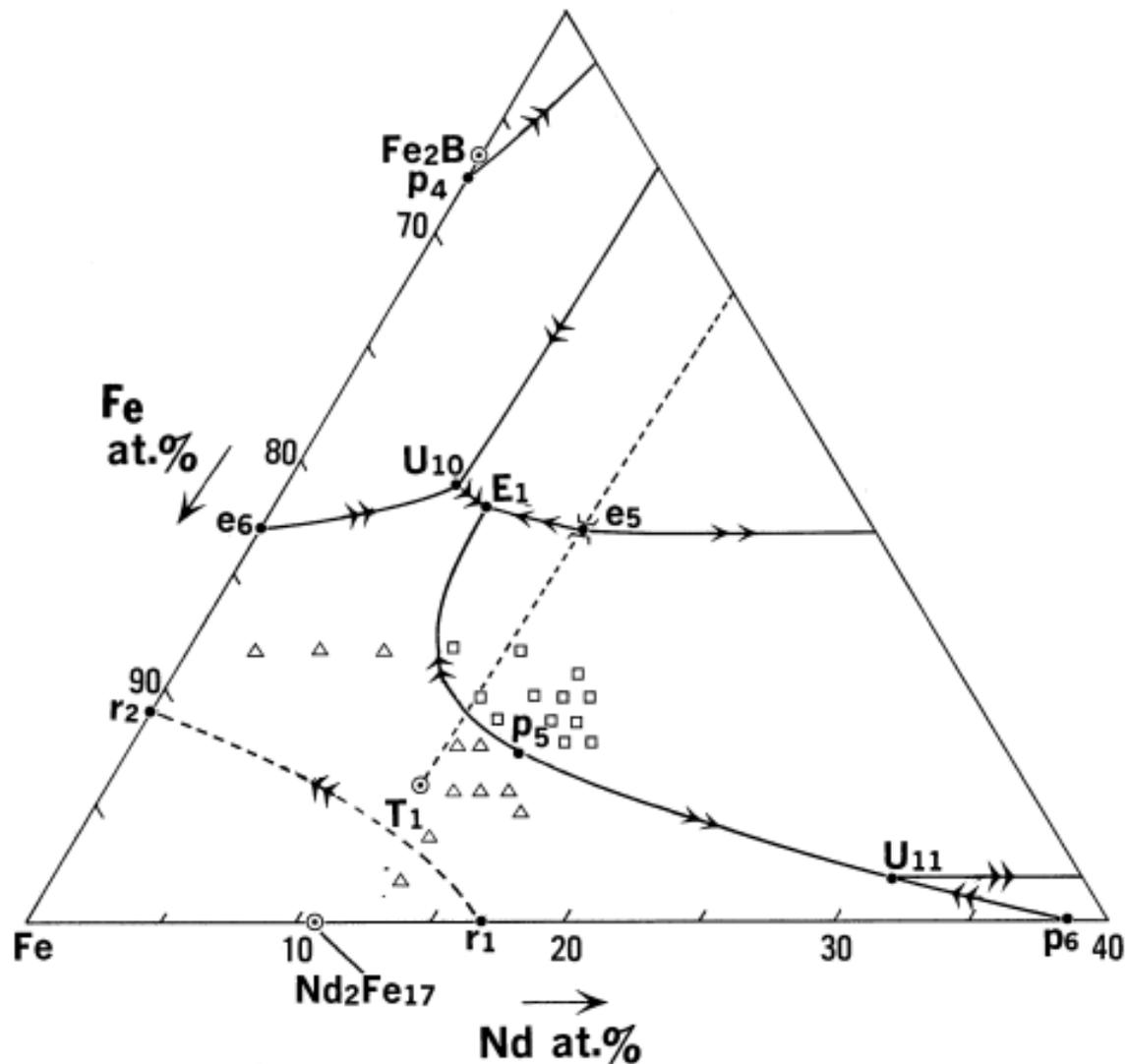


Fig 4.4 Proiezione della figura 2.3 vicino all'angolo del Fe [16]

$T_1$  è formato peritetticamente dalla reazione  $L + \gamma = T_1$  quando la lega si posiziona nella regione del cristallo primario (Fe). Il punto  $e_5$  indica la composizione liquida della reazione eutettica quasi binaria,  $L = T_1 + T_2$ . Sulla curva monovariante  $U_5 - U_{10}$  sono individuati, contemporaneamente solidificati,  $Fe_2B$  e  $T_2$ .

La sezione che comprende i composti ternari  $T_1$  e  $T_2$  divide il presente diagramma di fase in due parti principali. Un lato povero di Nd, sul quale il punto minimo di solidificazione è  $E_1$  in corrispondenza del quale tre fasi solide, (Fe),  $T_1$  e  $T_2$  vengono solidificate eutetticamente dal liquido. L'altro lato ricco di Nd, sul quale invece la superficie del liquidus è abbassata fino al punto eutettico ternario  $E_2$ , che è il punto di liquidus più basso.

Ci sono cinque curve monovarianti attorno al punto  $E_2$ . In una di queste coesistono le due fasi solide  $T_1$  e  $T_2$  con il liquido (curva  $e_5E_2$ ). In un'altra coesistono le due fasi  $T_1$  e (Nd) (curva  $U_{14}E_2$ ). La fase  $T_3$  gioca un ruolo importante nella solidificazione in quest'area, e ci sono due curve

monovarianti,  $bU_{13}$  e  $U_{12}U_{13}$ , lungo le quali coesistono rispettivamente due fasi solide,  $T_3+T_2$  e  $T_3+(Nd)$  con il liquido.

L'estremità del liquido nell'area povera di Nd era il punto eutettico ternario,  $E_1$ . La proiezione della fase liquidus per la regione ricca di Nd è determinata spiegando qualitativamente cosa accade nel processo di sinterizzazione del magnete sinterizzato Nd-Fe-B.

La figura 2.5 mostra la sezione verticale lunga una linea che collega Fe e T1, le proprietà del magnete ad alte prestazioni sono ottenute nell'area con un contenuto di Neodimio leggermente più ricco rispetto alla composizione di T1. Quando la lega con la composizione Nd-Fe-B viene raffreddata dalla temperatura superiore al punto di fusione, il Fe viene cristallizzato come cristallo primario. Tuttavia, alla temperatura di sinterizzazione, 1353 K, il cristallo primario scompare e nella lega si avranno due fasi, T1 e liquido. In un processo di raffreddamento dopo la sinterizzazione, dal liquido si forma T1 e la composizione del liquido varia su una linea estrapolata dalla linea che lega T1 alla composizione del magnete. Al raffreddamento, la composizione del liquido scende alla curva monovariante e5E2. Quando il liquido raggiunge la curva monovariante, T1 e T2 si formano simultaneamente dal liquido. Successivamente la composizione del liquido cambia lungo questa curva, verso E2 fino al raggiungimento del punto.

Una delle caratteristiche della proiezione del liquidus nel sistema ternario Nd-Fe-B è un'ampia area in cui T1 è cristallo primario. La fine della solidificazione è il punto eutettico ternario E2 che è lontano da T1 e T2 nella composizione.

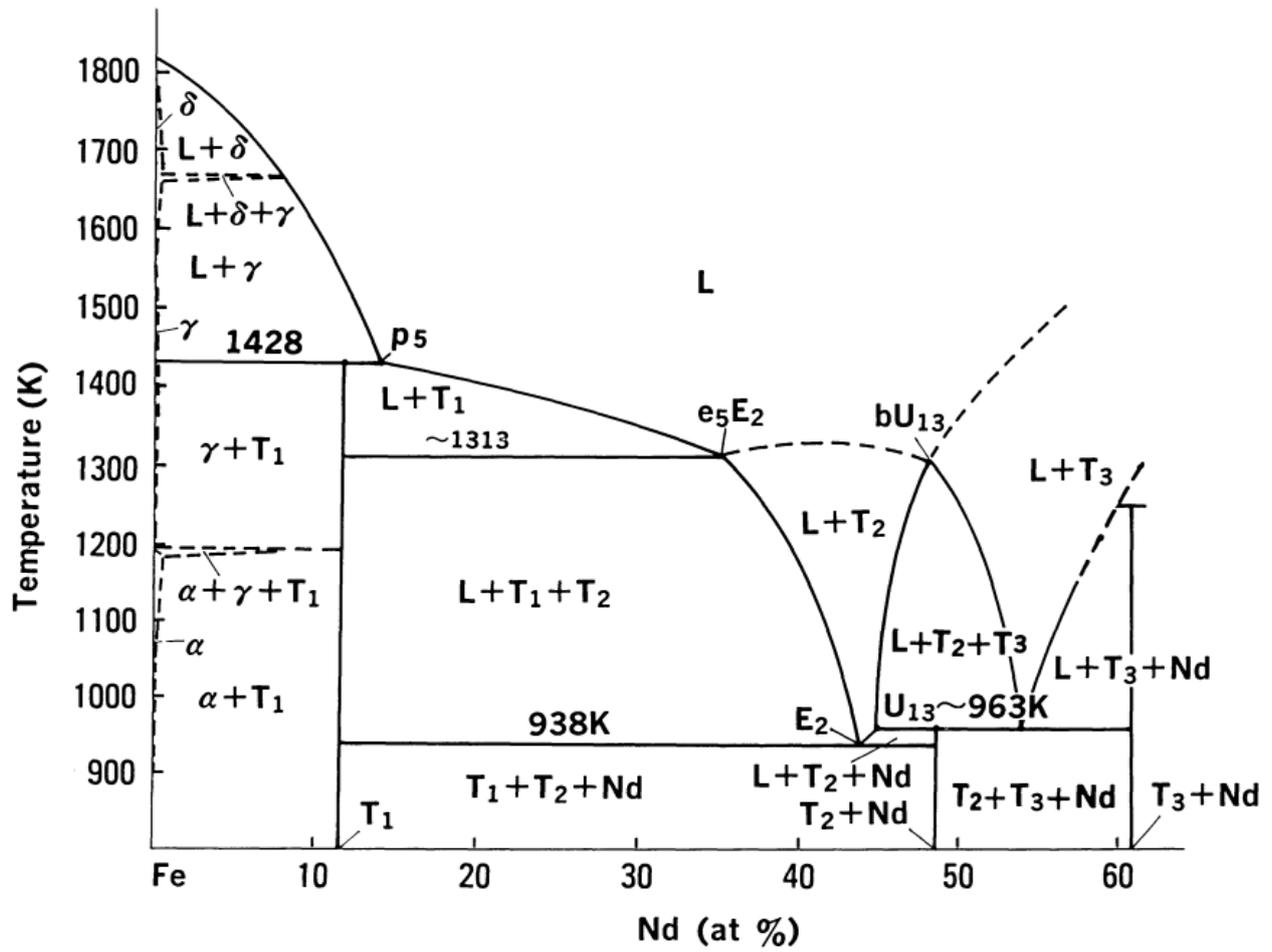


Fig. 4.5 sezione verticale del diagramma di fase [14]

### 4.3 Coercitività e microstruttura

In figura 4.6 viene mostrata una micrografia elettronica ottenuta con elettroni retrodiffusi (in cui il tono più chiaro indica la presenza di atomi più pesanti) di un magnete NdFeB sinterizzato.

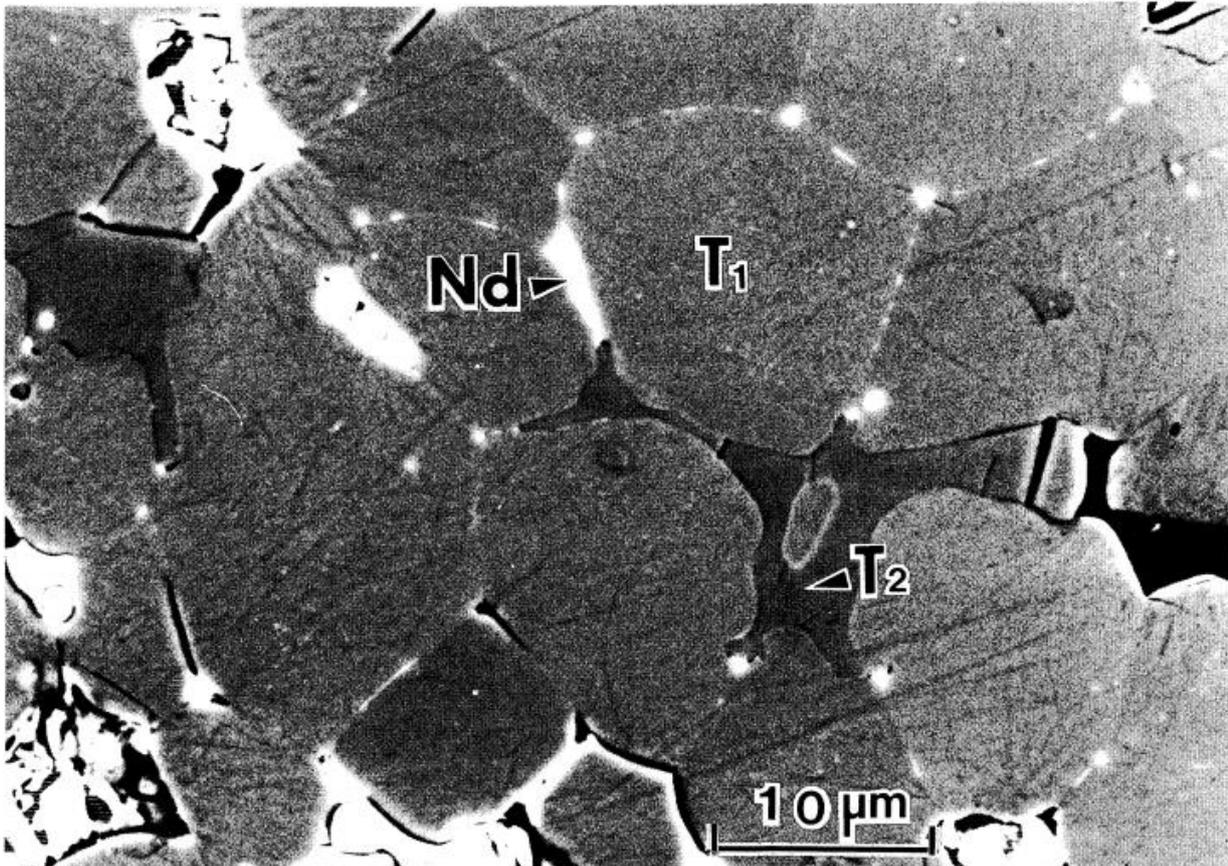


Fig. 4.6 composizione di un magnete sinterizzato  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  [14]

Questo magnete è composto dalla fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  indicata con T1 e da due fasi minoritarie, una ricca di Neodimio (Nd) e una ricca di Boro (T2). La fase ricca di neodimio si forma durante il processo di sinterizzazione, il quale avviene in fase liquida, e contribuisce come supporto alla sinterizzazione.

Sia la fase ricca di Neodimio che la fase ricca di Boro sono magnetiche a temperatura ambiente. La presenza della fase ricca di Neodimio, come sottile strato intergranulare, è essenziale nel meccanismo della coercitività dei magneti NdFeB sinterizzati. La fase ricca di Boro invece non ha un ruolo importante per la coercitività.

Per comprendere meglio il meccanismo della coercitività nei magneti NdFeB sono necessarie una conoscenza accurata della microstruttura delle regioni a bordo di grano e dati precisi riguardanti la relazione tra la coercitività e l'anisotropia della fase della matrice T1.

La figura 4.7 mostra le micrografie elettroniche per un magnete  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ , dove (a) è il campione appena sinterizzato, mentre (b) è il campione trattato termicamente in maniera ottimale, ovvero sottoposto ad un trattamento termico di 900 K per un'ora.

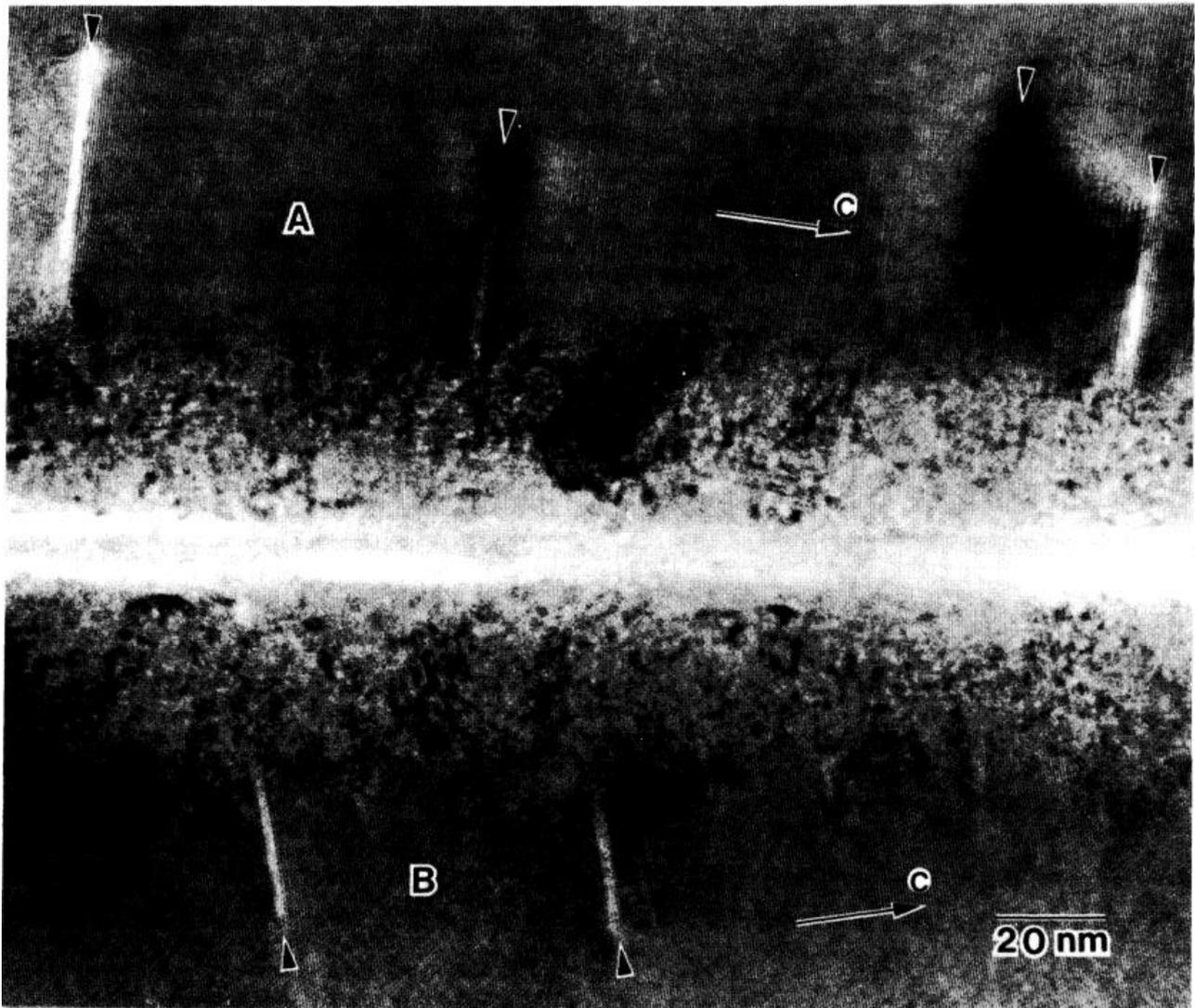


Fig. 4.7 (a) campione sinterizzato [14]

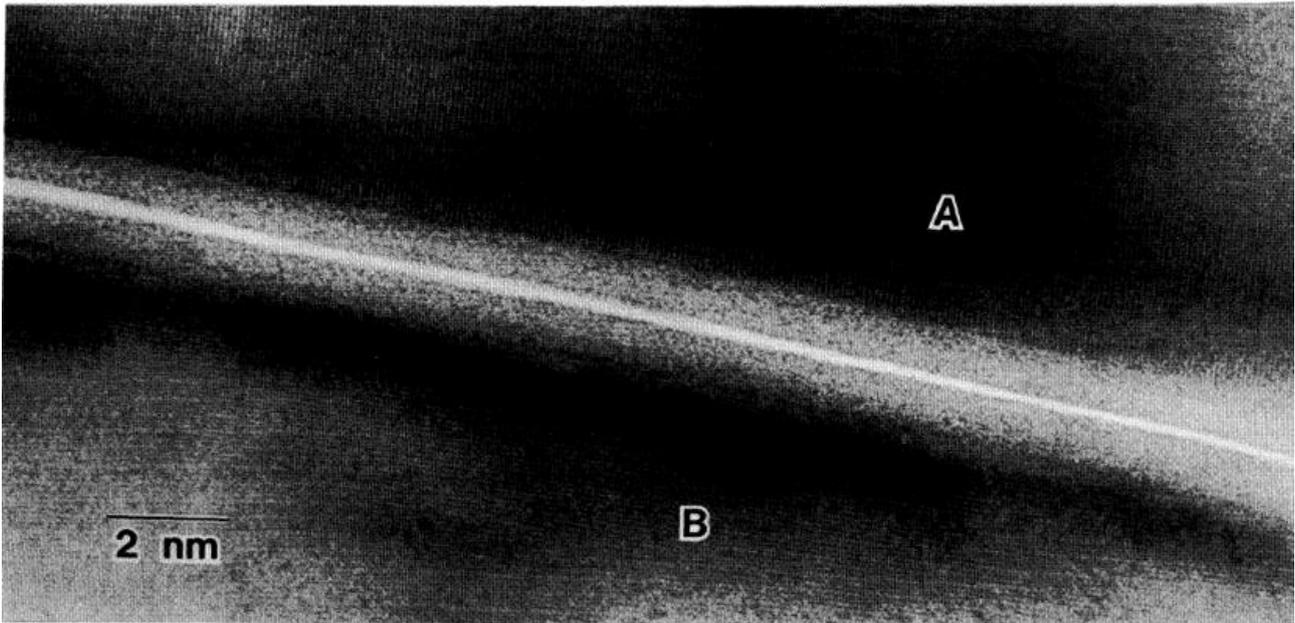


Fig 4.7 (b) campione trattato termicamente [14]

Entrambi i campioni non presentano precipitati né vicino al bordo di grano né all'interno del grano. Viene messo in evidenza come il trattamento termico eseguito sul campione (b) crea un bordo di grano liscio e netto.

La temperatura del trattamento termico del campione (b) è leggermente inferiore al punto eutettico ternario E2 del diagramma di fase di figura 4.5.

Hiraga e Hirabayashi [17] hanno evidenziato come esista una fase bcc (cubica a corpo centrato) tra i bordi di grano della matrice, ipotizzando che questa fase svolga un ruolo decisivo nella formazione di un bordo di grano liscio e netto. In figura 4.8 viene mostrato un'immagine ad alta risoluzione di tre tipi di bordo di grano.

In figura 4.8 (a) è presente un bordo di grano  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  connesso con uno strato sottile di fase bcc

In figura 4.8 (b) è presente una tripla giunzione tra due grani di  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (A e B) e un grano ricco di Neodimio

In figura 4.8 (c) è presente un bordo compreso tra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (A) e grani ricchi di Neodimio (B)

In queste immagini la fase bcc viene indicata dalle frecce.

