



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**TECNICHE DI RECUPERO DEL NEODIMIO
DA MAGNETI PERMANENTI**

Relatore: Prof. MANUELE DABALA'

Correlatori: Ing. KATYA BRUNELLI

Ing. PIETROGIOVANNI CERCHIER

Laureando: NICOLA FRANCESCHINI

ANNO ACCADEMICO 2014 – 2015



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**TECNICHE DI RECUPERO DEL NEODIMIO
DA MAGNETI PERMANENTI**

Relatore: Prof. MANUELE DABALA'

Correlatori: Ing. KATYA BRUNELLI

Ing. PIETROGIOVANNI CERCHIER

Laureando: NICOLA FRANCESCHINI

ANNO ACCADEMICO 2014 – 2015

Alla mia famiglia

Riassunto

Nel presente elaborato di Tesi si affronta la questione del recupero del neodimio a partire da magneti permanenti dismessi in lega $Nd_2Fe_{14}B$. L'obiettivo principale è stato quello di testare processi di recupero efficaci ed innovativi, a limitato impatto ambientale ed economico, conducendo esperimenti di idrometallurgia e pirometallurgia. Contestualmente ai test idrometallurgici di lisciviazione acida della polvere magnetica, si è valutato l'effetto degli ultrasuoni sul rendimento di processo. Il neodimio sciolto con acido solforico è stato recuperato sotto forma di sale, a sua volta disponibile per ulteriori processi di fluorurazione ed estrazione, mentre il ferro è stato fatto precipitare successivamente come idrossido per poi ridurre quest'ultimo in nanoparticelle. Le prove pirometallurgiche sono consistite in un trattamento termico della polvere di magnete permanente in presenza di scoria silico-calcico-alluminosa, con conseguente ripartizione del neodimio in quest'ultima e del ferro nella fase metallica. Il riscaldamento dei campioni è stato condotto sia in presenza di eccesso di ossigeno, sia in atmosfera inerte di argon.

I residui di scoria, la polvere indisciolta, ed i composti di precipitazione sono stati analizzati mediante tecniche di microscopia elettronica e di diffrazione a raggi X (SEM-EDS, TEM, XRD).

1.4.1 – Lantanio (La).....	15
1.4.2 – Cerio (Ce).....	15
1.4.3 – Samario (Sm).....	15
1.4.4 – Gadolinio (Gd).....	16
1.4.5 – Erblio (Er).....	16
1.4.6 – Itterbio (Yb).....	16
1.4.7 – Ittrio (Y).....	16
1.4.8 – Neodimio e disprosio (Nd, Dy).....	17
1.5 – RECENTI SVILUPPI E PANORAMA POLITICO-ECONOMICO GLOBALE: IL PROBLEMA DEL BILANCIAMENTO.....	18

CAPITOLO 2 – Microstruttura e tecnologie di produzione

dei magneti permanenti NdFeB.....	23
2.1 – PRINCIPALI TIPOLOGIE DI MAGNETI PERMANENTI.....	23
2.1.1 – Magnetit al samario (SmCo_5).....	24
2.1.2 – Magnetit al samario ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$).....	25
2.1.3 – Magnetit al neodimio ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).....	26
2.2 – CENNI STORICI E PROPRIETA' GENERALI DEI MAGNETI PERMANENTI NdFeB.....	27
2.3 – TERMODINAMICA DEL SISTEMA TERNARIO Nd-Fe-B.....	28
2.4 – MICROSTRUTTURA DELLA LEGA NdFeB.....	30
2.5 – PROCESSI DI PRODUZIONE DEI MAGNETI PERMANENTI NdFeB.....	31
2.5.1 – Estrazione dei REEs dal minerale.....	31
2.5.2 – Fabbricazione.....	33
2.5.2.1 – Produzione della lega madre da polveri.....	33
2.5.2.2 – Produzione della lega madre da ossidi/nitrati.....	35
2.5.2.2 – Formatura del magnete permanente NdFeB.....	37