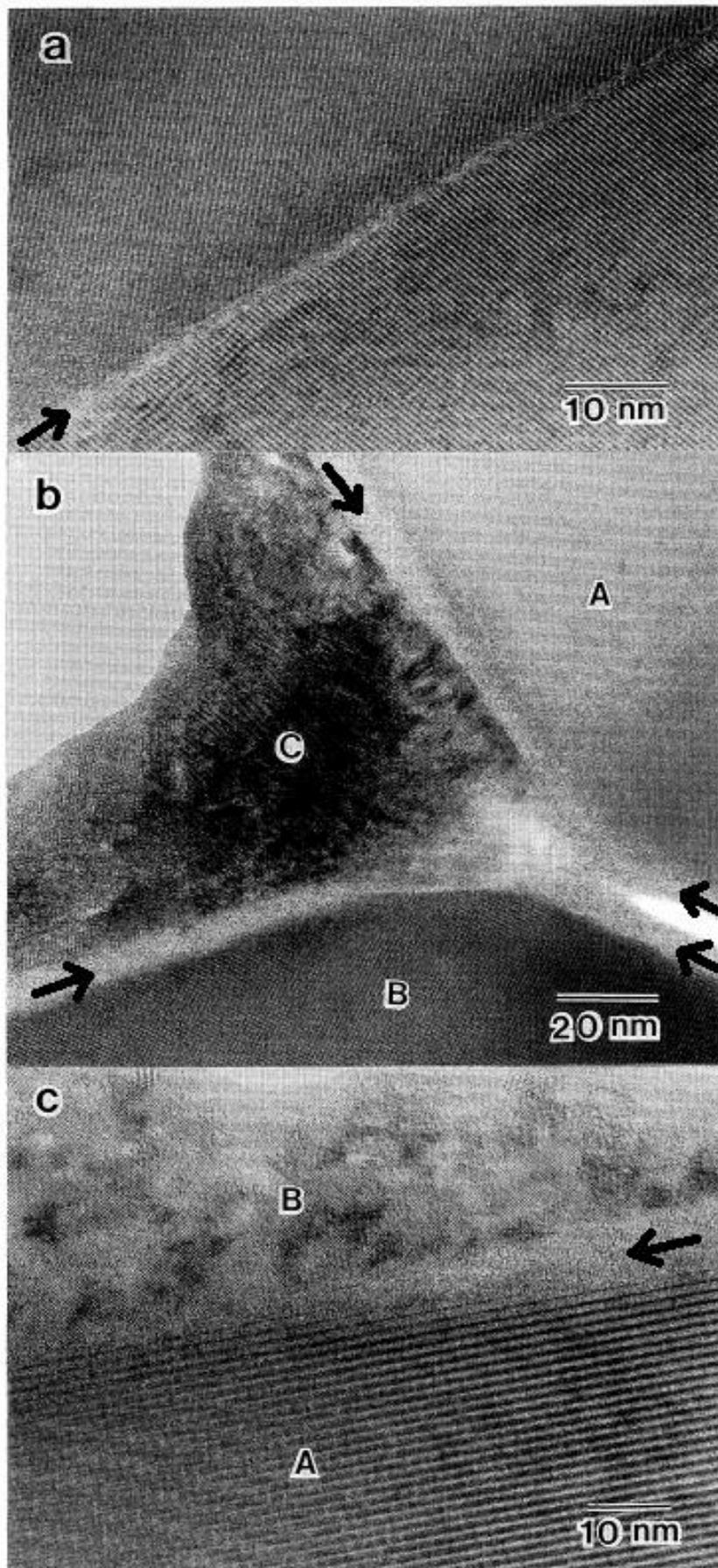


Fig 4.8 [17]

La fase bcc non esiste solo al bordo tra due grani  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , ma anche tra grani  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e grani ricchi di Neodimio.

Schrey [18] ha invece riferito di non poter osservare la fase bcc nei bordi di grano ma solo la fase ricca di Neodimio. Presume che la fase osservata da Hiraga [17] si sia formata durante la procedura di preparazione del campione.

La dipendenza della coercitività dal campo di anisotropia è stata studiata da Hirosawa [19], in figura 4.9 viene mostrata la relazione tra la coercitività ( $H_c$ ), la magnetizzazione di saturazione ( $I_s$ ) e il campo di anisotropia ( $H_a$ ) nei magneti sinterizzati Pr-Fe-B e Nd-Fe-B.

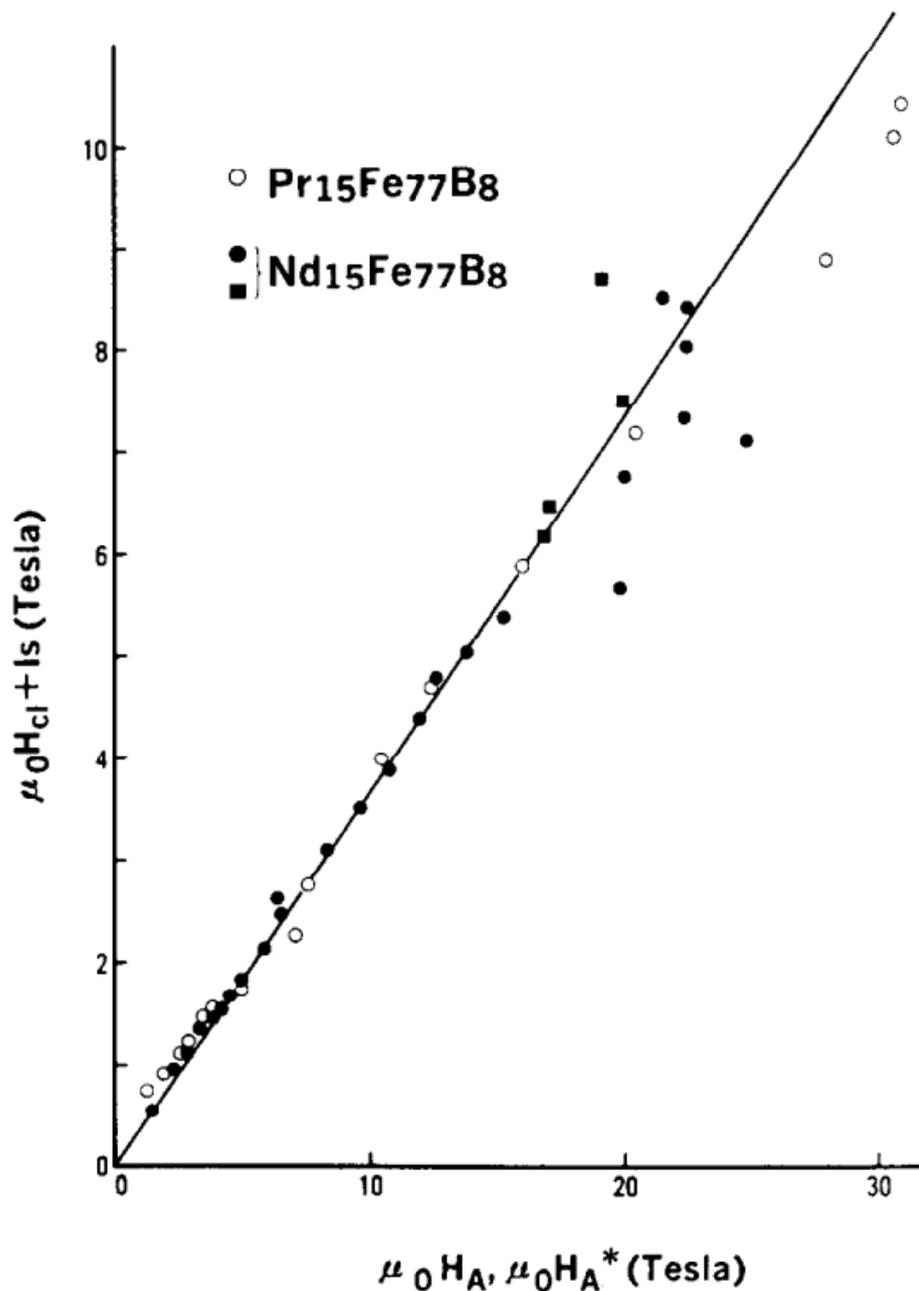


Fig 4.9 relazione tra  $H_{cl}$ ,  $I_s$  e  $H_a$  per magneti permanenti Pr-Fe-B e Nd-Fe-B [14]

Come si può vedere dalla figura, la dipendenza è lineare e l'equazione che si ricava è molto semplice:

$$\mu_0 H_{cj} = z\mu_0 H_A - I_s$$

Dove  $z$  è una costante di valore 0,37. Si trova dunque una relazione lineare tra l'anisotropia e il campo di nucleazione dei domini inversi, il che suggerisce che l'inversione della magnetizzazione procede lungo la direzione della magnetizzazione con l'ausilio dei campi vaganti. La coercitività è controllata dalla nucleazione dei domini inversi, questo viene indicato dalla dipendenza di  $H_c$  dal campo di massima magnetizzazione e dal brusco aumento, dallo stato smagnetizzato, delle curve di magnetizzazione iniziale. Inoltre la coercitività è determinata dalla morfologia microscopica delle regioni al bordo dei grani, nei quali i microcristalli di una fase formano strati sottili di spessore circa 10 nm, sui grani della matrice. È di grande importanza studiare la dipendenza di  $H_c$  dal campo di anisotropia  $H_A$  di  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  perché l'unica fase magnetica di equilibrio trovata nel sistema Nd-Fe-B è il tetragonale NdFeB. È stato suggerito da questo studio [19] che l'indurimento magnetico nei magneti sinterizzati R-Fe-B è dovuto all'esistenza della fase limite bcc che agisce come una sostanza di fissaggio planare.

## 4.4 Miglioramenti sul magnete Nd-Fe-B

Le caratteristiche di temperatura del magnete Nd-Fe-B sono il punto più critico, il valore sperimentale del massimo prodotto energetico  $(BH)_{max}$ , del magnete Nd-Fe-B ha raggiunto  $474 \text{ kJ/m}^3$  [20], come mostrato in figura 4.11 ( $1 \text{ MGOe}=7,958 \text{ kJ/m}^3$ ), ma la stabilità termica è piuttosto scarsa e quindi limita l'ulteriore applicazione del magnete Nd-Fe-B ad alta temperatura [21].

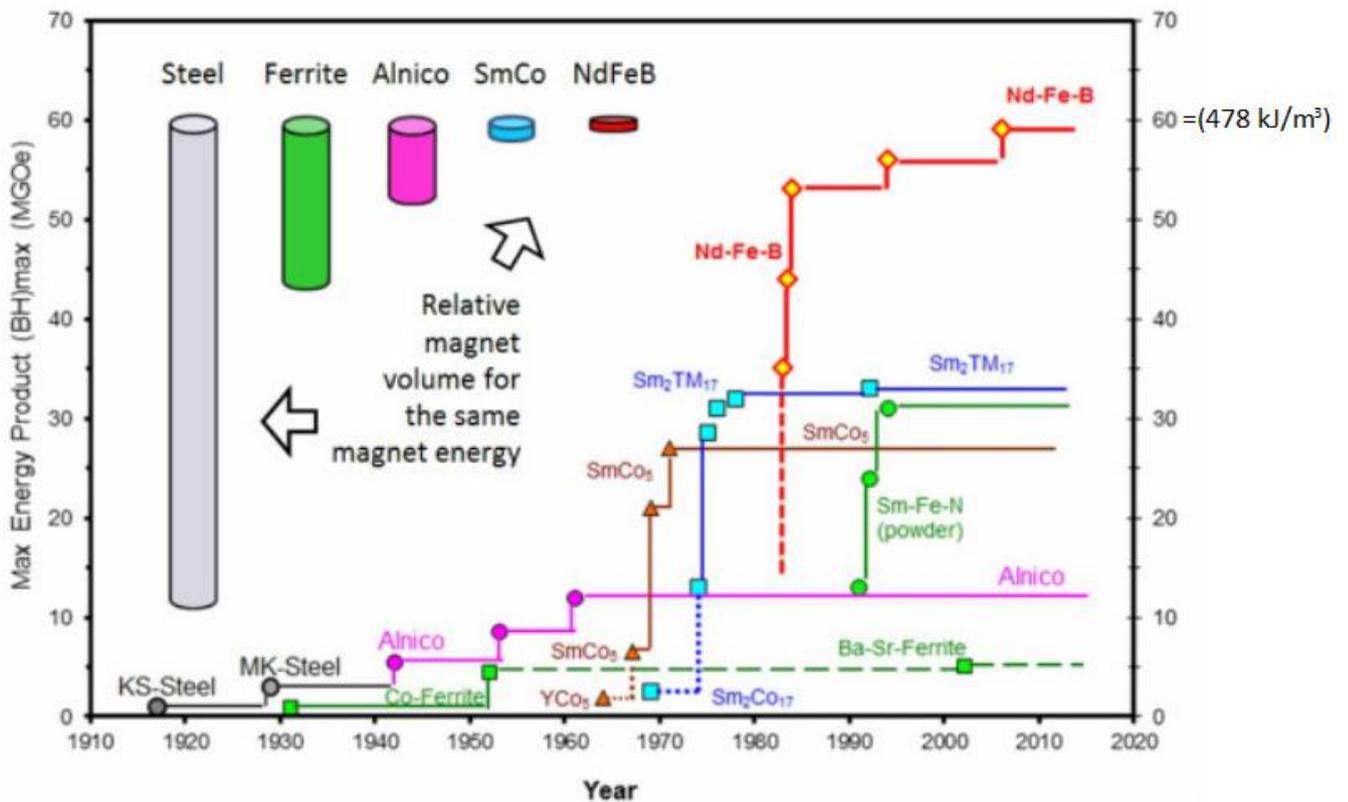


Fig 4.11 [22]

I coefficienti di temperatura sono la variazione della rimanenza ( $B_r$ ),  $\alpha$ , e quello della coercitività intrinseca ( $H_{cj}$ ),  $\beta$ , che si ottengono al variare della temperatura di esercizio del magnete, sono rispettivamente  $-0,126\%/K$  e  $-0,6\%/K$  [14].

Il coefficiente  $\alpha$ , legato alla rimanenza, che è inversamente proporzionale alla temperatura di Curie  $T_C$ , può essere migliorato sostituendo parzialmente il ferro con il cobalto nella lega NdFeB, questa sostituzione aumenta significativamente la temperatura di Curie di circa 10 K per ogni punto percentuale di cobalto in più.

L'aggiunta di cobalto fa diminuire la coercitività del magnete, non migliorando la sua stabilità termica. Da un punto di vista pratico, il grande valore del coefficiente di temperatura della

coercitività,  $\beta$ , è una preoccupazione più seria di quello della rimanenza, perché il grande valore di  $\beta$  provoca perdite irreversibili del flusso magnetico a temperature elevate.

Studi precedenti hanno dimostrato che la sostituzione del Nd (Neodimio) con il Dy (Disprosio) riduce efficacemente il valore di  $\beta$ , perché il Dy, quando viene sostituito al Nd, porta a campi di anisotropia ( $H_A$ ) molto più grandi nell'intero intervallo di temperatura da 0 K alle loro temperature di Curie, la sostituzione del Nd con il Dy nel magnete Nd-Fe-B aumenta  $H_A$  in modo significativo, e quindi porta a un miglioramento in  $H_{cj}$  [23].

L'aumento di  $H_{cj}$  del magnete Nd-Fe-B a temperatura ambiente è proporzionale alla quantità sostituita di Dy e porta ad un intervallo di temperatura utilizzabile esteso, perché il valore di  $\beta$  non viene modificato con la sostituzione di Dy per Nd. Tuttavia,  $B_r$  e  $(BH)_{max}$  diminuiscono come risultato di un accoppiamento antiferromagnetico di Dy con Fe in  $R_2Fe_{14}B$ . Pertanto, la quantità di Dy nel magnete Nd-Fe-B è limitata entro un intervallo del minimo sacrificio di rimanenza, che di solito è compreso tra 0,5 e 1,5 %.

Un altro metodo consiste nell'aggiungere elementi che modificano la struttura, come Al, Cu, Ga, Nb, Zr, Ti, V e Mo ecc. Gli elementi Al, Cu e Ga con un basso punto di fusione influenzano principalmente il comportamento di bagnatura della fase liquida ricca di Nd durante la sinterizzazione e quindi levigano i bordi dei grani. Diversamente, gli elementi Nb, Zr, Ti, V e Mo fondamentalmente raffinano e regolano i grani di  $Nd_2Fe_{14}B$ . Entrambi possono migliorare  $H_{cj}$  attraverso l'ottimizzazione della microstruttura e quindi riducendo  $\alpha$ .

Tra gli elementi leggeri delle terre rare, Nd ha il più grande momento magnetico e il più grande contributo ad  $H_A$  al di sopra della temperatura ambiente. Una pesante sostituzione di Nd con altre terre rare comporta una diminuzione dell'anisotropia o della magnetizzazione del composto. Nessuno degli elementi che sostituiscono il Fe porta ad un aumento significativo di  $H_A$ , Co porta ad un leggero aumento di  $H_A$  a temperatura ambiente e al di sotto, ma non migliora la coercitività. Riassumendo, è impossibile rafforzare l'anisotropia magnetica della fase della matrice per migliorare  $H_{cj}$  senza la perdita di  $B_r$ .

#### 4.4.1 Sostituzione del Nd con Dy

Le nuove generazioni di magneti in terre rare richiedono un'alta coercitività e un'alta resistenza alle temperature. Per motivi economici, si deve cercare di avere il minor contenuto di terre rare pesanti, come il disprosio (Dy). Questi tipi di materiali aumentano le prestazioni del magnete quando sono concentrati ai bordi di grano dei domini ferromagnetici, impedendo la nucleazione di domini magnetici inversi, che è il principale motivo di degradazione del magnete.

Esistono due processi per far sì che le terre rare pesanti si diffondano a bordo grano, in maniera tale da ridurre la loro frazione complessiva, pur mantenendo proprietà magnetiche superiori.

Il primo metodo (1) consiste nella preparazione di due polveri separate, una corrispondente alla lega NdFeB e l'altra corrispondente alla lega DyFeB. Le due polveri vengono miscelate e poi sinterizzate ad alta temperatura. Durante la sinterizzazione il Dy si diffonde attraverso l'interfaccia dei grani, distribuendosi vicino al bordo del grano. Questa morfologia porta ad un miglioramento della resistenza al calore e al miglioramento della coercitività.

Il secondo metodo (2) consiste nel ricoprire la polvere di NdFeB con un sottile strato di ossido Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il rivestimento viene effettuato immergendo il NdFeB in un impasto liquido costituito da composti di Dy in sospensione in un solvente acquoso o organico. L'essiccazione e il trattamento termico determinano la diffusione del Dy che si concentra ai bordi di grano. Questo processo è più efficace nel migliorare la coercitività e la resistenza al calore. Inoltre questo metodo è più adatto per la produzione di massa e comporta un minor consumo di Dy.

In figura viene mostrato come il secondo metodo sia più vantaggioso per quanto concerne la coercitività

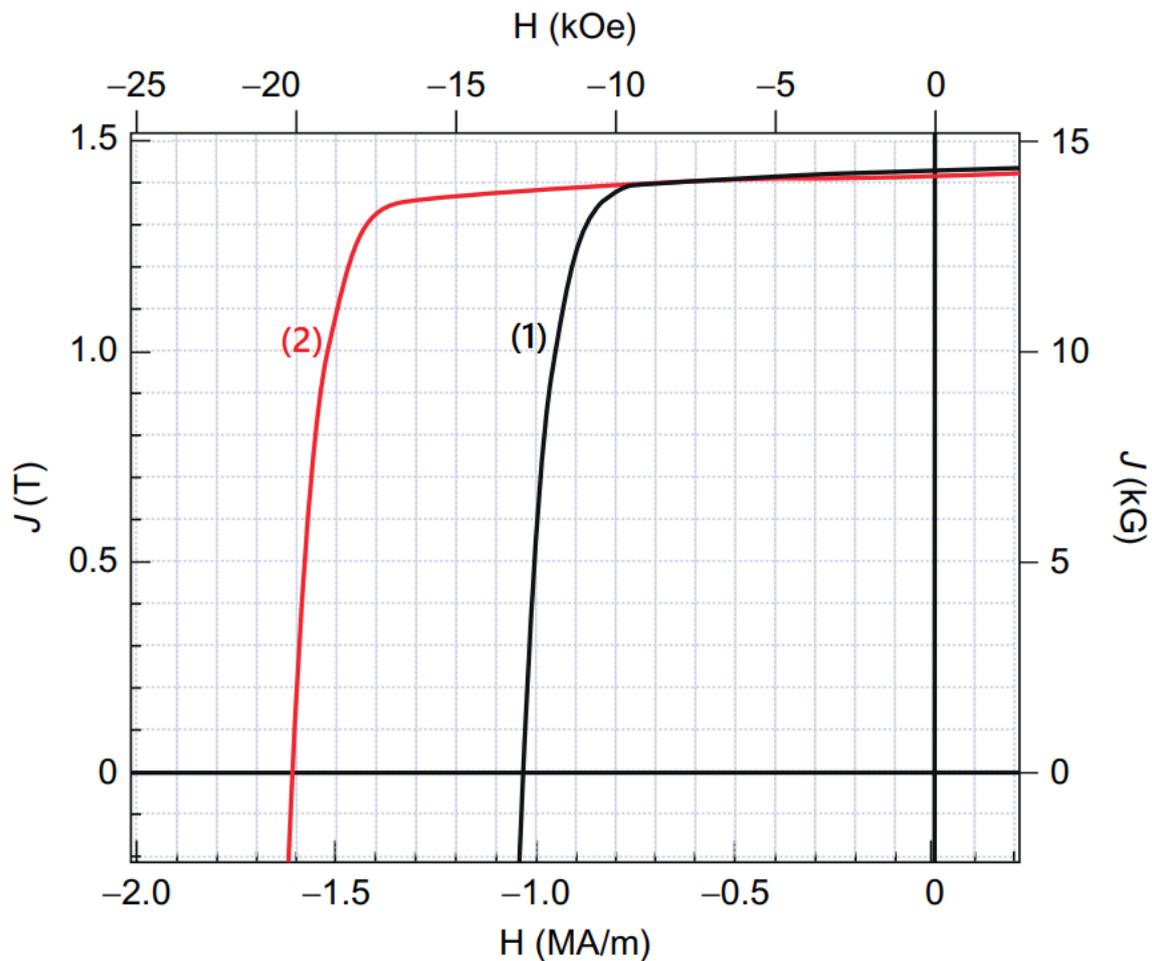


Fig 4.12 comparazione dei metodi per la sostituzione del Nd con il Dy [6]

La diffusione del Disprosio attraverso i bordi di grano e la formazione della fase  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  nella regione esterna aumentano l'anisotropia. Il processo di diffusione provoca un allontanamento di Nd dalla fase  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ , provocando un inspessimento dello strato ricco di Nd adiacente al bordo di grano. Questo inspessimento migliora l'isolamento magnetico dei grani, che contribuisce al miglioramento ulteriore della coercitività e al miglioramento del campo di anisotropia [49]. La rimanenza, invece, subisce una diminuzione, dovuta all'accoppiamento antiferromagnetico di Ferro e Disprosio. La quantità di Disprosio da sostituire dipende dalle applicazioni del magnete, il Disprosio può influenzare il costo del magnete in quanto è meno abbondante in natura e più costoso del Neodimio.

#### 4.4.2 Fattori che influenzano il coefficiente di temperatura

Per fabbricare un magnete a basso coefficiente di temperatura  $\beta$ , deve essere prima determinata la relazione tra esso e la coercività intrinseca  $H_{cj}$ .

Pertanto, sono stati fabbricati magneti con diversa coercività intrinseca, ed è stata studiata la relazione tra  $H_{cj}$  e  $\beta$  nell'intervallo di temperatura di 20-100 °C, come mostrato in Fig. 4.13. Si può trovare che, con l'aumentare di  $H_{cj}$ , il valore assoluto di  $\beta$  diminuisce linearmente, dimostrando che la stabilità termica è stata migliorata. L'aggiunta dell'elemento delle terre rare pesanti Dy o Tb con un campo di anisotropia più elevato  $H_A$  può effettivamente diminuire il valore assoluto di  $\beta$ .

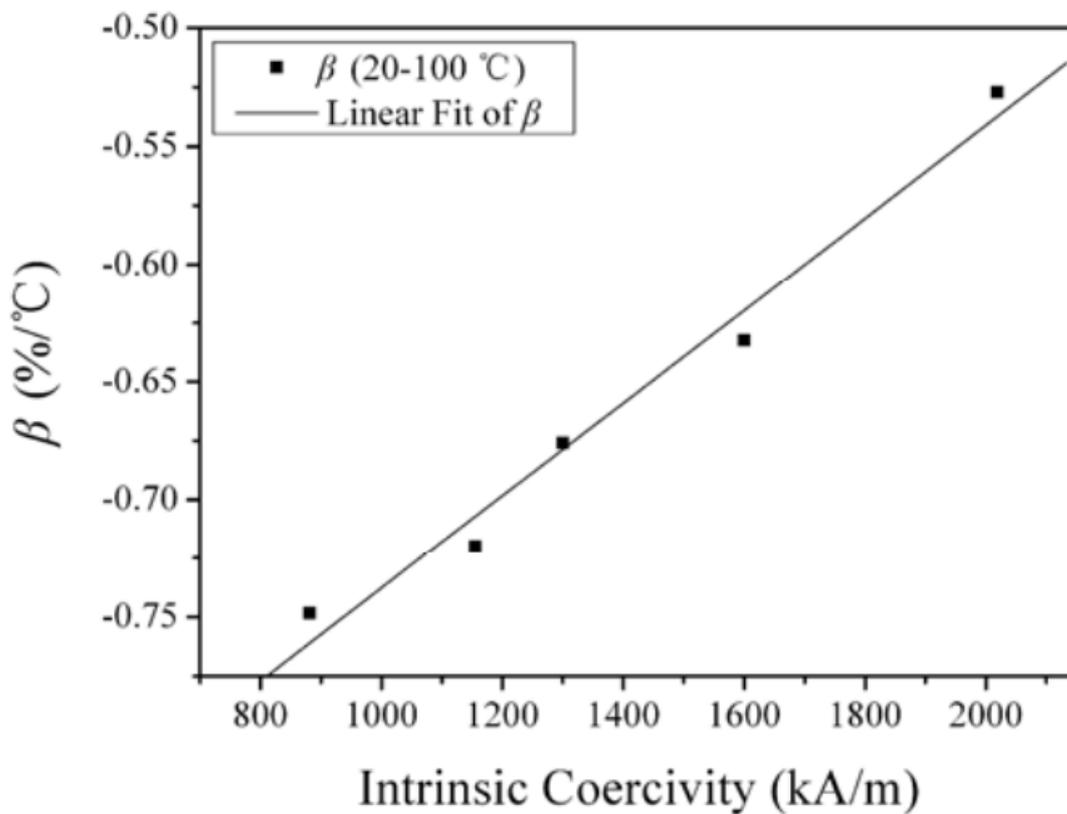


Fig. 4.13 Relazione tra la coercività intrinseca ed il coefficiente  $\beta$  nell'intervallo 20-100 °C [21]

D'altra parte,  $H_{cj}$  è anche un parametro sensibile alla microstruttura, quindi oltre al campo di anisotropia magneto-cristallina  $H_A$ , anche la microstruttura è un importante fattore che influenza  $H_{cj}$  e di conseguenza  $\beta$ . Per ottenere l'effetto quantitativo della microstruttura, la relazione tra  $\beta$  e i parametri della microstruttura  $c$  e  $N_{eff}$  è stata analizzata dal modello di nucleazione utilizzando una formula di Brown modificata [19]. Il campo di nucleazione può essere dato da

$$\mu_0 H_{cj}(T) = c \mu_0 H_A(T) - N_{eff} I_s(T)$$

dove  $c$  e  $N_{eff}$  sono entrambi parametri empirici.  $C$  varia con la dimensione del grano a seconda della composizione e dei parametri di lavorazione del magnete,  $N_{eff}$  varia con l'uniformità dei bordi del grano, è correlato al campo di smagnetizzazione locale derivante dai campi vaganti liberi ai bordi di grano [24].  $T$  è la temperatura.

Unendo l'equazione del campo di nucleazione con l'equazione del coefficiente di temperatura della coercitività intrinseca  $\beta$  (data nel capitolo introduttivo, a pagina 6) e svolgendo le semplificazioni si ottiene

$$\beta = \frac{c\mu_0 H_A(T_1)\beta_{H_A} - N_{eff}I_s(T_1)\alpha_{I_s}}{c\mu_0 H_A(T_1) - N_{eff}I_s(T_1)} \times 100\%$$

Dove:

- $H_A(T_1)$  è il campo di anisotropia con valore di 6,7 T a 25 °C [25].
- $I_s(T_1)$  è la magnetizzazione di saturazione di Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B a  $T_1$  con il valore 1,6 T a 25 °C.
- $\beta_{H_A}$  è il coefficiente di temperatura del campo di anisotropia con valore -0.24% nell'intervallo tra 25 e 100 °C.
- $\alpha_{I_s}$  è il coefficiente di temperatura della magnetizzazione di saturazione di Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B con valore -0.13% nell'intervallo tra 25 e 100 °C.

È possibile quindi ottenere il rapporto tra  $\beta$  e  $c/N_{eff}$  a 25-100 °C

$$\beta = \frac{\frac{-1.608c}{N_{eff}} + 0.208}{\frac{6.7c}{N_{eff}} - 1.6} \times 100\%$$

Generalmente  $c$  varia da 0.2 a 0.5,  $N_{eff}$  varia tra 0.8 e 1.7 [24], quindi il valore del rapporto  $c/N_{eff}$  varia tra 0.3 e 0.5. la figura 4.14 mostra quantitativamente la relazione che intercorre tra  $\beta$  e  $c/N_{eff}$ . I risultati mostrano che con l'aumentare di  $c/N_{eff}$ , il valore assoluto di  $\beta$  diminuisce gradualmente, ciò ci fa capire che  $c$  è una maggiore stabilità termica.

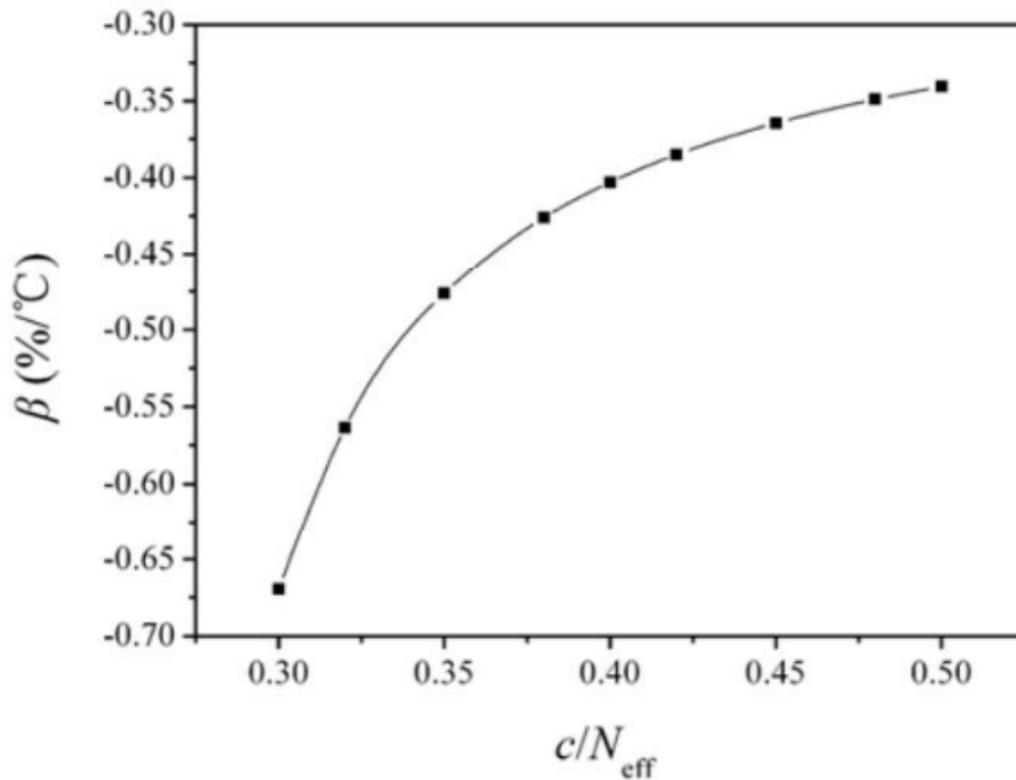


Fig 4.14 relazione tra  $\beta$  e  $c/N_{\text{eff}}$  nell'intervallo di temperatura tra 25 e 100°C [21]

Riassumendo si può dire che il valore di  $\beta$  è determinato dalla proprietà intrinseca  $H_A$  e la proprietà estrinseca  $c/N_{\text{eff}}$ . Un valore più alto di  $H_A$  e  $c/N_{\text{eff}}$  determinano un  $\beta$  più basso.

Sulla base degli effetti di  $H_A$  e  $c/N_{\text{eff}}$  su  $\beta$ , sono stati aggiunti l'elemento Dy e Tb che migliorano  $H_A$  e gli elementi Cu, Al, Ga e Nb che migliorano  $c/N_{\text{eff}}$ . Considerando che il coefficiente di temperatura  $\alpha$  era fortemente dipendente dalla temperatura di Curie  $T_c$ , è stato aggiunto anche l'elemento Co per aumentarlo. Per determinare la proporzione ottimale della composizione, sono stati effettuati una serie di esperimenti. Infine, è stato prodotto un magnete  $\text{Nd}_{22.5}\text{Dy}_{10}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_1\text{Cu}_{0.15}\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.15}\text{Nb}_{0.4}\text{B}_1$  (che indicheremo con A) con  $\beta$  basso e un altro magnete, con una composizione di  $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{5.6}\text{Tb}_{0.3}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_1\text{Cu}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Nb}_{0.4}\text{B}_1$  (che indicheremo con B), è stato scelto per il confronto [21].

Le microstrutture dei magneti A e B sono mostrati in figura 4.15, si può notare che i grani colonnari della fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (in grigio) sono separati dalla fase ricca di Nd uniformemente distribuita (in nero).

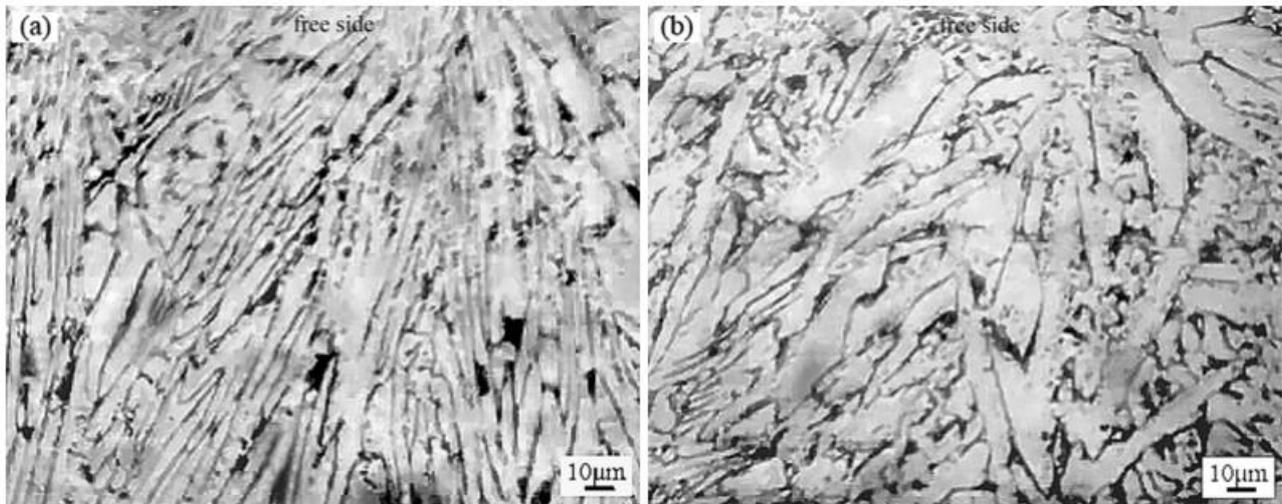


Fig. 4.15 microstruttura dei magneti A e B [21]

### 4.4.3 Stabilità termica del magnete

Per valutare la stabilità termica di un magnete, si devono misurare i coefficienti di temperatura  $\alpha$  e  $\beta$ . La variazione di  $\beta$  per il magnete con l'intervallo di temperatura è mostrata in figura 4.16.

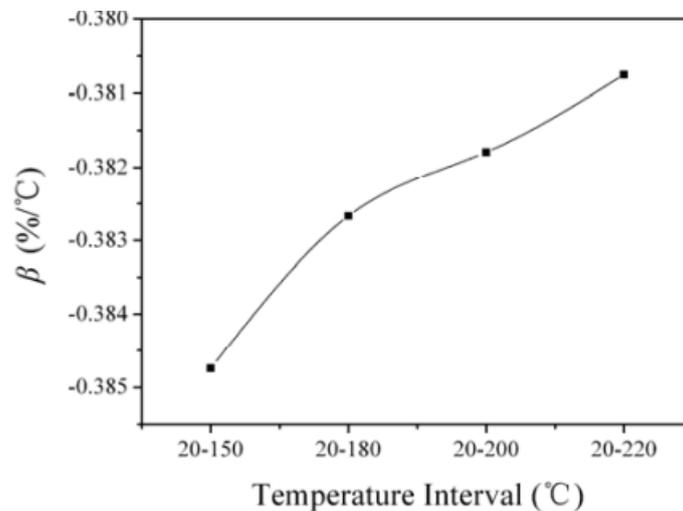


Fig. 4.16 Variazione di  $\beta$  con l'intervallo di temperatura [21]

Il valore di  $\beta$  può variare a seconda degli studi che vengono condotti, questo dipende da due principali motivi, il primo è che il disprosio (Dy) aggiunto sostituisce il Neodimio (Nd) nel composto  $Dy_2Fe_{14}B$ , e il campo di anisotropia  $H_A$  risulta superiore di quello del composto originale ( $Nd_2Fe_{14}B$ ), quindi  $H_{cj}$  può essere aumentato e di conseguenza  $\beta$  decresce. Il secondo motivo è che, l'aggiunta di elementi a basso punto di fusione, come rame (Cu), alluminio (Al) e gallio (Ga) possono migliorare la bagnabilità della fase ricca di Nd alla fase della matrice  $Nd_2Fe_{14}B$ . Inoltre l'aggiunta Niobio (Nb), che ha un alto punto di fusione, migliora la microstruttura del magnete sinterizzato, questo perché l'aggiunta di Nb riduce la dimensione dei grani e migliora la distribuzione delle polveri. Entrambi i motivi elencati sono utili per migliorare  $c/N_{eff}$ , diminuendo così il valore di  $\beta$ . Con l'aumentare dell'intervallo di temperatura, il valore assoluto di  $\beta$  decresce gradualmente. Al contrario, il valore assoluto di  $\alpha$  aumenta all'aumentare dell'intervallo di temperatura, con un valore di  $-0.089\%/^{\circ}C$  (nell'intervallo 20-150 °C), che è molto più piccolo di quello del  $Nd_2Fe_{14}B$ , come mostrato in figura 4.17.

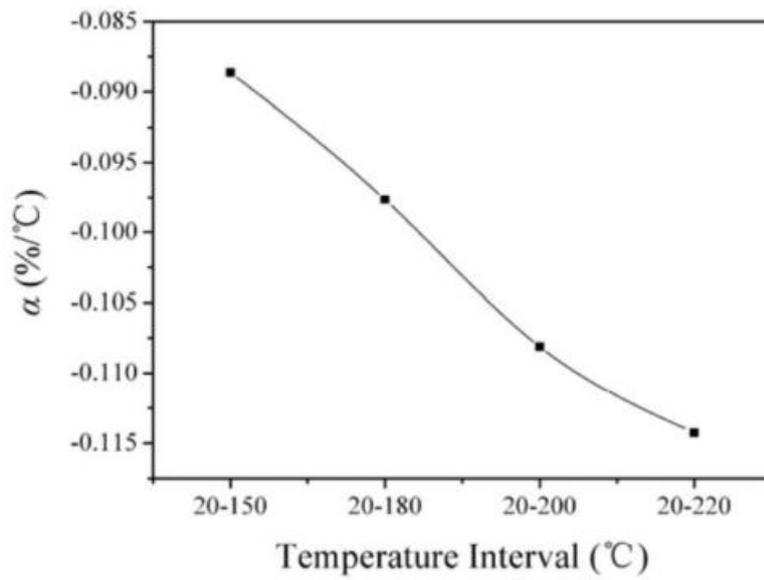


Fig. 4.17 Variazione di  $\alpha$  con l'intervallo di temperatura [21]

Questo è dovuto principalmente agli effetti dell'aggiunta di disprosio e cobalto.

## 4.5 Proprietà fisiche e meccaniche del magnete sinterizzato

Uno studio sulle caratteristiche fisiche e meccaniche dei magneti dopo la sinterizzazione è stato condotto da Rabinovich, Sergeev, Maystrenko [26] nel 1996. In questo studio venivano presi in considerazione 14 tipi di magneti che variavano per la diversa composizione. I dati su questi 14 provini sono riportati nelle tabelle seguenti.

Codice della lega	Composizione	Densità (g cm <sup>-3</sup> )	Proprietà magnetiche			
			B <sub>r</sub> (T)	H <sub>cb</sub> (kA/m)	H <sub>cj</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
<b>(1)</b>	Nd <sub>14</sub> Dy <sub>2</sub> Fe <sub>70.5</sub> Co <sub>5</sub> B <sub>7.5</sub>	7.45	1.10	750	1400	220
<b>(2)</b>	Nd <sub>14.5</sub> Dy <sub>2.5</sub> Fe <sub>70</sub> Co <sub>5</sub> B <sub>8</sub>	7.50	1.05	750	1600	210
<b>(3)</b>	Nd <sub>17</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>7</sub>	7.45	1.15	600	700	240
<b>1</b>	Nd <sub>14</sub> Dy <sub>1</sub> Fe <sub>69.5</sub> Co <sub>5</sub> Cr <sub>2</sub> Al <sub>1</sub> B <sub>7.5</sub>	7.35	1.05	815	1080	215
<b>2</b>	Idem	7.46	1.04	800	1000	210
<b>3</b>	Idem	7.20	1.00	730	940	185
<b>4</b>	Idem	7.60	1.05	725	850	190
<b>5</b>	Nd <sub>14</sub> Dy <sub>1</sub> Fe <sub>67</sub> Co <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> B <sub>8</sub>	7.30	1.05	760	1450	210
<b>6</b>	Nd <sub>14</sub> Dy <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> Fe <sub>69.5</sub> Co <sub>5</sub> B <sub>7.5</sub>	7.50	1.05	740	1600	195
<b>7</b>	Nd <sub>13.8</sub> Tb <sub>0.8</sub> Fe <sub>72.7</sub> Co <sub>5</sub> Nb <sub>0.7</sub> B <sub>7</sub>	7.40	1.25	800	915	250
<b>8</b>	Nd <sub>14</sub> Dy <sub>2.5</sub> Fe <sub>61</sub> Co <sub>12</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>7.5</sub>	7.45	1.05	760	1200	200
<b>9</b>	(Nd,Pr) <sub>14</sub> Fe <sub>76</sub> Co <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> B <sub>8</sub>	7.30	1.05	740	1150	195
<b>10</b>	Nd <sub>15</sub> Fe <sub>71</sub> Co <sub>5</sub> Zr <sub>1</sub> B <sub>8</sub>	7.40	1.15	700	800	200
<b>11</b>	Pr <sub>16</sub> Fe <sub>69</sub> Co <sub>5</sub> B <sub>8</sub>	7.35	1.16	600	700	165

Tabella 4.5 composizione chimica e proprietà magnetiche dei magneti permanenti sinterizzati

Codice della lega	Durata della macinazione (h)	Temperatura di sinterizzazione (K)	Temperatura di ricottura (K)
<b>(1),6,7,9,10,11</b>	3.5	1408	1153-833
<b>(2),5</b>	4.0	1398	1173-823
<b>(3)</b>	3.0	1413	1173-848
<b>1</b>	3.5	1388	1173-833
<b>2</b>	3.0	1388	1173-833
<b>3</b>	2.0	1388	1173-833
<b>4</b>	3.5	1413	1173-833
<b>8</b>	3.5	1413	1173-833

Tabella 4.6 processo di lavoro impiegato

I risultati delle caratteristiche delle proprietà meccaniche dei 14 magneti permanenti sono riassunte nelle tabelle che seguiranno.

Codice della lega	Temperatura di Curie $T_c$ (K)	Calore specifico $c$ (J/Kg)	Conducibilità termica $K$ (W/mK)	Coefficiente di espansione termica ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	
				$\alpha //$ (direzione parallela all'asse di magnetizzazione)	$\alpha \perp$ (direzione perpendicolare all'asse di magnetizzazione)
1	628	0.58-0.61	10.4	5.87	5.26
2	623	0.42-0.54	8.6	5.05	0.470
3	630	0.48-0.65	9.0	5.61	0.432
4	621	0.53-0.67	9.2	5.44	-0.561
5	638	0.63-0.71	14.5	6.19	-0.137
6	675	0.57-0.69	9.0	4.22	-0.645
7	653	0.58-0.69	14.0	6.16	0.563
8	698	0.60-0.64	7.8	2.67	2.62
9	585	0.61-0.76	7.9	4.14	4.75
10	653	0.51-0.67	15.1	6.24	5.91
11	623	0.36-0.51	6.4	4.75	5.38

Tabella 4.7 proprietà fisiche dei magneti permanenti sinterizzati

Nella tabella seguente vengono confrontate le caratteristiche di resistenza della maggior parte dei magneti permanenti Nd-Fe-B sinterizzati con la lega SmCo (Samario-Cobalto) standard (KS-37). La tabella 5 riassume, invece, l'insieme delle proprietà magnetiche relative ai magneti permanenti.

Codice della lega	Caratteristiche di resistenza (MPa)			Tenacità alla frattura $K_{Ic}$ ( $\text{MPa}^{1/2}$ )	Modulo di Young $E$ (GPa)
	Flessione $\sigma_{BS}$	Compressione $\sigma_{CS}$	Tensione $\sigma_{TS}$		
(1)	$232 \pm 3$	$1011 \pm 20$	138.9	3.56	145.0
(2)	$258 \pm 12$	$1066 \pm 10$	124.4	3.84	145.9
(3)	$208 \pm 2$	$1005 \pm 62$	143.4	3.73	158.0
(KS37)	$177 \pm 14$	$559 \pm 47$	34.0	1.20	139.0

Tabella 4.8 caratteristiche di resistenza dei magneti permanenti sinterizzati

Codice della lega	Proprietà elastiche		Caratteristiche di resistenza (MPa)			Durezza Vickers HV (Mpa)	Resistenza alla frattura $K_{Ic}$ (Mpa <sup>1/2</sup> )
	Modulo di Young E (Gpa)	Velocità del suono $C_1$ (m/s)	Compressione $\sigma_{CS}$	Flessione $\sigma_{BS}$	Tensione $\sigma_{TS}$		
1	159	4651	936	217	50.6	60	2.55
2	157	4583	749	232	73.9	58	2.49
3	149	4550	881	236	54.9	66	2.44
4	167	4669	876	151	65.9	26	2.49
5	149	4553	1160	249	84.1	60	2.50
6	146	4418	1115	175	61.5	37	2.57
7	156	4599	944	200	54.0	82	2.20
8	154	4548	965	188	95.3	51	2.66
9	148	4560	876	230	102.6	79	3.16
10	157	4597	860	160	114.9	48	2.29
11	137	4371	780	167	91.6	91	2.76

Tabella 4.9 proprietà meccaniche dei magneti permanenti sinterizzati

Possiamo notare come:

- La temperatura di Curie è correlata alla concentrazione di Co (cobalto) e di terre rare pesanti.
- La capacità termica è approssimativamente pari a 0,5-0,6 J/Kg per tutti i magneti permanenti studiati.
- La conduttività termica, come la capacità termica, per la maggior parte dei magneti elencati, rientra in un intervallo ristretto. Esclusi i magneti permanenti con metalli che producono una struttura a grana fine (per questi la conduttività termica è superiore di un fattore x1,5). Il coefficiente di dilatazione termica aumenta in presenza di questi metalli ma diminuisce con l'aggiunta di Cobalto. Nella maggior parte dei casi, il coefficiente di dilatazione termica misurato nella direzione normale all'asse della trama magnetica è inferiore di un ordine di grandezza, e talvolta è negativo.

Le caratteristiche di resistenza, in particolare quelle per la compressione, e la resistenza all'urto aumentano con l'aumentare della coercività intrinseca,  $H_{ci}$ . La stessa tendenza si verifica per la resistenza alla flessione, ma i valori massimi misurati per tutti i magneti permanenti studiati sono inferiori a quelli per i magneti permanenti contenenti cromo (Cr), cobalto (Co) e zirconio (Zr). Le caratteristiche di trazione e la durezza si disperdono considerevolmente. Le proprietà fisiche e meccaniche dei magneti permanenti sinterizzati dipendono dalla struttura, che è regolata dalla composizione chimica e dai parametri tecnologici della metallurgia delle polveri. È statisticamente

significativo che il modulo di Young aumenti con l'aumentare della durata della macinazione e della temperatura di sinterizzazione. Le variazioni nella struttura non producono quasi nessun effetto sulle proprietà fisiche all'interno degli intervalli indicati. Le caratteristiche di resistenza mostrano una correlazione con la densità del materiale sinterizzato, con la granulometria e con la distribuzione dei grani. Questa correlazione è, per sua natura, generalmente tipica dei materiali fragili duri. Un'influenza più accentuata può derivare da alcune variazioni sostanziali nella tecnologia, come l'introduzione di tensioattivi e altri additivi specifici durante la sinterizzazione.

I dati ottenuti, relativi alle proprietà fisiche e meccaniche di un'ampia gamma di magneti permanenti sinterizzati consentono una vasta scelta a seconda delle condizioni operative nelle quali servirà usare questo tipo di magnete.

### 4.5.1 Correlazione tra la coercitività e le proprietà meccaniche

Esiste una forte correlazione tra la coercitività intrinseca e le proprietà meccaniche dei magneti [27]. L'aumento della coercitività intrinseca si traduce in aumenti del carico di rottura a trazione e della resistenza alla flessione e in diminuzioni della costante elastica, della durezza Vickers. Nella figura 4.18 viene mostrata la correlazione tra la coercitività intrinseca e carico di rottura a trazione ( $\sigma_{UTS}$ , nel quadrante in alto) e resistenza alla flessione ( $\sigma_{BS}$ , nel quadrante in basso)

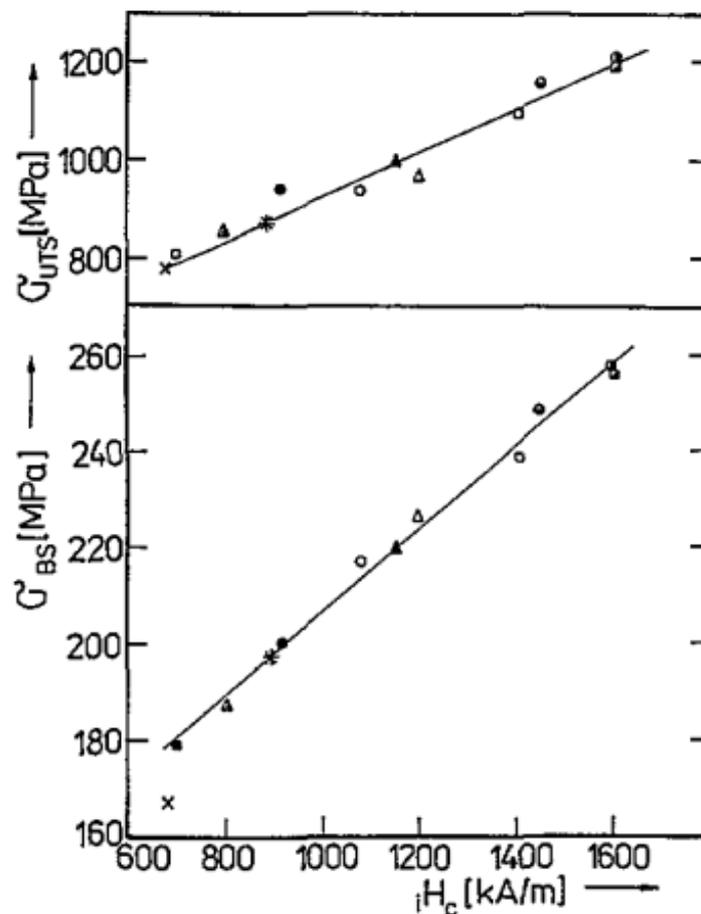


Fig 4.18 correlazione tra la coercitività intrinseca e le proprietà magnetiche [27]

In figura 4.19 vengono mostrate

- (a) correlazione tra la coercitività intrinseca e la costante elastica  $E$
- (b) correlazione tra la coercitività intrinseca e la durezza Vickers  $H_v$

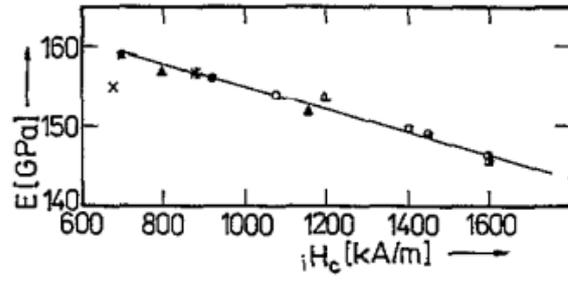


Fig. 4.19 (a) correlazione tra la coercività intrinseca e la costante elastica  $E$  [27]

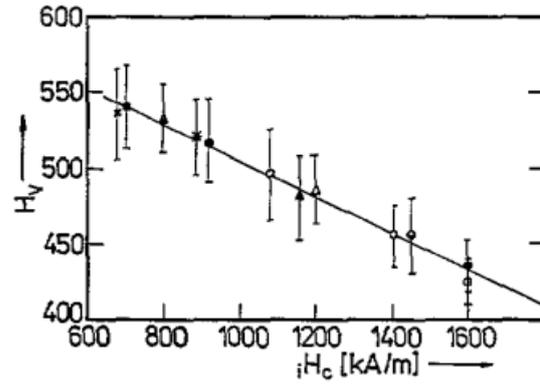


Fig. 4.19 (b) correlazione tra la coercività intrinseca e la durezza Vickers  $H_v$  [27]

## 5 Produzione

Quando si producono magneti sinterizzati, è necessario un controllo accurato nel processo di metallurgia delle polveri per ottenere prestazioni elevate. Nello sviluppo dei magneti a terre rare ad alte prestazioni, vari fattori come l'affinamento del grano, il controllo dei bordi di grano, l'alta densità e l'orientamento dei cristalli devono essere raggiunti simultaneamente. Per questa ragione, la maggior parte dei moderni materiali per magneti permanenti sono prodotti mediante metallurgia delle polveri, la quale consente un controllo microstrutturale avanzato [28]. L'affinamento del grano cristallino, nei magneti sinterizzati, migliora la coercitività, per questo motivo i metodi di produzione delle polveri si sono evoluti dalla tradizionale polverizzazione agli approcci di sintesi chimica, poiché il metodo chimico consente di produrre polvere magnetica in maniera più efficace ed economica [29]. La microstruttura del  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  può essere migliorata modificando il processo di preparazione e la composizione chimica del materiale. I risultati ottenuti, ad esempio negli studi di Yonekura e Wakayama [30], mostrano che la coercitività ed il prodotto di massima energia magnetica  $(\text{BH})_{\text{max}}$  della polvere ottenuta sono ancora molto bassi.

Da quando è stato evidenziato nello studio di Skomski e Coey [31] che i magneti permanenti  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a doppia fase hanno un ampio  $\text{BH}_{\text{max}}$ , gli scienziati hanno iniziato ad interessarsi a questo ambito. Molti metodi chimici, come ad esempio il metodo dell'autocombustione, il metodo sol-gel [32], il metodo di decomposizione termica [33] e il metodo di combustione assistita sono stati utilizzati per preparare la polvere magnetica a doppia fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} / \alpha\text{-Fe}$  (o  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} / \text{Fe}_3\text{B}$ ). Nel processo di preparazione della polvere magnetica  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  con metodo chimico, il trattamento di riduzione-diffusione (R-D) è la fase più critica (questo metodo verrà analizzato nel dettaglio in seguito), che influisce direttamente sulla formazione della fase principale. Dato che il trattamento termico R-D comporta una reazione in fase solida, il grado di dispersione tra i reagenti e la dimensione delle particelle dei reagenti influenzano direttamente la velocità e l'efficienza della reazione chimica, che a sua volta influisce sull'entità della reazione. Per ottenere una polvere magnetica con più alto contenuto di  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e migliori proprietà magnetiche, la condizione critica è preparare una miscela di ossido e riducente con una dispersione uniforme di vari elementi e particelle di dimensioni più piccole.

La fabbricazione dei magneti in terre rare segue degli step precisi, che sono:

- Produzione dei metalli componenti
- Fusione ad induzione nel rapporto di composizione appropriato
- Macinazione in polvere fine
- Compattazione e allineamento magnetico dei grani
- Sinterizzazione in un solido denso e magnetizzazione pulsata

## 5.1 Preparazione del materiale

Il processo di metallurgia delle polveri ha inizio mescolando gli elementi nelle loro forme pure o come composti [7]. Nel caso dei magneti AlNiCo, gli elementi vengono aggiunti nelle percentuali richieste per raggiungere la composizione definita. Mentre i magneti di nostro interesse, Nd-Fe-B, non possono essere fabbricati da elementi puri a causa dell'elevata reattività di alcuni di essi. Pertanto è richiesta la colata di un lingotto, seguita dalla frantumazione meccanica (o decrepitazione da idrogeno Fig 5.1) e a seguire la macinazione come metodo per polverizzare e diminuire la dimensione delle particelle della polvere finale.

I metodi di colata sono:

- la fusione per induzione
- la co-riduzione degli ossidi
- fusione a nastro

Il metodo di fusione ad induzione, che viene preferito rispetto al metodo della co-riduzione per le leghe Nd-Fe-B, utilizza i componenti metallici in forma pura che vengono sciolti insieme sotto l'effetto dell'argon e colati in stampi sottili. In questa tecnica compaiono dendriti  $\alpha$ -Fe a causa della reazione peritettica del  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , questo aumenta la difficoltà nella produzione delle polveri e ostacola l'allineamento dei grani nelle lavorazioni successive [34].

Nel metodo della co-riduzione degli ossidi, invece, vengono introdotte le terre rare come ossidi e metalli di transizione. Il metallo delle terre rare si diffonde nella polvere del metallo di transizione. Questo processo di riduzione presenta diversi problemi nelle leghe Nd-Fe-B [35].

Il metodo di fusione a nastro consiste nel versare una lega fusa su una ruota di rame raffreddata ad acqua, che raffredda il materiale ad altissima velocità, consentendo la formazione continua di lingotti a forma di scaglie con uno spessore millimetrico (inferiore a 3mm). Questa tecnica migliora la velocità di raffreddamento, raffina ed omogeneizza le strutture colonnari, favorisce la non formazione di dendriti  $\alpha$ -Fe e consente una buona dispersione della fase ricca di Nd nella lega. Grazie alla distribuzione ottimale della fase ricca di Nd, il magnete realizzato presenta un'elevata densità e una temperatura di sinterizzazione inferiore a 1050 °C. Viene impiegata per ottenere una microstruttura più adeguata durante la fusione, migliorando le proprietà magnetiche del Nd-Fe-B sinterizzato. In confronto al magnete realizzato con colata convenzionale, quello realizzato mediante fusione a nastro presenta  $H_{cj}$ ,  $B_r$  e  $BH_{max}$  più elevati [36].

## 5.2 Produzione delle polveri

Il processo di decrepitazione da idrogeno si basa sull'assorbimento di idrogeno da parte della lega, esso si divide in due stadi, nel primo l'idrogeno viene assorbito nella fase a bordo grano che provoca un'espansione del volume nelle regioni intergranulari e porta al cracking intergranulare. Il calore di questa reazione provoca l'assorbimento di idrogeno nella fase della matrice formando idruro, ne consegue il cracking transgranulare. L'assorbimento di idrogeno è esotermico. La polvere risultante deve essere trattata in un'atmosfera protettiva inerte, a causa della sua elevata reattività con l'ossigeno.

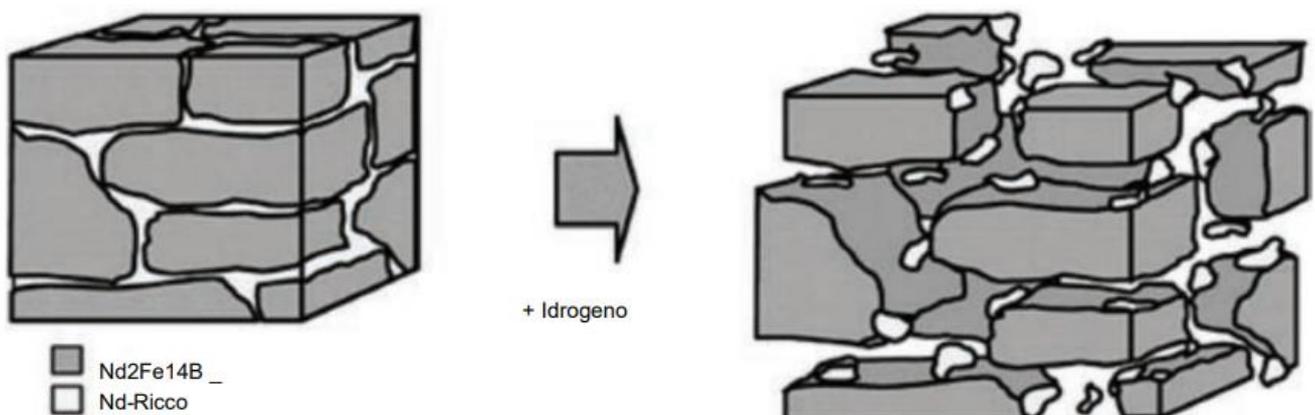


Fig. 5.1 Metodo di decrepitazione da idrogeno [7]

### 5.2.1 Produzione delle polveri con metodi tradizionali

Il metodo tradizionale per la produzione delle polveri cristalline, è quello della polverizzazione. Le due tecniche più comuni per la produzione delle polveri sono la macinazione meccanica e la macinazione a getto.

#### 5.2.1.1 Macinazione

La macinazione meccanica, viene eseguita utilizzando sfere di acciaio temprato in un mezzo liquido organico, un tensioattivo, che viene usato per favorire la dispersione del materiale per garantire una buona distribuzione delle dimensioni delle particelle e per agire come refrigerante e limitare l'ossidazione. In questa macinazione, l'aggiunta del tensioattivo al solvente sopprime il processo di risaldatura che normalmente si verificherebbe, consentendo il progresso nella polverizzazione.

Uno dei primi studi su questo tipo di lavorazione è stato condotto da Chakka, Altuncevahir e Jin [37], nel quale venivano polverizzati leghe Sm-Co e Nd-Fe-B, ottenendo dimensioni inferiori ai 30 nm.

### 5.2.1.2 Macinazione a getto

La macinazione a getto, a differenza della macinazione meccanica, vengono ridotto le impurità utilizzando un mezzo di frantumazione. Come ulteriore vantaggio, sebbene la superficie delle particelle della polvere di lega di terre rare sia estremamente attiva, il deterioramento delle proprietà magnetiche dovuto all'ossidazione della superficie delle particelle può essere soppresso se la concentrazione di ossigeno del gas di polverizzazione è sufficientemente ridotta.

Esistono diversi metodi di macinazione a getto:

La macinazione a getto di tipo vorticoso, che utilizza gas elio, può generare un flusso di gas ad alta velocità, riuscendo a raffinare la polvere fino ad una dimensione di 1  $\mu\text{m}$  [38]. Anche in uno studio condotto da Kenta Takagi, Rikio Soda, Miho Jinno e Wataru Yamaguchi [39], è stato dimostrato che la macinazione a getto di tipo vorticoso (applicato su una lega Sm-Fe-N) riesce a produrre polvere dello spessore di 1  $\mu\text{m}$ . Il processo seguito in questo studio è presentato in figura 5.2, tutti i processi, dalla polverizzazione alla sinterizzazione, sono stati eseguiti in un ambiente con ossigeno molto basso inferiore a 0,5 ppm O<sub>2</sub>

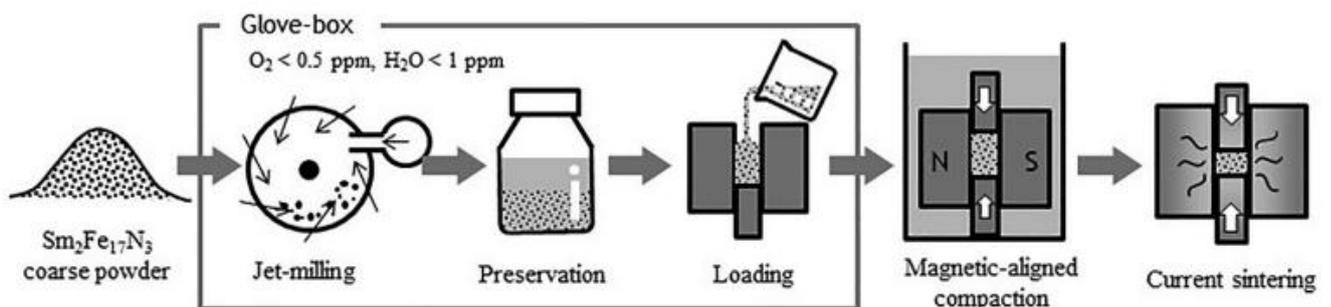


Figura 5.2 Schematizzazione del processo per la preparazione di Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> [39]

Tuttavia la coercitività dei magneti sinterizzati derivati da questo metodo era solo 10 KOe, che corrisponde a circa 0,8 KA/m, come mostrato in figura 5.3, che è molto inferiore alla coercitività prevista dal suo enorme campo magnetico anisotropo. Questo potrebbe essere attribuito al danno meccanico introdotto durante la macinazione a getto, la coercitività è significativamente ridotta dai danni superficiali della polvere.

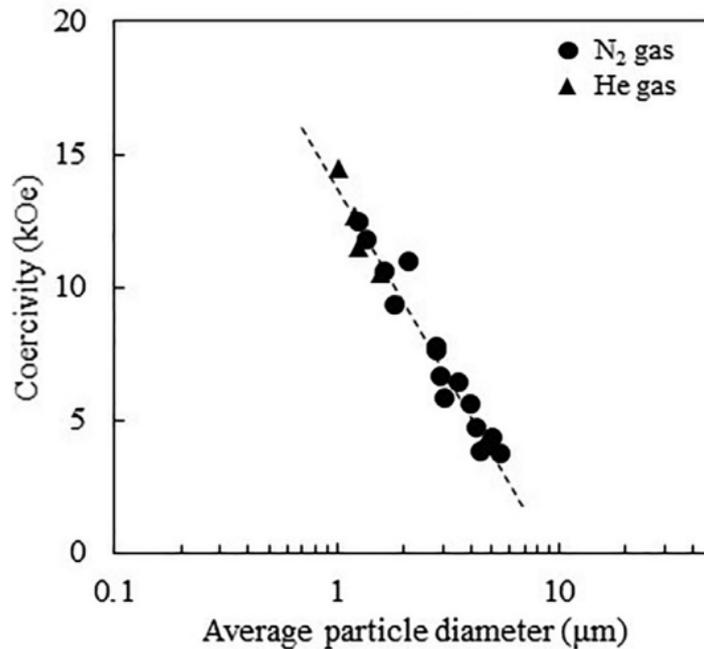


Fig. 5.3 Relazione tra il diametro e la coercività delle polveri preparate mediante macinazione a getto, dove i cerchi indicano che il gas usato è N<sub>2</sub>, mentre i triangoli indicano che il gas utilizzato è He [39]

La macinazione a getto di gas elio può utilizzare la polvere prodotta mediante processo HDDR (Hydrogenation–Disproportionation–Desorption–Recombination) come polvere grezza [40].

## 5.2.2 Produzione delle polveri con metodi chimici

Sono stati sviluppati processi di sintesi di polveri chimiche che consentono la produzione diretta di polveri fini ad alta coercività.

Uno dei metodi di sintesi chimica di maggior successo è quello di Riduzione-Diffusione, sviluppato da Robert E. Cech [41]. Questo è un processo per produrre nuovi composti intermetallici di terre rare, utili nella preparazione di magneti permanenti. Una miscela di ossido di metallo di terre rare, cobalto e idruro di calcio viene riscaldata per effettuare la riduzione dell'ossido di metallo di terre rare e per diffondere il risultante metallo di terre rare nel cobalto per formare il composto intermetallico. Pertanto la dimensione delle particelle di lega è fortemente influenzata dalla dimensione delle particelle della polvere di metallo di transizione grezza. Le polveri sinterizzate dal processo R-D hanno una maggiore coercività rispetto alle polveri macinate tradizionalmente, perché sono prive di danni superficiali. Il metodo R-D ha un alto potenziale per la produzione di polveri magnetiche di terre rare. Questo metodo ha riscosso grande successo soprattutto con le leghe Sm-Co e le leghe Sm-Fe-N, riuscendo ad ottenere materiali con un'altissima forza coercitiva [42], impiegando un processo di sintesi in cui le polveri di ossido Sm-Fe sintetizzate mediante precipitazione sono state sottoposte a riduzione dell'idrogeno, riduzione-diffusione e nitrurazione.

Una schematizzazione di questo processo per le leghe Sm-Fe-N è presentata in figura 5.4

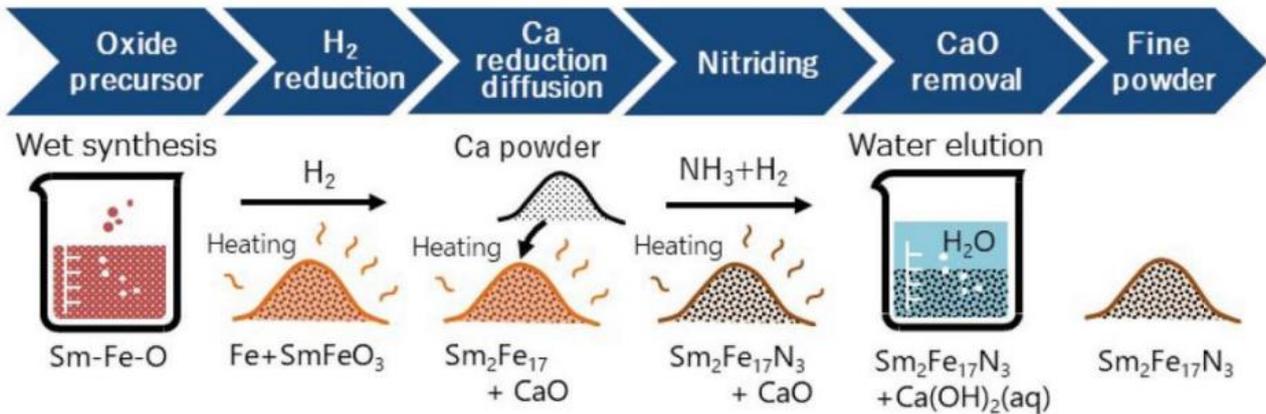


Fig. 5.4 Processo R-D per le leghe Sm-Fe-N [43]

In questo metodo, le polveri  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , sono ottenute mediante riduzione sequenziale di  $\text{H}_2$  e Ca di un precursore di ossido complesso preparato con un metodo di sintesi a umido. Questo processo include anche una fase di lavaggio con acqua per rimuovere il CaO generato come sottoprodotto nella riduzione del Ca prima della fase di nitrurazione dell'ammoniaca. Poiché non vengono polverizzate, le polveri monocristalline sintetizzate mediante questo processo hanno le caratteristiche di particelle a forma sferica e un'elevata cristallinità. È noto che la coercitività dei magneti permanenti dipende dalla dimensione delle particelle, cioè aumenta in modo inversamente proporzionale al logaritmo del quadrato della dimensione delle particelle [44]. Il processo R-D continua ad evolversi di anno in anno e si prevede che porterà a polveri con una coercitività ancora maggiore per i magneti delle terre rare. Tuttavia, non è possibile evitare l'ossidazione superficiale con le polveri preparate con l'attuale processo, a causa della fase di lavaggio con acqua.

Per leghe Nd-Fe-B, questo metodo non è molto efficace, arrivando ad avere una coercitività bassa. Poiché Nd-Fe-B è un sistema ternario, la regolazione della composizione è difficile, soprattutto nel controllare la quantità di Boro [45]. Inoltre, poiché il Nd-Fe-B è più facilmente ossidabile rispetto ai materiali a base di Samario, si ritiene che la diminuzione della coercitività sia dovuta all'ossidazione superficiale, la quale ha una seria influenza su questo fattore.

### 5.2.3 Altri metodi per la produzione delle polveri

Altri metodi per la produzione delle polveri possono essere ad esempio:

- metodo di scarica ad arco
- metodo di plasma termico a basso contenuto di ossigeno [46]
- metodo di deposizione del fascio a grappolo [47]

questi sono metodi in fase vapore, che sono in grado di sintetizzare particelle ultra fini, molto più piccole di quelle preparate con i metodi tradizionali (Paragrafo 2.2.1). Queste particelle prodotte sono estremamente pure, in quanto non presentano la contaminazione della superficie delle polveri, che è un inconveniente riscontrabile nella produzione con metodi chimici (Paragrafo 2.2.2).

Uno schema del sistema a plasma termico viene presentato in figura 5.5

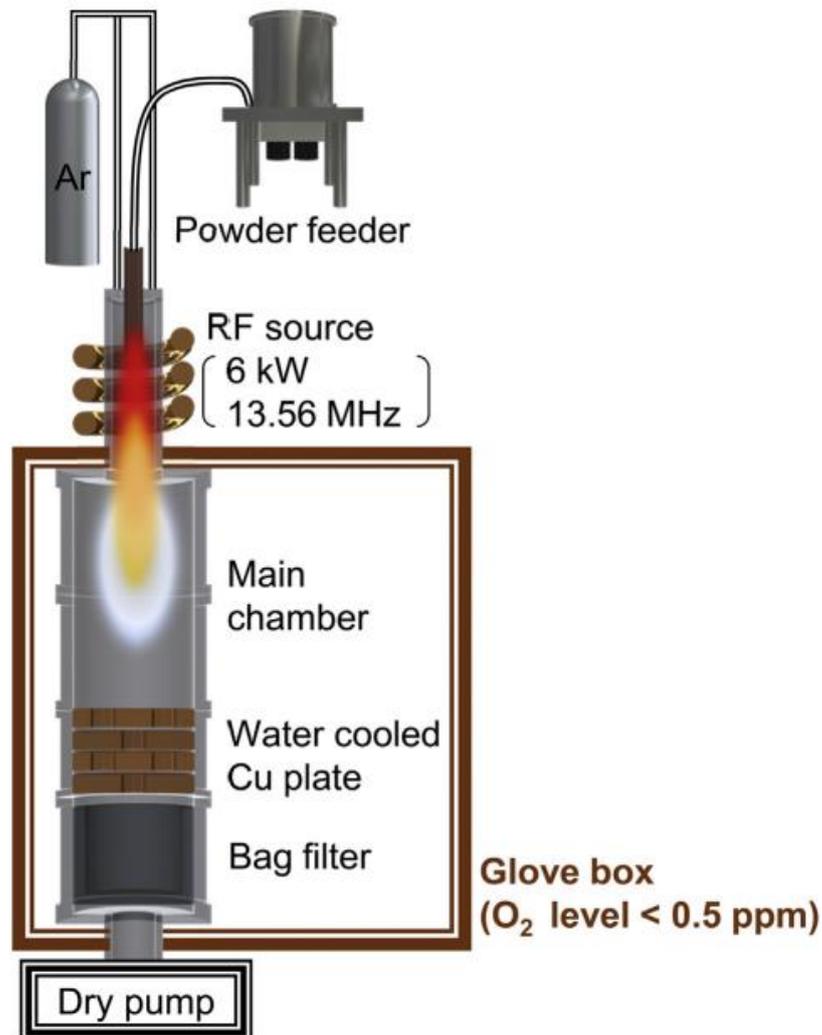


Fig. 5.5 schema del sistema a plasma termico a basso contenuto di ossigeno [46]

Nel metodo del plasma termico, la polvere grossolana grezza viene evaporata in una fiamma di plasma a induzione avente una temperatura di 10.000 K. Dopodiché il vapore metallico che emerge dalla fiamma del plasma a causa della corrente discendente subisce un processo di generazione/aggregazione del nucleo e infine forma nano particelle. Qui, le nano goccioline emesse dalla fiamma del plasma si solidificano con un raffreddamento ultrarapido a 10<sup>5</sup> K/s. Quando si producono nano particelle di leghe di terre rare facilmente ossidabili, è essenziale evitare l'esposizione anche ad una piccola quantità di ossigeno.

## 5.2.4 Produzione delle polveri policristalline

Nei paragrafi precedenti (2.2.1 – 2.2.2 – 2.2.3) sono stati presentati metodi per la produzione di polvere monocristallina il più fine possibile, per la produzione di magneti ad alta coercitività. Sono stati studiati anche metodi per la produzione di polveri policristalline composte da grani ultra fini.

### 5.2.4.1 rapida solidificazione

Il metodo più comune di rapida solidificazione è quello, studiato da Mishra [48], della filatura per fusione a rullo singolo. In questo metodo un metallo fuso viene versato in un rullo rotante di rame freddo, affinché si ottenga un effetto di tempra molto rapido. Uno schema di questo processo viene presentato in figura 5.6

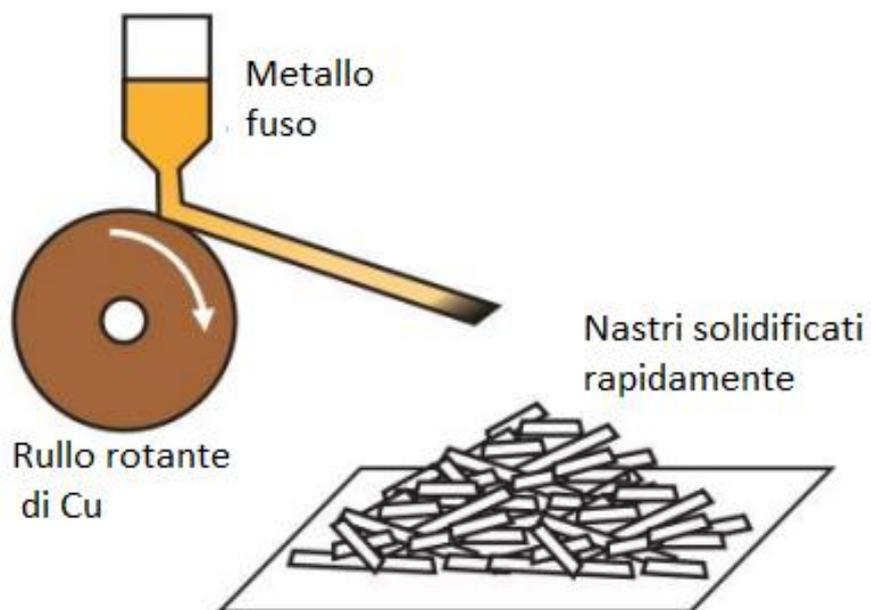


Fig 5.6 schema del processo di filatura per fusione [28]

Il vantaggio di questo metodo è che si ottiene una coercitività estremamente elevata dovuta all'effetto dell'affinamento del grano, ottenendo grani fini da circa 10 nm, senza il processo di polverizzazione. In figura 5.7 e 5.8 vengono riportate le immagini in campo chiaro e in campo scuro della microstruttura in due aree diverse di uno stesso nastro filato.

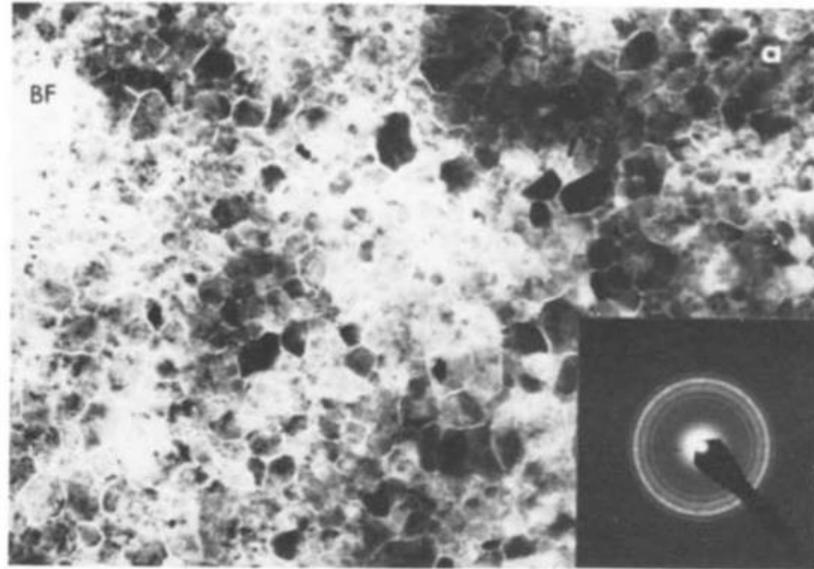


Fig 5.7 Microscopia in campo chiaro di un'area del nastro filato [48]

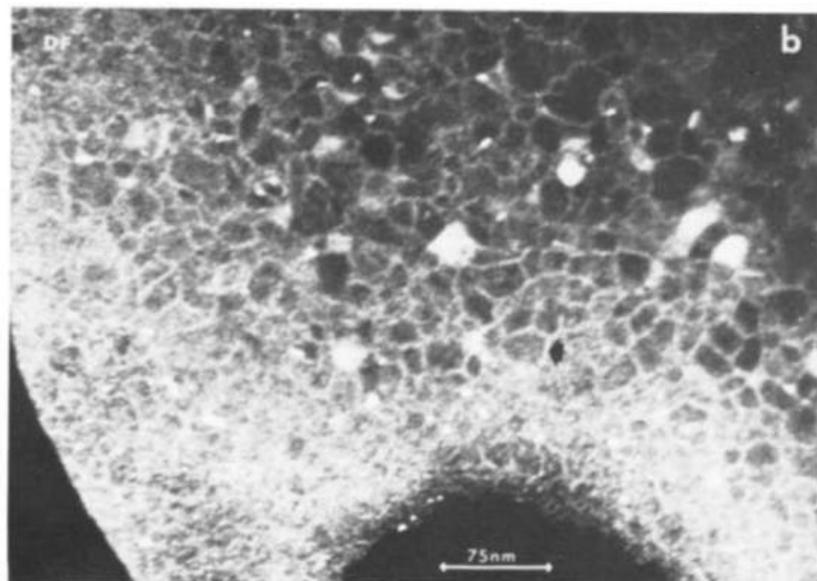


Fig 5.8 Microscopia in campo scuro di un'area del nastro filato [48]

Questo metodo viene usato anche per svolgere ricerche sui magneti nano compositi, che sono i candidati principali come materiali magnetici di prossima generazione. Questi tipi di magneti sono noti anche con il nome di magneti a molla di scambio, il concetto originale è stato proposto la prima volta da Kneller [50]. Tuttavia, anche a seguito di studi successivi, i valori di  $BH_{\max}$  per questo tipo di magneti non è ancora riuscito a raggiungere quello del magnete  $Nd_2Fe_{14}B$ .

### 5.2.4.2 Alligazione meccanica (MA)

Un altro metodo per ottenere polveri policristalline è quello dell'alligazione meccanica. Sono state sintetizzate polveri magnetiche con dimensione dei grani cristallini tra i 10 nm e i 100 nm e una coercitività di 1,7 MA/m [51]. Questo processo non è stato industrializzato poiché presenta una produttività bassa, e quindi inadatto alla produzione di massa.

### 5.2.4.3 Reazione gassosa

I metodi che hanno suscitato maggiore interesse per la produzione di polveri policristalline sono quelli che utilizzano la reazione tra solidi e gas. Poiché le leghe di metalli di transizione delle terre rare reagiscono con l'idrogeno e l'azoto per formare microstrutture uniche, sono state ampiamente condotte ricerche sulla produzione di polvere policristallina, orientata cristallograficamente, utilizzando reazioni gassose. Il metodo HDDR è un metodo ben noto per raffinare la granulometria della fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , la quale si decompone in  $\text{NdH}_2$ , Fe e  $\text{Fe}_2\text{B}$  mediante trattamento termico a temperature di 650–1000 °C in atmosfera di idrogeno (processo HD). Attraverso il successivo trattamento termico sottovuoto, l'idrogeno viene rimosso da  $\text{NdH}_2$ , e il  $\text{NdH}_2$ , il Fe e il  $\text{Fe}_2\text{B}$  si ricombinano in grani fini di  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (processo DR). Si riesce ad ottenere una dimensione del grano di 0,3  $\mu\text{m}$ . Uno schema del trattamento HDDR è presentato in figura 5.9.

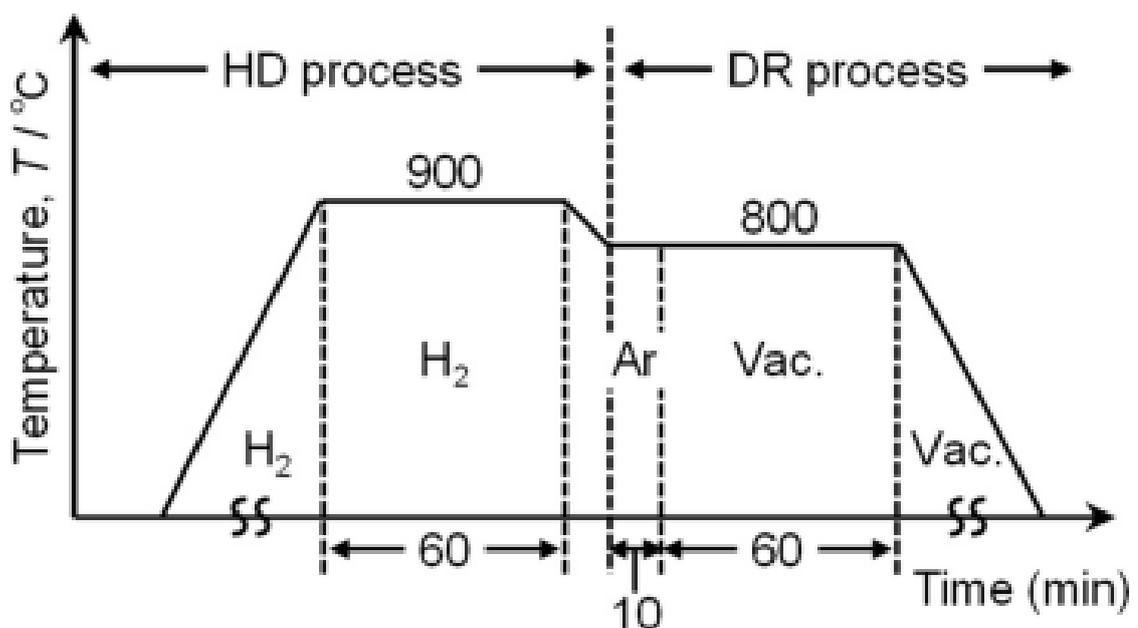


Fig. 5.9 schema del trattamento HDDR [40]

In figura 5.10 viene evidenziata

- (a) Tramite immagine BSE, la lega prodotta tramite HDDR
- (b) Tramite immagine SE, la lega HDDR

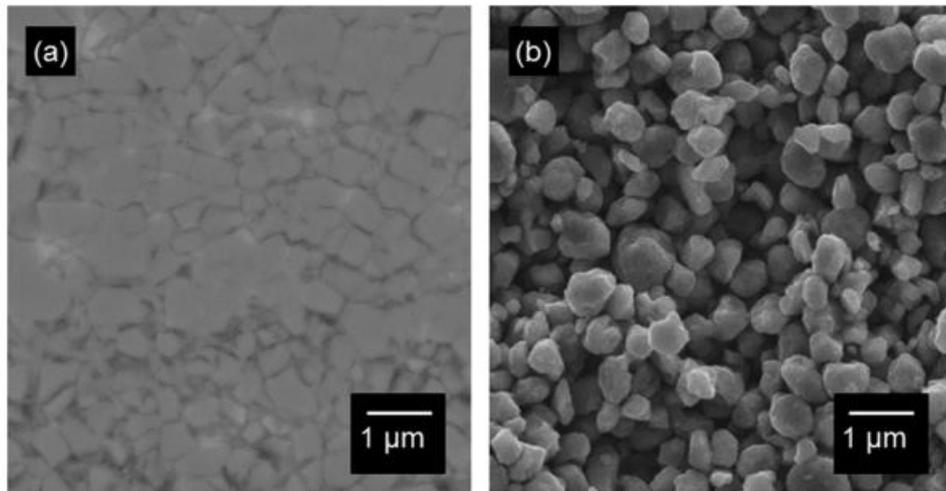


Fig. 5.10 [40]

In uno dei tanti studi su questo processo, Takizawa [52], ha preparato i campioni in 5 diversi stadi del trattamento HDDR, come mostrato in figura 5.11

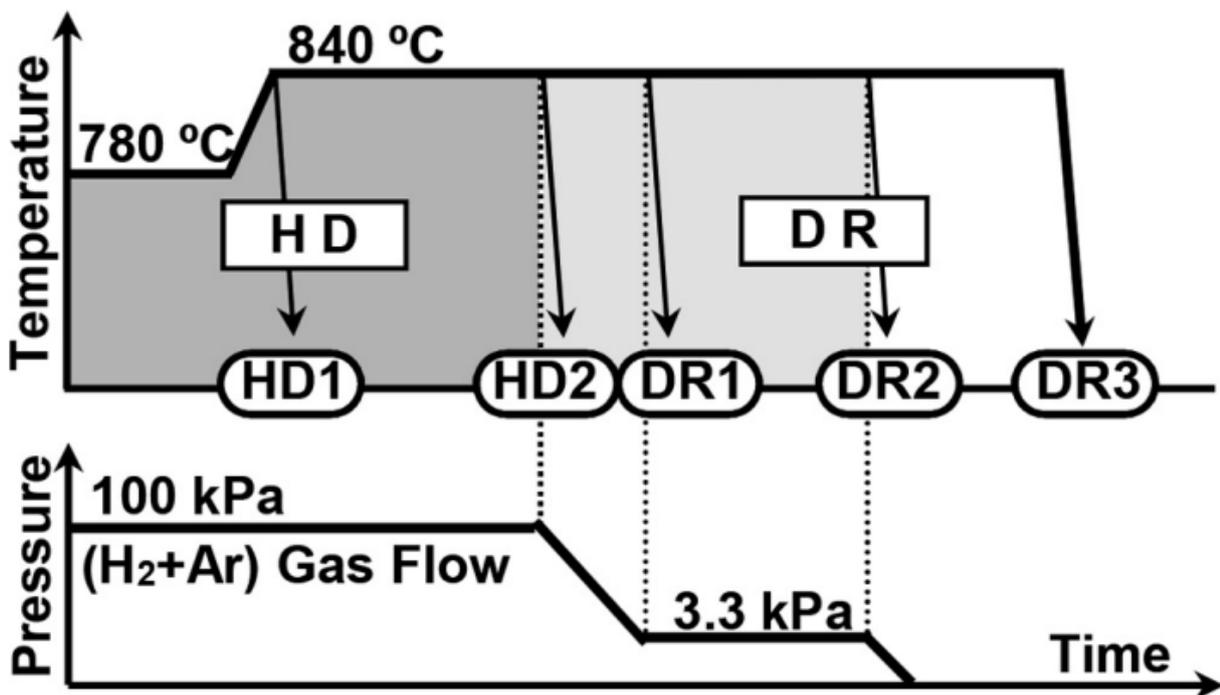


Fig. 5.11 Processo HDDR studiato da Takizawa [52]

In questo processo ci sono 5 campioni, chiamati HD-1, HD-2, DR-1, DR-2 e DR-3.

I campioni HD-1 e HD-2 corrispondono rispettivamente alla fase iniziale e alla fase finale del processo HD, mentre i campioni DR-1, DR-2 e DR-3 corrispondono rispettivamente alla fase iniziale del processo DR, alla fase subito seguente e a processo completato. In figura 5.12 vengono raffigurate una serie di immagini SEM del processo HDDR

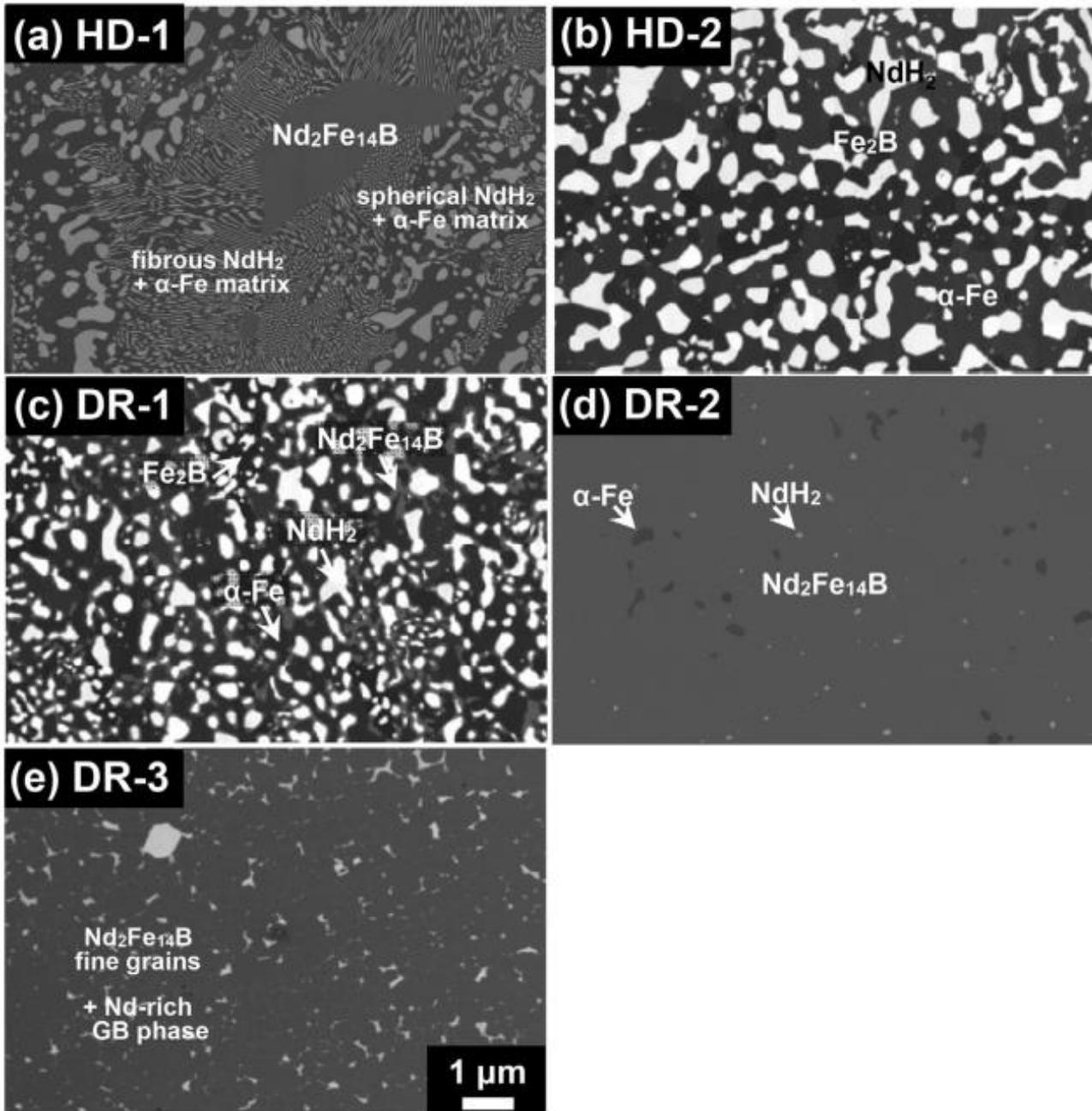


Fig. 5.12 Immagini SEM del processo HDDR [52]

Il trattamento HDDR è in grado di produrre grani orientati cristallograficamente, come mostrato in figura 5.13, dove vengono mostrati circa 400 grani di  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Nell'immagine 5.13 b la maggior parte dei grani presenta un colore rossastro, che corrisponde alla direzione [001], questo indica che gli assi preferenziali dei grani sono allineati nella stessa direzione.

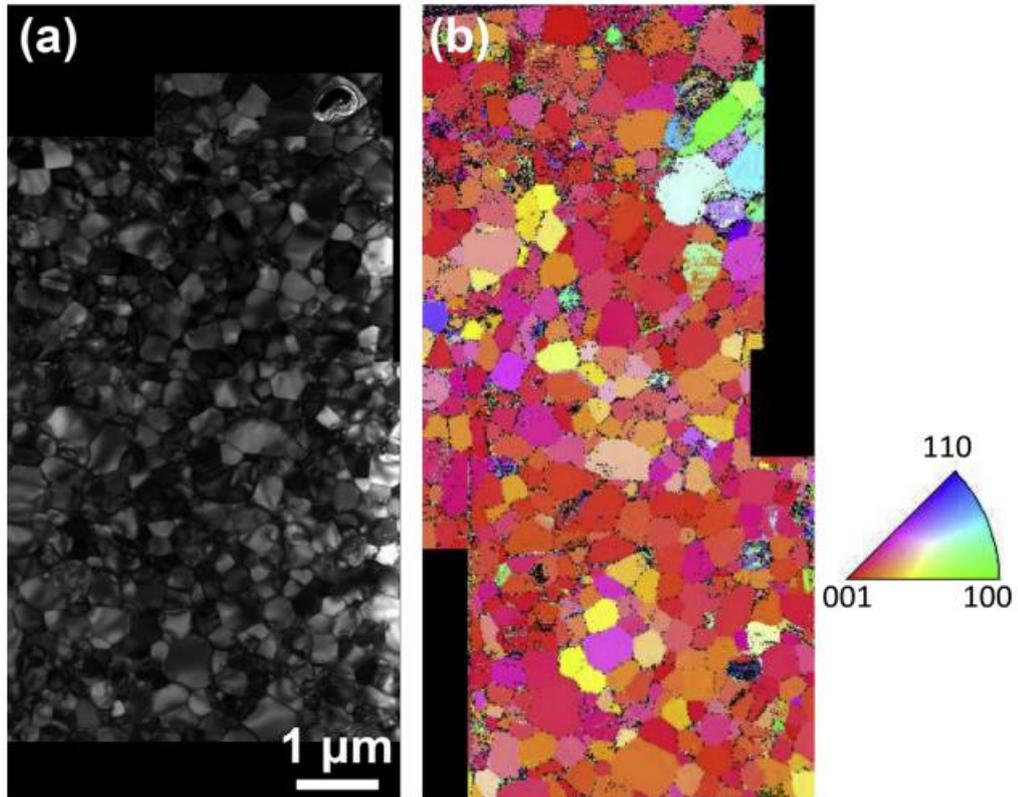


Fig. 5.13 Microstruttura tipica della polvere Nd-Fe-B trattata con HDDR, (a) immagine TEM (b) mappa di orientazione cristallografica ottenuta dall'immagine TEM [52]

La coercitività massima della polvere Nd-Fe-B, trattata tramite HDDR, riportata è 1,28 MA/m [53].

## 5.3 Pressatura e allineamento

Per ottenere buone proprietà magnetiche, tutte le particelle di polvere devono avere l'asse cristallografico preferenziale allineato con la direzione della magnetizzazione finale, questo viene fatto allineando magneticamente la polvere in un campo applicato, il quale è seguito da una fase di pressatura per mantenere l'orientamento dei compatti pressati. Questi compatti hanno una densità di circa il 60% della densità teorica della lega [7]. In questa fase i compatti mantengono la loro forma grazie alla saldatura a freddo dei granelli di polvere all'interno della massa. I compatti devono essere sufficientemente robusti per essere maneggiati in sicurezza ed evitarne la rottura. Questa è un'operazione critica nel processo, poiché la forma finale e le diverse proprietà sono essenzialmente determinate dal livello e dall'uniformità della densità pressata in questa maniera.

Esistono 3 tecniche principali di pressatura e allineamento, come viene mostrato in figura 5.14, pressatura assiale (a), pressatura trasversale (b) e pressatura isostatica (c)

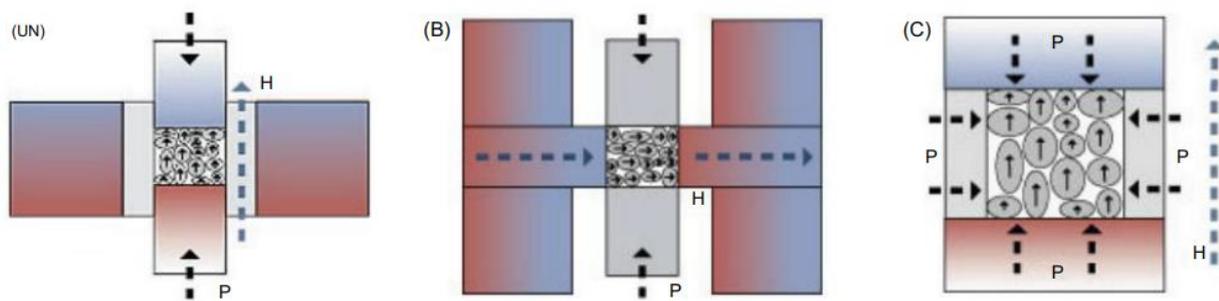


Fig. 5.14 schematizzazione dei tipi di pressatura [7]

Nella pressatura assiale, il compatto viene pressato in presenza di un campo magnetico parallelo all'asse di pressatura.

Nella pressatura trasversale, il compatto viene pressato in presenza di un campo magnetico perpendicolare all'asse di pressatura.

Nella pressatura isostatica, il campo magnetico viene applicato al compatto e quindi viene pressato isostaticamente.

Il grado di allineamento dei compatti pressati isostaticamente è superiore a quello dei compatti pressati assialmente e trasversalmente, pertanto avrà proprietà magnetiche più elevate rispetto agli altri due metodi.

## 5.4 Sinterizzazione e trattamento termico

La sinterizzazione è un trattamento che viene applicato ad un compatto di polvere, mediante il quale le particelle vengono fuse insieme per formare un materiale solido e denso, ad una temperatura inferiore al punto di fusione del costituente principale. Questo trattamento avviene per diffusione allo stato solido. La sinterizzazione dei magneti permanenti viene effettuata in atmosfera di gas inerte (Ar, H<sub>2</sub>) o sotto vuoto ed è necessaria una temperatura di sinterizzazione costante e ben definita per garantire una buona densità finale del magnete. Dovrebbe essere raggiunta una densità finale superiore al 95% del teorico per ridurre al minimo la porosità, che potrebbe portare all'ossidazione e all'invecchiamento durante l'utilizzo. Il processo di sinterizzazione e la densità finale sono migliorati dalla presenza di una fase liquida. La sinterizzazione in fase liquida comporta la presenza di un elemento a basso punto di fusione che fonde e funge da ausilio alla sinterizzazione. Uno schema dei cambiamenti della microstruttura durante la sinterizzazione in fase liquida è presentato in figura 5.15 [54], a partire da polveri miste e pori tra le particelle. Durante il riscaldamento le particelle si sinterizzano, ma quando si forma un fuso e si diffonde, i grani solidi si riorganizzano. La successiva densificazione è accompagnata da un ingrossamento, come si vede meglio nel dettaglio di figura 5.16 [54]. Per molti prodotti c'è l'annientamento dei pori poiché la diffusione nel liquido accelera i cambiamenti di forma dei grani che facilitano la rimozione dei pori.

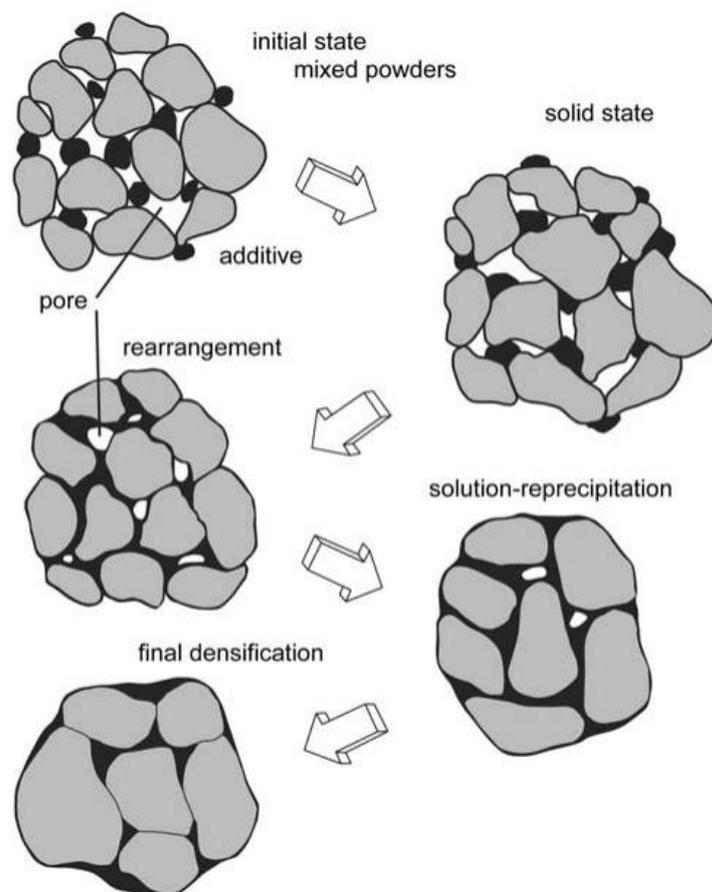


Fig. 5.15 Processo di sinterizzazione in fase liquida [54]

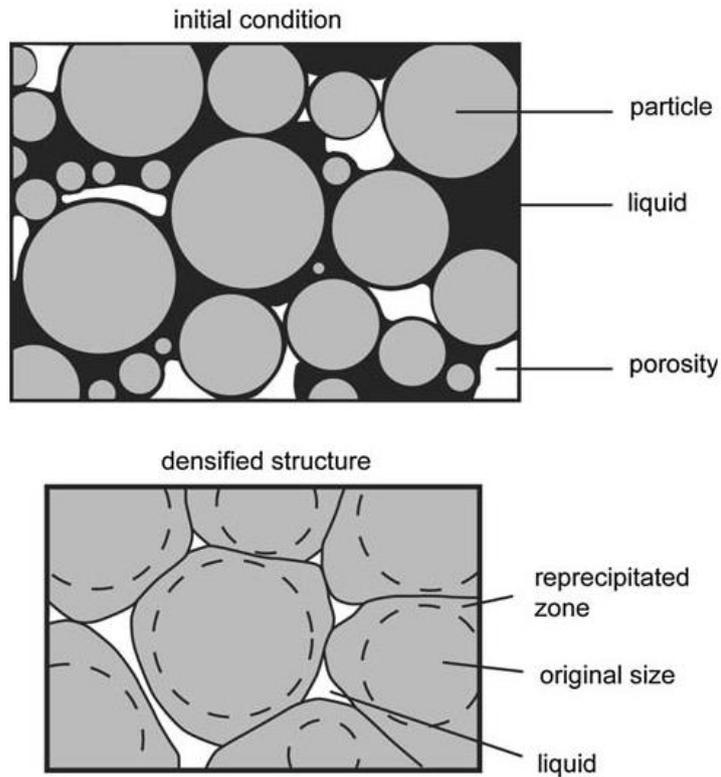


Fig. 5.16 Densificazione e ingrossamento dei grani [54]

La forza motrice per l'addensamento durante la sinterizzazione è la pressione capillare e la tensione superficiale, sebbene sia la diffusione ai bordi dei grani che la diffusione nel volume giocano anch'esse un ruolo rilevante durante l'addensamento. Quando le energie superficiali sono dominanti, l'addensamento della fase liquida avviene in fasi come mostrato in Fig. 5.17

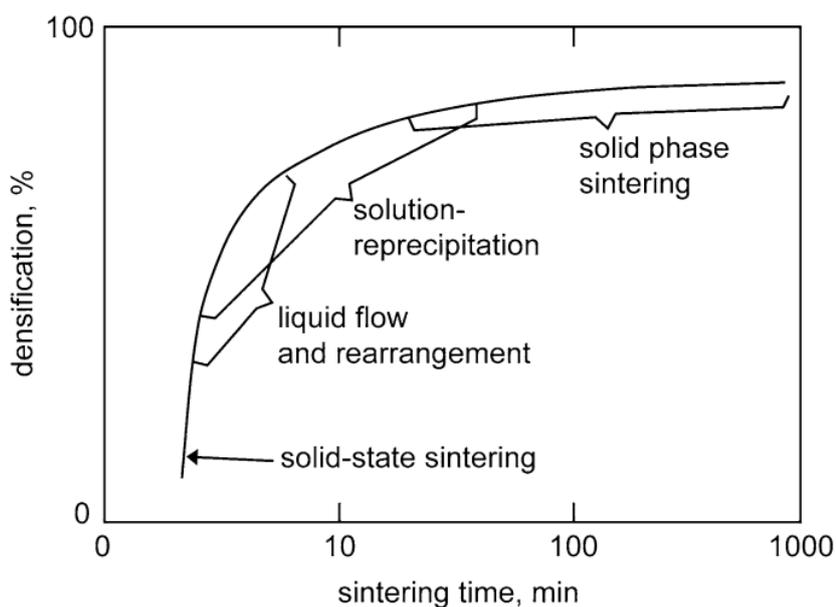
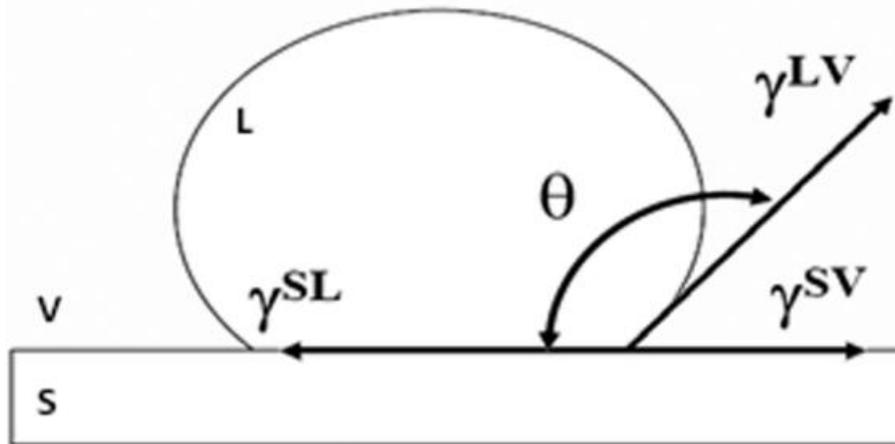


Fig. 5.17 Schematizzazione degli eventi nel processo di sinterizzazione in fase liquida [7]

Queste fasi si verificano una di seguito all'altra durante il riscaldamento, con una certa sovrapposizione dopo la formazione del liquido.

- Il primo stadio è il riarrangiamento, in cui, quando il liquido si scioglie, bagna la superficie delle particelle e l'azione capillare costringe il liquido a entrare all'interno dei pori e fa sì che i grani si riorganizzino in una disposizione più favorevole. La bagnabilità è influenzata dall'angolo di contatto  $\theta$ , come mostrato in figura 5.18



Fin 5.18 Schematizzazione dell'angolo di contatto  $\theta$ .  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  indicano le energie all'interfaccia, rispettivamente, tra liquido-vapore. Solido-vapore e solido-liquido. [55]

Quando si forma un liquido, la microstruttura è costituita da fasi solide, liquide e vapore. L'angolo di contatto rappresenta un equilibrio delle tre energie interfaciali coinvolte, più basso è il valore, migliore è la bagnabilità. Un angolo di contatto basso aumenta la forza capillare.

- Il secondo stadio è la riprecipitazione della soluzione, la quale contribuisce all'ingrossamento del grano e anche all'addensamento attraverso l'accomodamento della forma del grano, che aiuta inoltre a eliminare la porosità. L'addensamento avviene come mostrato nella figura precedente (Fig. 5.16), mediante l'eliminazione dei grani più piccoli e la loro riprecipitazione preferenziale sui grani più grandi, che consente il rilascio di liquido in eventuali pori rimanenti.
- Il terzo e ultimo stadio è la sinterizzazione in fase solida e corrisponde a una microstruttura di grani solidi collegati con liquido che occupa lo spazio intermedio. In questo sistema rigido la crescita del grano continua e c'è un movimento di liquido dalle regioni compattate in modo efficiente nei pori per aumentare l'addensamento.

Un esempio del diagramma di fase per la sinterizzazione in fase liquida è presentato in figura 5.19, dove la combinazione ideale di composizione e temperatura dà solubilità del solido nel liquido (liquido eutettico in questo caso) con una bassa solubilità del liquido nel solido. La diminuzione della temperatura di fusione offre un vantaggio in termini di temperatura di lavorazione.

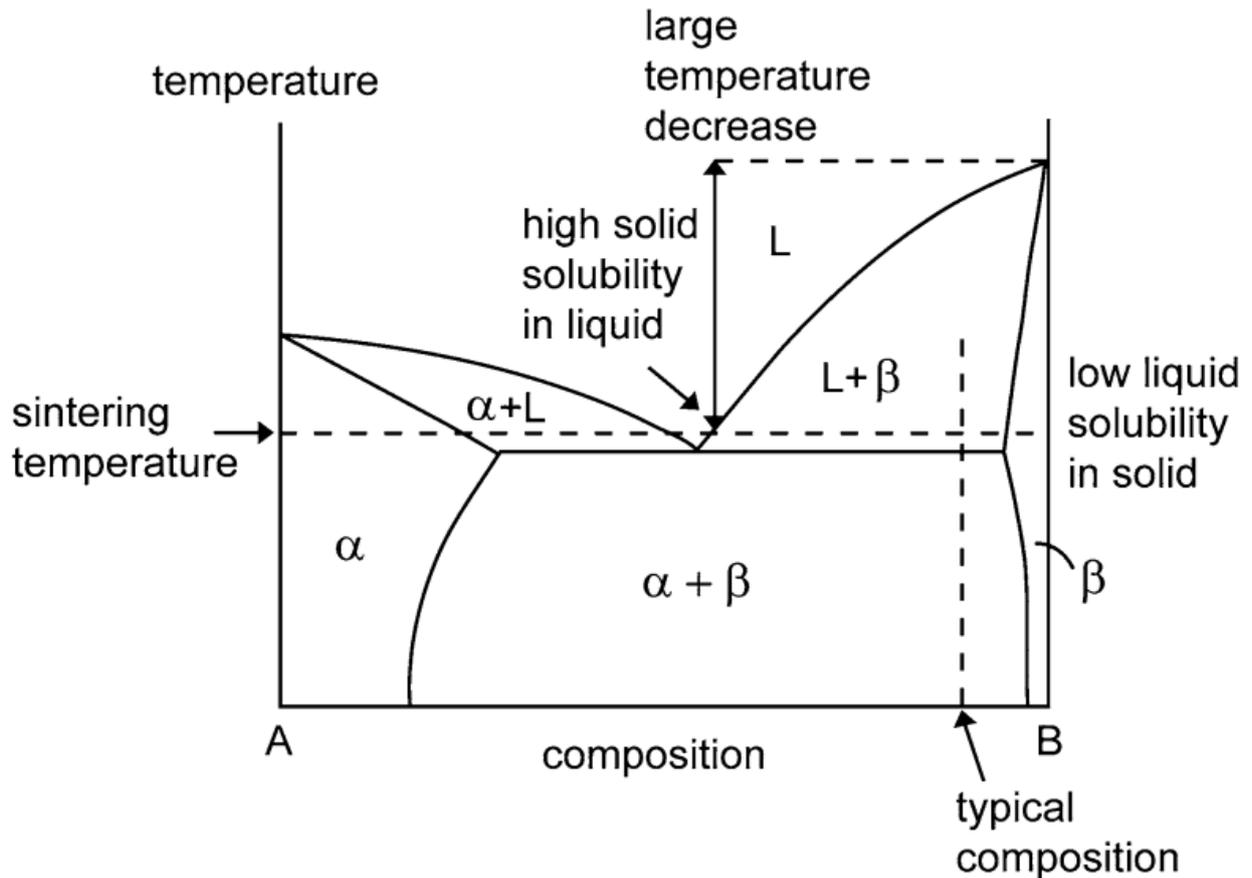


Fig. 5.19 Diagramma di fase della sinterizzazione in fase liquida [54]

Le proprietà magnetiche dei magneti permanenti, post-sinterizzazione, possono essere migliorate con un opportuno trattamento termico.

In figura 5.20 viene raffigurato il tipico processo manifatturiero di un magnete sinterizzato NdFeB

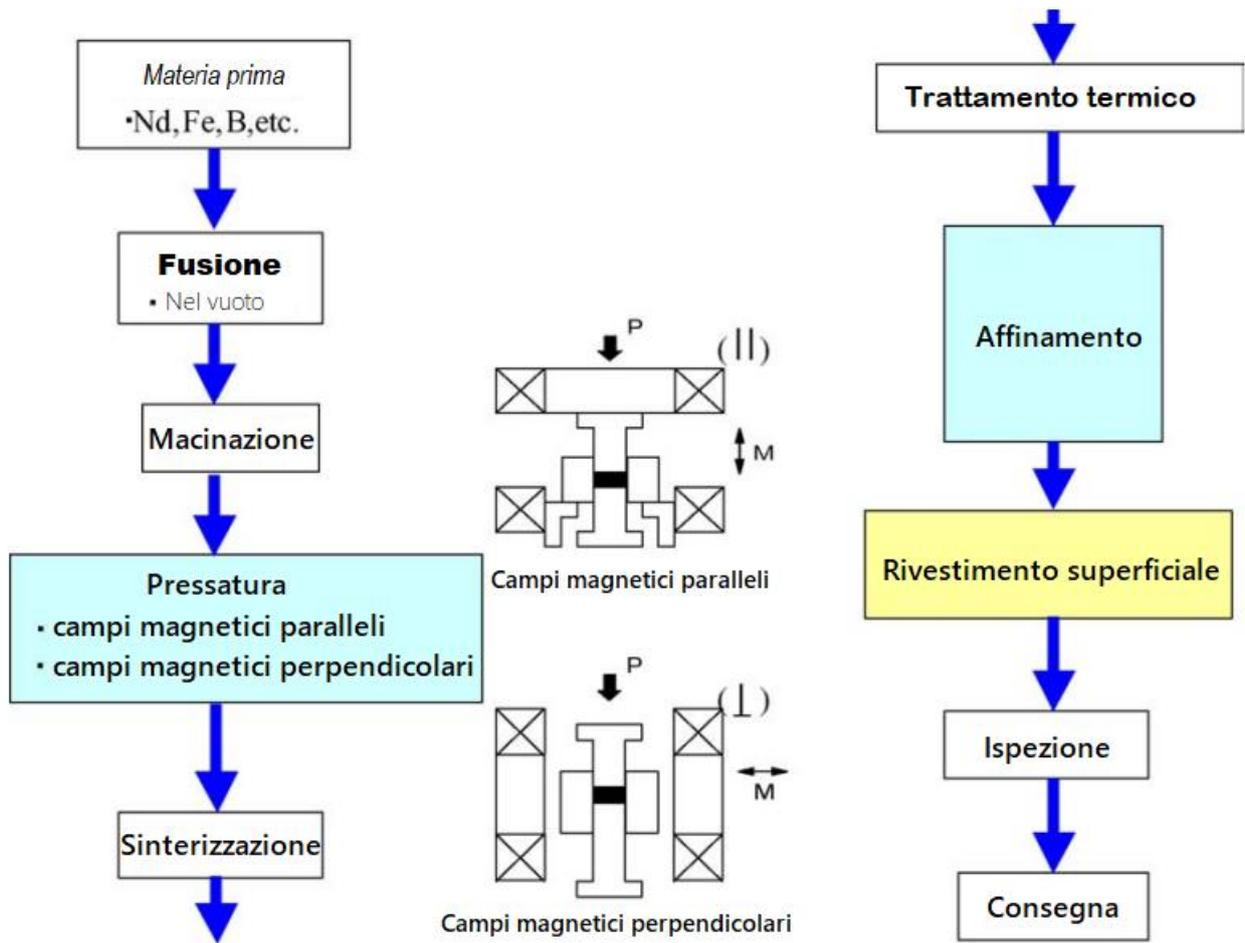


Fig 5.20 tipico processo manifatturiero di un magnete sinterizzato NdFeB [56]

## 5.5 Magnetizzazione

Una volta completato il processo di sinterizzazione e trattamento termico, il magnete presenta grani magneticamente allineati, ma non magnetizzati, si passa dunque al processo di magnetizzazione. Il materiale, che ha raggiunto la sua morfologia finale, necessita solo di essere magneticamente attivato. Ciò viene fatto tramite una magnetizzazione pulsata a causa del campo estremamente elevato richiesto ai magneti in terre rare (6 Tesla) rispetto ai magneti convenzionali (1 Tesla) [6].

Il campo magnetico viene prodotto in una bobina magnetizzante, utilizzando alte correnti (30 kA), come mostrato in figura 5.21

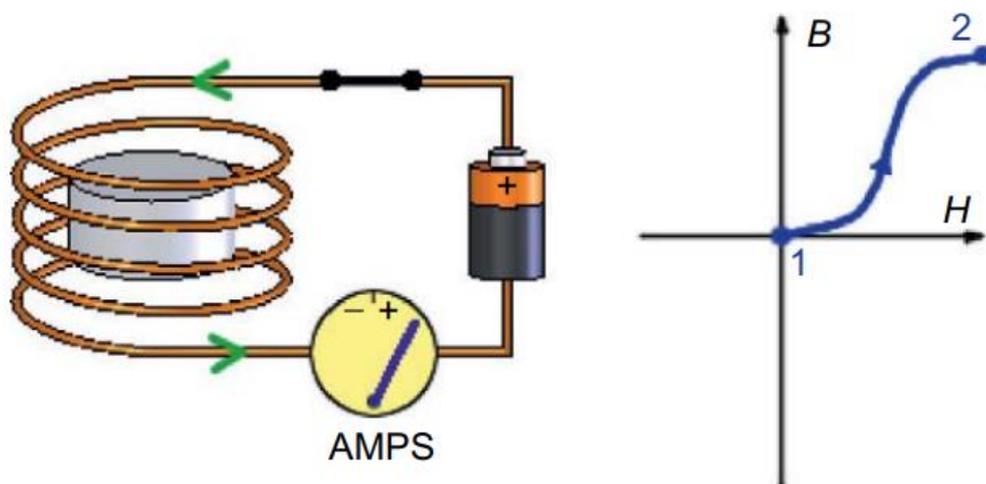


Figura 5.21 magnetizzazione di un magnete in terre rare [6]

Il processo di magnetizzazione è molto rapido e sono sufficienti durate dell'impulso inferiori ad un millisecondo. L'ultimo passaggio della procedura di magnetizzazione consiste nel controllare le proprietà magnetiche del campione sottoponendolo a polarizzazione magnetica ciclica, il controllo consiste nel misurare la rimanenza  $B_r$ , la coercitività  $H_c$  e nell'eseguire un esperimento del ciclo di isteresi.

## 5.6 Produzione di Samario-Cobalto

La preparazione industriale dei magneti SmCo è un'operazione delicata a causa della sensibilità di entrambi i metalli Sm e Co all'ossigeno. Tutte le operazioni devono essere condotte in atmosfera controllata solitamente argon per evitare l'ossidazione.

La produzione di metallurgia delle polveri di SmCo<sub>5</sub> inizia con la fusione per induzione della lega a 1350–1450 °C sotto vuoto, argon o elio. Viene comunemente aggiunto del samario per ovviare alla perdita di parte di questo elemento durante la fusione a causa della vaporizzazione. Successivamente, il lingotto viene sottoposto a successiva omogeneizzazione a 1150–1250 °C. La lega fusa viene frantumata in piccole particelle mediante martello o frantumazione a ganasce. In alternativa alla frantumazione, la lega può essere ridotta di dimensioni mediante l'utilizzo del processo di decrepitazione dell'idrogeno come già visto. È necessaria un'ulteriore polverizzazione mediante macinazione a getto in un'atmosfera inerte, solitamente azoto, per ridurre la dimensione delle particelle della lega a 3-10 μm. La polvere di SmCo<sub>5</sub> viene quindi pressata uniaxialmente in presenza di un campo magnetico parallelo alla direzione della pressione. La sinterizzazione avviene a 1100–1200 °C per 0,5–1 ora in atmosfera di argon, elio o vuoto, seguito da un raffreddamento lento prima a 2 °C al minuto dalla temperatura di 1150 °C fino a 1000 °C, e successivamente da 1000 °C a 850 °C alla velocità di 1°C/min. Una volta raggiunti gli 850 °C, con un tempo di mantenimento di 1.5 ore per affinare il bordo del grano e quindi aumentare la coercitività del magnete. Successivamente, raffreddamento a temperatura ambiente a 200 °C al minuto [61]. Un altro processo, simile a questo include la sinterizzazione a 1150 °C per 0.5 ore, seguita da un raffreddamento a 5°C/min fino alla temperatura di 880 °C, con un tempo di mantenimento di 4 ore e successivamente un raffreddamento fino a temperatura ambiente a 200°C/min.

Il processo di metallurgia delle polveri dei magneti Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> è molto simile a quello dei magneti SmCo<sub>5</sub> con differenze nella fase di sinterizzazione e trattamento termico. La sinterizzazione avviene alla stessa temperatura, 1100–1200 °C, ma viene mantenuta più a lungo, nell'intervallo 4–10 ore, seguita dalla tempra. Un tipico trattamento termico Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> è più complicato di quelli per i magneti SmCo<sub>5</sub>. Include un invecchiamento isoterma a 750–850 °C per 12–24 ore seguito da un raffreddamento lento a 0,7 °C al minuto fino a 400 °C, la temperatura viene mantenuta per 1 ora e infine avviene la tempra [57].

## 5.7 Produzione dei magneti legati con matrice polimerica

Nei magneti legati, una polvere magnetica coercitiva viene mescolata con gomma o resina polimerica e poi modellata. Il vantaggio di questi tipi di magneti sta nel fatto che fabbricare un componente composito con la forma desiderata per applicazioni specifiche, supera, in alcuni casi, le proprietà magnetiche dei magneti sinterizzati ad alta densità.

La coercitività cambia quando la polvere magnetica è incorporata in una matrice organica, anche la magnetizzazione è diluita dal polimero e dall'eventuale rivestimento superficiale delle particelle di polvere magnetica. Il fattore di riempimento è 0,68 per un composito denso con particelle disposte in maniera casuale, è possibile aumentare questo dato utilizzando piastrine o una miscela con polveri di diverse dimensioni [58]. Il prodotto energetico in questo tipo di magneti è ridotto di circa la metà rispetto alla sua controparte completamente densa. Una perdita più consistente delle proprietà magnetiche si verifica quando il materiale magnetico è isotropo, composto da cristalli debolmente interagenti e con assi di magnetizzazione orientati in modo casuale.

Esistono 4 processi per la produzione dei magneti legati, schematizzati in figura 5.22

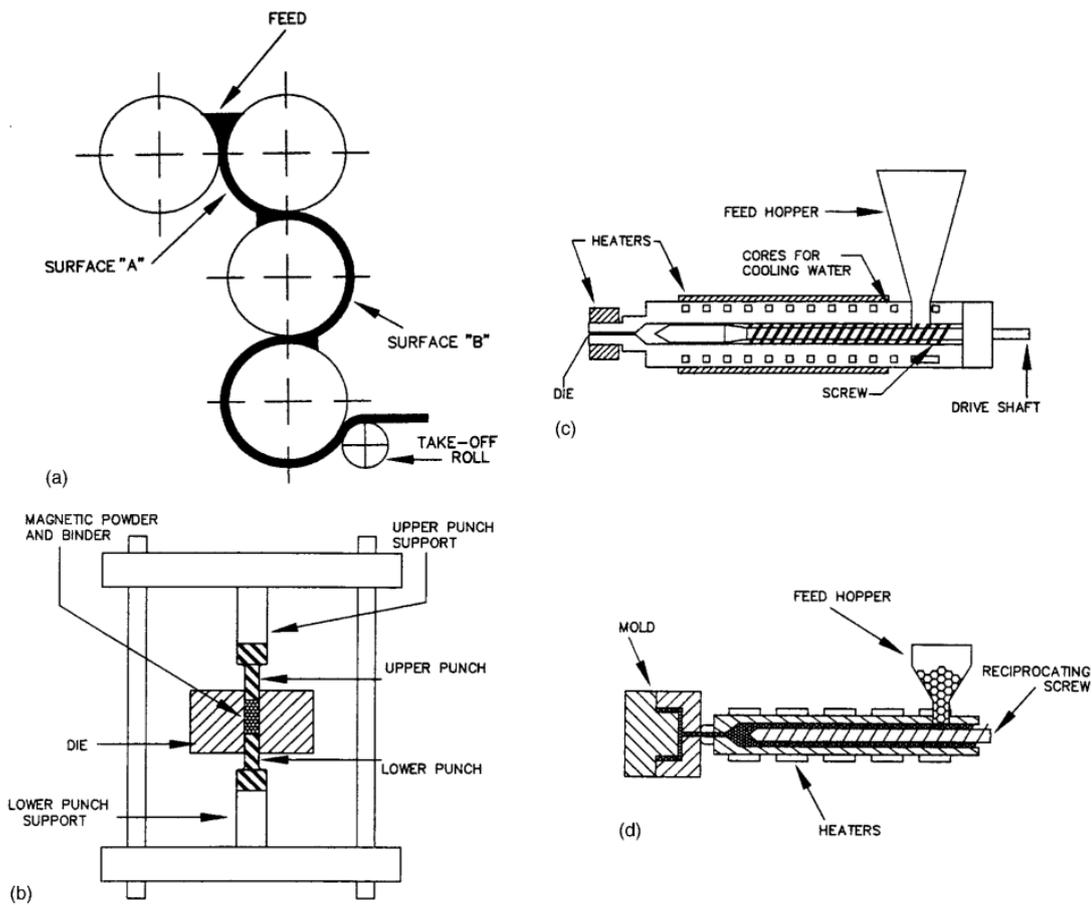


Fig 5.22 processi per la produzione di magneti legati. (a) calandatura, (b) compressione, (c) estrusione, (d) iniezione [59]

La figura 5.23 invece mostra i prodotti comunemente fabbricati per ogni classe di legante

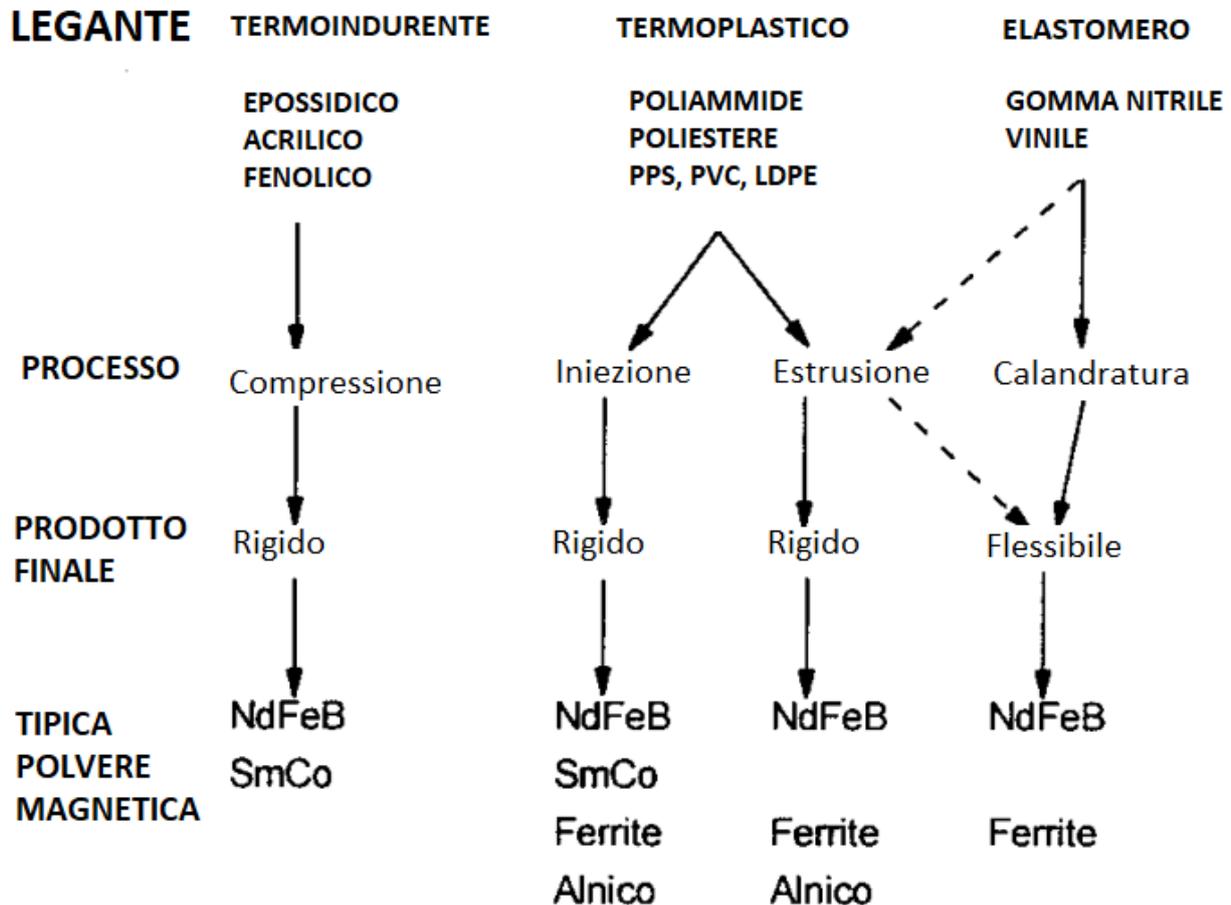


Figura 5.23 tipi di magneti legati [59]

La calandratura è la formatura di un nastro continuo mediante lavorazione del materiale tra i rulli. La striscia può essere lunga fino a diverse decine di metri. Gli spessori tipici vanno da 0,3 a 0,6 millimetri [59].

Lo stampaggio a iniezione è il processo di forzatura del composto riscaldato attraverso i canali e nelle cavità dello stampo dove viene lasciato raffreddare e indurire. Lo stampo viene aperto e le parti rimosse. Molti magneti possono essere formati a misura precisa in ogni ciclo di macchina. Sono comunemente usati ferrite e samario-cobalto.

Sia la calandratura che lo stampaggio a iniezione utilizzano polveri magnetiche fino a circa il 70% in volume della parte, mentre il resto è il legante. Nel primo processo, l'elevato contenuto di legante è necessario per la resistenza e per aumentare la flessibilità. In un prodotto stampato ad iniezione, è necessario un legante adeguato per consentire il flusso attraverso i canali dello stampo e per

fornire un riempimento completo della cavità dello stampo. Le prestazioni magnetiche sono ridotte dall'effetto di diluizione del legante.

L'estrusione consiste nel forzare il materiale per compressione a passare attraverso una filiera, le particelle magnetiche occupano fino al 75% del volume. Le ferriti e le leghe magnetiche delle terre rare sono molto abrasive. Una delle sfide per i produttori di questi magneti è stata quella di sviluppare utensili resistenti all'usura.

Il quarto processo di produzione è l'incollaggio a compressione. La polvere magnetica viene miscelata con il legante, solitamente una resina epossidica termoindurente, fluita in una cavità della pressa e compattata sotto pressioni di circa 760 MPa. Il magnete compattato viene indurito a temperature di circa 150–175 °C. Un vantaggio è che le particelle magnetiche occupano fino all'80% in volume, con conseguente maggiore rimanenza rispetto ai magneti calandrati, stampati a iniezione e alla maggior parte dei magneti estrusi. Le tolleranze dimensionali sono quasi altrettanto strette di quelle dei prodotti stampati a iniezione, rendendo generalmente superflue le operazioni secondarie.

Una comparazione per le proprietà magnetiche fondamentali tra i magneti sinterizzati e quelli legati viene presentato in tabella 5.1 [6]

Magnete	Rimanenza $B_r$ [T]	Coercitività [T]	Massimo prodotto energetico [kJ/m <sup>3</sup> ]	Temperatura di Curie [°C]
Ferriti	0,36	0,36	25	450
<b>SmCo<sub>5</sub> sinterizzato</b>	1	0,83	160	720
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B sinterizzato</b>	1,2	1,2	300	310
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B legato</b>	0,6	0,6	80	310

Tabella 5.1 comparazione delle proprietà magnetiche

In figura 5.24 viene illustrata l'evoluzione del massimo prodotto energetico in cui sono presenti anche i magneti legati

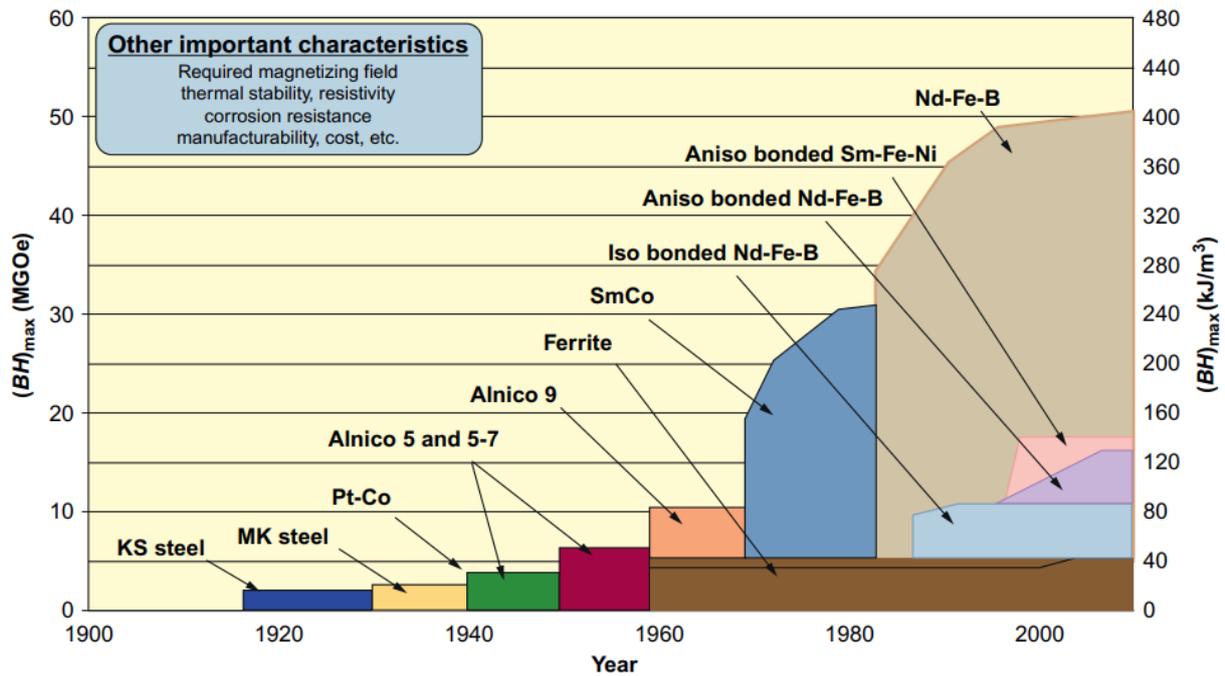


Fig 5.24 evoluzione del massimo prodotto energetico dei magneti [56]

## 5.8 Altri tipi di lavorazione

Un altro processo, oltre la sinterizzazione, per la creazione di materiali magnetici, è quello della produzione additiva. Sotto il controllo del computer, la stampante crea una forma aggiungendo strati bidimensionali che vengono depositati e consolidati in sequenza, partendo da una materia prima polimerica o metallica. I metodi per produrre magneti legati includono il getto di legante, in cui ogni strato di polvere magnetica viene ricoperto con un legante termoindurente liquido e il corpo stampato viene successivamente polimerizzato in un forno. Il metodo di estrusione a fusione utilizza spesso filamenti di polvere magnetica premiscelata e legante polimerico come materia prima, che viene fusa ed estrusa da una testa mobile per costruire gli strati. Il polimero è solitamente poliammide (nylon), anch'esso utilizzato per lo stampaggio a iniezione, e si ottiene un buon flusso per polveri sferiche di Nd-Fe-B con diametri di circa 45  $\mu\text{m}$ , che sono prodotte mediante atomizzazione di gas. Altri approcci si basano sulla fusione diretta con laser o con fascio elettronico o sulla sinterizzazione di strati di polvere magnetica coercitiva. Il pezzo formato viene successivamente magnetizzato. Nella seguente tabella (Tabella 5.2) sono presenti i magneti permanenti con terre rare prodotti tramite fabbricazione additiva (il termine  $M_r$  indica la magnetizzazione residua)

Materiale	Percentuale/legante	Metodo	$\mu_0 M_r$ (T)	$H_c$ (kA/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
Nd-Fe-B	45%/-	Binder jetting	0.32	740	20
Nd-Fe-B	38%/poliammide	Estrusione a fusione	0.31	740	-
Nd-Fe-B	65%/poliammide	Estrusione a fusione	0.51	688	44
Nd-Fe-B	40%/epossidico	Inkjet writing	0.30	1000	-
Nd-Fe-B	43%/glicole dietilenico	Binder jetting	0.31	1345	-
Nd-Fe-B	47%/poliammide	Estrusione a fusione	0.31	745	15
Nd-Fe-B	83%	Fusione laser	0.50		
Nd-Fe-B	92%	Fusione laser	0.59	695	45
Nd-Fe-B	41%/poliammide	Fusione laser polimerica	0.32	760	15
Nd-Fe-B	70%/poliammide	Estrusione a fusione	0.58	708	58
Nd-Fe-B	60%/metacrilato	Foto-polimerizzazione	0.38	760	22

Tabella 5.2 magneti permanenti prodotti tramite fabbricazione additiva

La maggior parte dei risultati riguarda magneti isotropici a legame polimerico che non sono un modo efficiente per utilizzare costosi materiali magnetici in terre rare. È possibile creare canali complessi all'interno del magnete per il raffreddamento o per far circolare dei fluidi all'interno. Una grande sfida attuale è quella di pensare a una forma che non possa essere fabbricata con la compressione convenzionale o lo stampaggio a iniezione e che abbia una funzionalità magnetica unica e potenzialmente utile. Successivamente, deve essere escogitato un processo di magnetizzazione adatto per impartire il necessario modello tridimensionale di magnetizzazione. In

alternativa, potrebbe essere applicato un campo magnetico per allineare e magnetizzare la polvere magnetica, sia in una direzione uniforme, sia in una direzione localmente variabile con microbobine pulsate. È necessario un certo grado di personalizzazione delle stampanti 3D standard per accogliere il generatore di campo magnetico e rimuovere tutto il materiale ferromagnetico dalle vicinanze della testina di stampa. I requisiti per combinare un campo magnetico con la sinterizzazione laser di polvere magnetica di terre rare, invece, sono ancora più esigenti.

# Conclusioni

In questa tesi sono stati trattati diversi materiali per magneti permanenti, mettendo in evidenza le loro caratteristiche meccaniche e magnetiche, la loro microstruttura e i processi produttivi con i quali vengono prodotti. In particolar modo, ci si è soffermati sul NdFeB, il quale è meccanicamente più resistente degli altri materiali presi in considerazione, e meno fragile. Inoltre presentano un costo più contenuto dei magneti SmCo e AlNiCo, poiché in questi ultimi, la presenza del cobalto, aumenta notevolmente il costo di realizzazione.

I magneti SmCo e AlNiCo vengono preferiti in contesti in cui si raggiungono temperature di esercizio elevate, infatti in confronto ai magneti NdFeB sono più resistenti alle alte temperature, quindi si tratta principalmente di ambienti militari e aerospaziali. I magneti NdFeB vengono quindi usati per lo più in applicazioni riguardanti i motori elettrici, grazie alle loro eccellenti proprietà magnetiche, nelle seguenti figure vengono riassunte in dei grafici le caratteristiche principali dei magneti permanenti, la rimanenza ( $B_r$ , magnetizzazione residua dopo la rimozione di un campo magnetico esterno) con la coercitività intrinseca ( $H_{cj}$ , misura della resistenza alla smagnetizzazione) e massimo prodotto energetico ( $BH_{max}$ ) con la massima temperatura di esercizio.

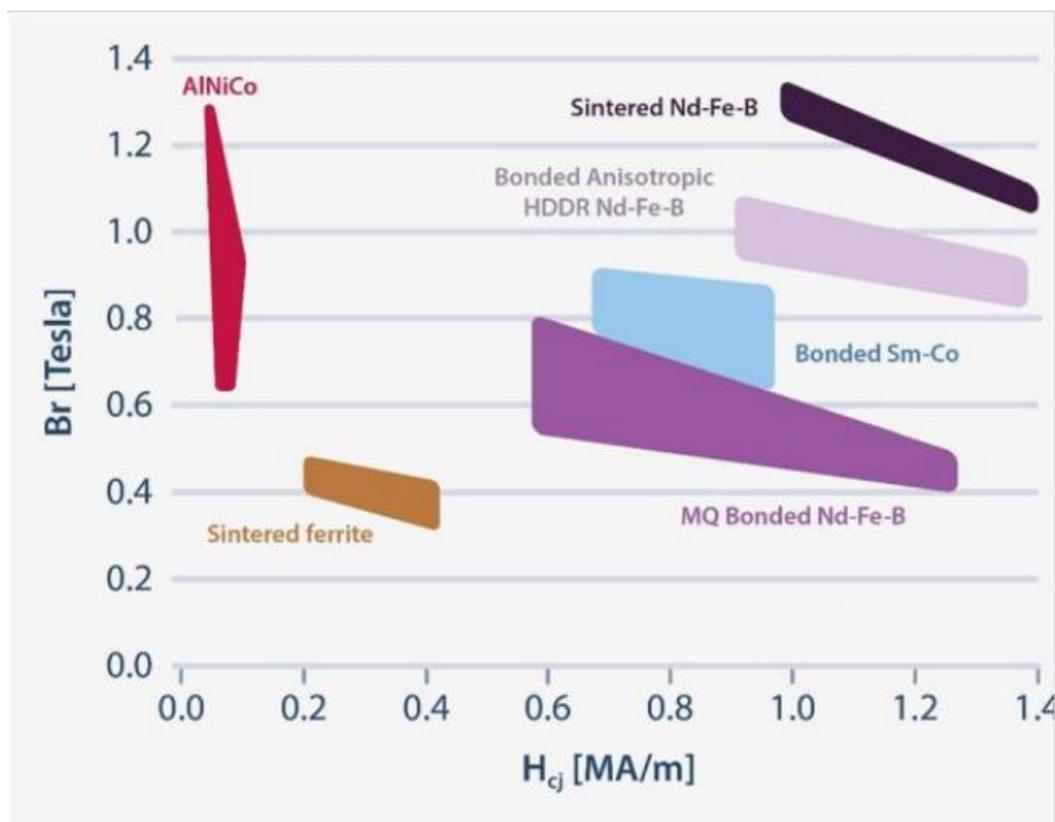


Fig 6.1 comparazione delle proprietà dei differenti tipi di magneti [60]

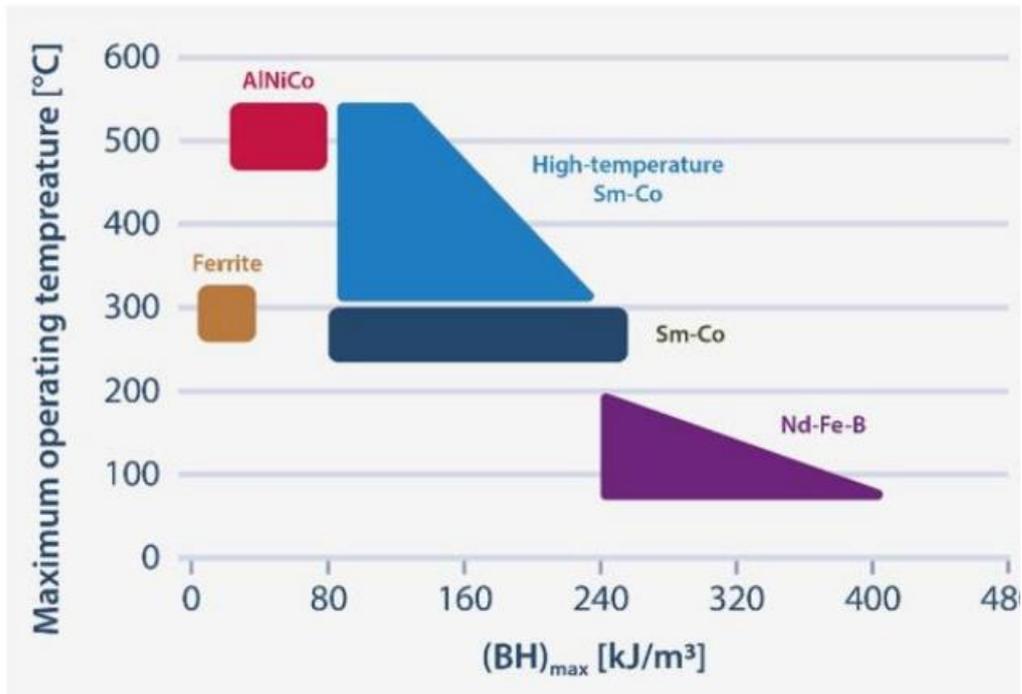


Fig 6.2 comparazione della massima temperatura operativa dei diversi tipi dimagneti [60]

Da questi grafici si capisce perché vengono preferiti i magneti NdFeB per le applicazioni sui motori elettrici.

Il mercato delle auto elettriche è in forte espansione e i magneti NdFeB sono una risorsa fondamentale per la sua espansione. Negli ultimi anni i motori più impiegati nelle auto elettriche sono i motori sincroni a magneti permanenti (PMSM), mentre i motori a induzione (IM) e i motori sincroni ad eccitazione elettrica (EESM) hanno trovato meno impiego. Da questo grafico, che mostra la tendenza fino al 2018, viene messo in evidenza con i PMSM giochino un ruolo fondamentale per i veicolo elettrici

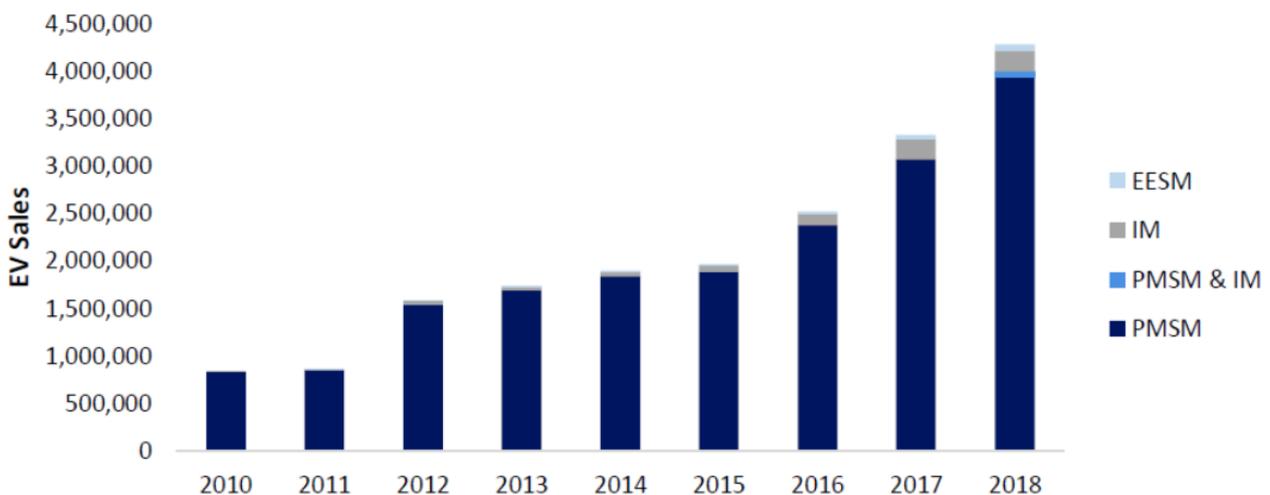


Fig 6.3 vendite globali dei veicoli elettrici dal 2010 al 2018 [60]

I veicoli in maggior espansione sul mercato sono i pure electric (EVs) e gli ibridi (HEVs), nel seguente grafico viene mostrato come questi due tipi di veicoli siano sempre più presenti nel mercato delle auto elettriche, e la domanda di magneti NdFeB che ne consegue da qui ai prossimi anni.

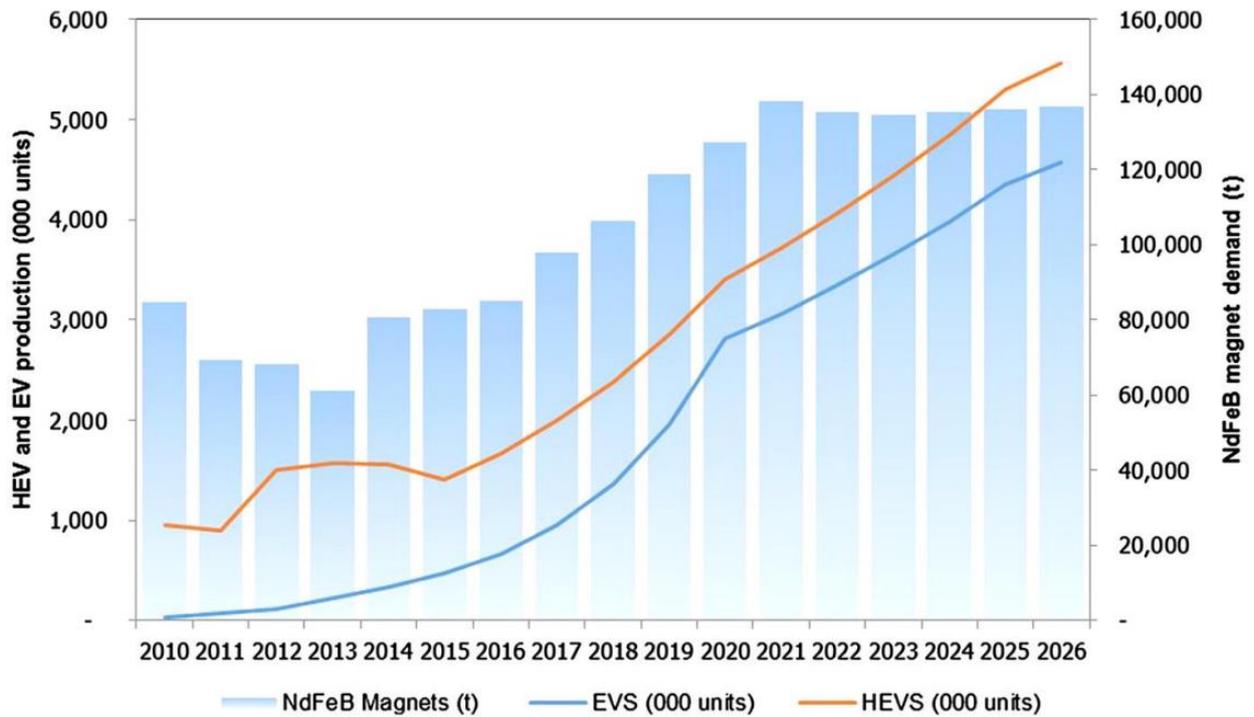


Fig 6.4 previsione della produzione di HEVs e EVs rispetto alla domanda dei magneti NdFeB [60]

# Bibliografia

- [1] K.-H. Müller, G. Krabbes, J. Fink, S. Größ, A. Kirchner, G. Fuchs, L. Schultz. New permanent magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 226-230 1370-1376
- [2] Jacek F. Gieras. Permanent magnet motor technology Third edition, Hamilton Sundstrand Aerospace, Rockford, Illinois, U.S.A., Capitolo 2
- [3] J.M.D. Coey. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets, Engineering 6 119–131
- [4] James D. Widmer, Richard Martin, Mohammed Kimiabeigi. Electric vehicle traction motors without rare earth magnets, Sustainable Materials and Technologies 3 7–13
- [5] Tokushichi Mishima. Magnet steel containing nickel and aluminium, Application January 20, Serial No. 587,822 In Japan March 9, 1931
- [6] Jacques Lucas, Pierre Lucas, Thierry Le Mercier, Alain Rollat, William G. Davenport. Rare Earths - Science, Technology, Production and Use Capitoli 13 e 14
- [7] Herraiz Lalana, E. Permanent magnets and its production by powder metallurgy. Rev. Metal. 54(2): e121.
- [8] Dong-Tao Zhang, Rong-Chun Zhu, Ming Yue, Wei-Qiang Liu. Microstructure and magnetic properties of SmCo<sub>5</sub> sintered magnets, Rare Met. 39(11):1295–1299
- [9] Karl J. Strnat. The Recent Development of Permanent Magnet Materials Containing Rare Earth Metals, IEEE transactions on magnetics, vol. mag-6, no. 2
- [10] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe, Journal of Applied Physics 55, 2083–2087
- [11] J. F. Herbst, J. J. Croat, and F. E. Pinkerton. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, Physics Department, General Motors Research Laboratories, Vol. 29 N. 7
- [12] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Vol. MAG-20, N. 5
- [13] D. Givord, H.S. Li, R. Perrier de la Bathie. Magnetic properties of Y<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B and Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B single crystals, Solid State Communications, Vol.51, No. 11, pp.857-860
- [14] Masato Sagawa et al, Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials, Jpn. J. Appl. Phys. 26 785

- [15] D. Givord, J.M, Moreau, P. Tenaud.  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}(\text{Nd}_{1.11}\text{Fe}_4\text{B}_4)$ , *A new nowotny-like phase. structural and magnetic properties*, Solid State Communications, Vol.55,N.4, pp.303-306
- [16] Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, K. Osamura. *Phase Diagram of the Nd-Fe-B Ternary System*, Jpn. J. Appl. Phys. 24 L635
- [17] Kenji Hiraga et al, *A Study of Microstructures of Grain Boundaries in Sintered Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> Permanent Magnet by HighResolution Electron Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. 24 699
- [18] P. Schrey. *TEM studies of sintered Fe-Nd-R magnets*, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. MAG-22, NO. 5
- [19] S. Hirosawa, K. Tokuhara, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa. *The dependence of coercivity on anisotropy field in sintered R-Fe-B permanent magnets*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 61 363-369
- [20] Yutaka Matsuura. *Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 303 344-347
- [21] X.G. Cui, M. Yan, T.Y. Ma, W. Luo, S.J. Tu. *Design and Fabrication of Sintered Nd-Fe-B Magnets With a Low Temperature Coefficient of Intrinsic Coercivity*, Science of Sintering, 41 91-99
- [22] <http://www.magnetnrg.com/pm-hisory.html>
- [23] A. Fukuno, K. Hirose, T. Yoneyama. *Coercivity mechanism of sintered NdFeB magnets having high coercivities*, Journal of Applied Physics 67, 4750-4752
- [24] J. Fidler and T. Schref. *Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity*, Journal of Applied Physics 79, 5029-5034
- [25] K H J Buschow, *New developments in hard magnetic materials*, Reports on Progress in Physics 54 1123
- [26] Yu. M. Rabinovich, V. V. Sergeev, A. D. Maystrenko, V. Kulakovskiy, S. Szymurad, H. Bala. *Physical and mechanical properties of sintered Nd-Fe-B type permanent magnets*, Intermetallics 4 641-645
- [27] S Szymura et al, *The correlation between the coercivity and the mechanical properties of sintered rare-earth-ironboron magnets*, Journal of Physics: Condensed Matter 6 3573
- [28] K. Takagi, Y. Hirayama, S. Okada, A. Hosokawa, W. Yamaguchi. *Recent Research Trend in Powder Process Technology for High-Performance Rare-Earth Permanent Magnets*, KONA Powder and Particle Journal No. 40 74-93
- [29] L. Wang, M.G. Zhang. *Preparation of high-performance Nd-Fe-B magnetic powder by hydrothermal method assisted via ball milling*, Journal of Solid State Chemistry 305 122659

- [30] H. Yonekura, H. Wakayama. Magnetic properties of hard magnetic nanoparticles of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B synthesized using self-assembled block copolymers, Intermetallics 85 125-129
- [31] R. Skomski, J. M. D. Coey. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets, Department of Pure and Applied Physics, Vol. 48 N. 21
- [32] P. K. Deheri, V. Swaminathan, S. D. Bhame, Z. Liu, R. V. Ramanujan. Sol-Gel Based Chemical Synthesis of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Hard Magnetic Nanoparticles, Chemistry of Material, 22, 6509–6517
- [33] Y. Guo, D. Zhao, J. You, W. Pei, Y. Qu, X. Wang, Q. Meng. Evolution of microstructure and formation mechanism of Nd-Fe-B nanoparticles prepared by low energy consumption chemical method, RSC Advances, 8, 38850
- [34] J. Fidler, K.G. Knoch. Electron microscopy of nd-fe-b based magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 80 48-56
- [35] Karl J. Strnat. Modern Permanent Magnets for Applications in Electro-Technology, proceedings of the ieee, Vol. 78, N. 6
- [36] Wenli Pei, Changshu He, Fazeng Lian, Guiqin Zhou, Hongcai Yang. Structures and magnetic properties of sintered Nd–Fe–B magnets produced by strip casting technique, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 239 475–478
- [37] V. M. Chakka, B. Altuncevahir, Z. Q. Jin, Y. Li, and J. P. Liu. Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling, Journal of Applied Physics 99, 08E912
- [38] H. Sepehri-Amin, Y. Une, T. Ohkubo, K. Hono, M. Sagawa. Microstructure of fine-grained Nd–Fe–B sintered magnets with high coercivity, Scripta Materialia 65 396-399
- [39] Kenta Takagi, Rikio Soda, Miho Jinno, Wataru Yamaguchi. Possibility of high-performance Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> sintered magnets by low-oxygen powder metallurgy process, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 506 166811
- [40] Michihide Nakamura, Masashi Matsuura, Nobuki Tezuka, Satoshi Sugimoto, Yasuhiro Une, Hirokazu Kubo, Masato Sagawa. Preparation of ultrafine jet-milled powders for Nd-Fe-B sintered magnets using hydrogenation–disproportionation– desorption–recombination and hydrogen decrepitation processes, Applied Physics Letters 103, 022404
- [41] Robert E. Cech. Rare earth intermetallic compounds by a calcium hydride reduction-diffusion, 3,748,193 United States Patent Office
- [42] Shusuke Okada, Eri Node, Kenta Takagi, Yoshinori Fujikawa, Yasushi Enokido, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa. Synthesis of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> powder having a new level of high coercivity by preventing decrease of coercivity in washing step of reduction-diffusion process, Journal of Alloys and Compounds 804 237-242

- [43] Kenta Takagi, Yusuke Hirayama, Shusuke Okada, Wataru Yamaguchi & Kimihiro Ozaki, *Novel powder processing technologies for production of rare-earth permanent magnets*, 22:1, 150-159
- [44] R. Ramesh, G. Thomas, B. M. Ma. *Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. II. Effect of grain size and size distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets*, Journal of Applied Physics 64, 6416–6423
- [45] Yaozu Guo , Junhua You a, Wenli Pei b, Yingdong Qu, Dong Zhao, Zhengwen Yang. *Effect of (C2H5)3NBH3 content on microstructure and properties of Nd-Fe-B nanoparticles prepared by chemical and reduction-diffusion method*, Journal of Alloys and Compounds 777 850-859
- [46] Y. Hirayama, K. Suzuki, W. Yamaguchi, K. Takagi. *Cold welding behavior of fine bare aluminum powders prepared by new low oxygen induction thermal plasma system*, Journal of Alloys and Compounds 768 608-612
- [47] D. J. Sellmyer, B. Balamurugan, B. Das, P. Mukherjee, R. Skomski, and G. C. Hadjipanayis. *Novel structures and physics of nanomagnets*, Journal of Applied Physics 117, 172609
- [48] Raja K. Mishra. *Microstructure of melt-spun Nd-Fe-B magnequench magnets*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 54-57 450-456
- [49] H. Sepehri-Amin; T. Ohkubo; K. Hono. *Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets*, Journal of Applied Physics 107, 09A745
- [50] Eckart F. Kneller, Reinhard Hawig. *The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets*, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Vol. 27, N. 4
- [51] Zhi-Dong Zhang, Wei Liu, X.K. Sun, Xin-guo Zhao, Qun-feng Xiao, Yu-cheng Sui, Tong Zhao. *Structure and magnetic properties of Nd-Fe-B-Ti prepared by mechanical alloying*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 184 101–105
- [52] Rina Takizawa, Masaru Itakura, Nobuhiro Katayama, Koichiro Morimoto. *Crystallographic orientation analysis in HDDR process of anisotropic Nd-Fe-B magnet powders*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 433 187-194
- [53] K. Morimotoa, E. Niizuma, K. Igarashi, K. Mori, M. Watanabe, R. Nakayama. *Preparation of fully dense Nd-Fe-B magnets using semi-processed HDDR powders*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 265 345–351
- [54] Randall M. German, Pavan Suri, Seong Jin Park. *Review: liquid phase sintering*, J Mater Sci 44:1–39
- [55] C.M.S Vicente, P.S. André, R.A.S. Ferreira. *Simple measurement of surface free energy using a web cam*, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 3, 3312
- [56] Yuji Kaneko, Futoshi Kuniyoshi, Naoyuki Ishigaki. *Proven technologies on high-performance Nd-Fe-B sintered magnets*, Journal of Alloys and Compounds 408–412 1344–1349

- [57] O. Gutfleisch, K.-H. Muller, K. Khlopkov, M. Wolf, A. Yan, R. Schafer, T. Gemming, L. Schultz. Evolution of magnetic domain structures and coercivity in high-performance SmCo 2:17-type permanent magnets, Acta Materialia 54 997–1008
- [58] J. M. D. Coey, K. O'Donnell. New bonded magnet materials, Journal of Applied Physics 81, 4810–4815
- [59] J. Ormerod, S. Constantinides. Bonded permanent magnets: Current status and future opportunities, Journal of Applied Physics 81, 4816–4820
- [60] European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials
- [61] M.F. de Campos, H. Okumura, G.C. Hadjipanayis, D. Rodrigues, F.J.G. Landgraf, A.C. Neiva, S.A. Romero, F.P. Missell. Effect of several heat treatments on the microstructure and coercivity of SmCo<sub>5</sub> magnets, Journal of Alloys and Compounds 368 304–307