CAPITOLO 3 – Tecnologie per il recupero delle terre rare

e il riciclo dei magneti permanenti NdFeB.....	41
---	-----------

3.1 – IL RICICLO DEI <i>REEs</i> E LA SFIDA GLOBALE.....	41
3.2 – TECNOLOGIE DI RECUPERO E RICICLO	
DEI MAGNETI PERMANENTI NdFeB.....	44
3.2.1 – Metodi idrometallurgici.....	45
3.2.1.1 – Lisciviazione acida e precipitazione selettiva.....	45
3.2.1.2 – Produzione della lega madre Nd-Fe.....	47
3.2.1.3 – Estrazione mediante liquidi ionici.....	48
3.2.2 – Metodi pirometallurgici.....	48
3.2.2.1 – Fusione diretta (<i>direct melting</i>).....	49
3.2.2.2 – Estrazione mediante metalli fusi	
(<i>liquid metal extraction</i>).....	49
3.2.2.3 – Formazione di scoria vetrosa	
(<i>glass slag method</i>).....	50
3.2.2.4 – Affinazione sotto scoria elettrofusa	
(<i>electroslag refining</i>).....	51
3.2.2.5 – Metodi di estrazione in fase gassosa.....	51
3.3 – CONSIDERAZIONI ECONOMICHE E STIME DI IMPATTO AMBIENTALE	
DEI PROCESSI DI PRODUZIONE E RICICLO.....	52
CAPITOLO 4 – Strumentazione di caratterizzazione.....	57
4.1 – MICROSCOPIO OTTICO METALLOGRAFICO	
(<i>OM – Optical Microscope</i>).....	57
4.2 – MICROSCOPIO OTTICO STEREOSCOPICO.....	59
4.3 – MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE	
(<i>SEM – Scanning Electron Microscope</i>).....	60
4.4 – MICROSCOPIO ELETTRONICO A TRASMISSIONE	
(<i>TEM – Transmission Electron Microscope</i>).....	63
4.5 – DIFFRATTOMETRO A RAGGI X	
(<i>XRD – X-Ray Diffractometer</i>).....	64
CAPITOLO 5 – Prove idro- e pirometallurgiche:	
procedure e risultati.....	65

5.1 – OPERAZIONI PRELIMINARI.....	65
5.1.1 – Smagnetizzazione.....	65
5.1.2 – Rimozione dello strato anticorrosione.....	67
5.1.3 – Frantumazione dei magneti dismessi.....	67
5.2 – PROCEDURE DI PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	
PER LA CARATTERIZZAZIONE.....	68
5.2.1 – Microscopio elettronico a scansione e microscopio ottico.....	68
5.2.2 – Microscopio ottico stereoscopico.....	69
5.2.3 – Microscopio elettronico a trasmissione.....	69
5.2.4 – Diffrattometro a raggi X.....	70
5.3 – CARATTERIZZAZIONE DI UN MAGNETE	
PERMANENTE INTEGRO.....	70
5.4 – TEST IDROMETALLURGICI.....	76
5.4.1 – Acidi di lisciviazione e procedura generale.....	76
5.4.2 – Test con ultrasuoni.....	77
5.4.3 – Tempi di prova; controllo di temperatura e pH.....	79
5.4.4 – Analisi dei residui di lisciviazione acida.....	83
5.4.4.1 – Test con acido solforico.....	83
5.4.4.2 – Test con acido cloridrico.....	110
5.4.5 – Analisi dei composti di precipitazione.....	123
5.4.5.1 – Precipitazione da liquidi di lisciviazione con acido solforico.....	123
5.4.5.2 – Tentativi di riduzione diretta di sali di neodimio a Nd metallico.....	140
5.4.5.3 – Produzione di nanoparticelle di ferro.....	144
5.4.5.4 – Precipitazione da liquidi di lisciviazione con acido cloridrico.....	145
5.5 – TEST PIROMETALLURGICI.....	151
5.5.1 – Selezione della scoria.....	151

5.5.2 – Preparazione dei campioni.....	152
5.5.3 – Trattamento termico.....	153
5.5.4 – Caratterizzazione dei residui di pirometallurgia.....	154
5.6 – SINTESI DEI PROCESSI DI RECUPERO DEL NEODIMIO.....	167
Conclusioni.....	169
APPENDICE – Materiali ferromagnetici e magneti permanenti.....	171
A.1 – MATERIALI FERROMAGNETICI.....	171
A.2 – DOMINI DI WEISS E PARETI DI BLOCH.....	174
A.3 – CICLO DI ISTERESI.....	175
A.4 – ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALLINA.....	176
A.5 – FERROMAGNETI SOFFICI E DURI (MAGNETI PERMANENTI).....	179
A.6 – PRINCIPALI UTILIZZI DEI MAGNETI PERMANENTI.....	180
A.7 – CONDIZIONI OPERATIVE E PUNTO DI LAVORO DI UN MAGNETE PERMANENTE.....	180
A.8 – ALTRI MATERIALI MAGNETICI.....	183
A.8.1 – Magnetite e acciai magnetici.....	183
A.8.2 – <i>Alnico</i>	184
A.8.3 – Esaferriti di bario e stronzio.....	184
Nomenclatura.....	187
Riferimenti bibliografici.....	189

Introduzione

Il presente elaborato di Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali espone l'attività di tirocinio svoltasi nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova nel periodo marzo-ottobre 2015.

Le terre rare (*Rare Earth Elements - REEs*) sono un gruppo di 17 elementi chimicamente simili fra loro; fra di essi, neodimio e disprosio sono considerati i più critici per lo sviluppo di un'economia verde e sostenibile. Studi recenti hanno permesso alla comunità scientifica di inquadrare con precisione l'attuale panorama economico: la Cina è il Paese mondiale a maggior concentrazione di giacimenti e detiene più del 90% della produzione globale di terre rare, disponendo di tecnologie avanzate non solamente atte all'estrazione dei *REEs* dal minerale, ma anche alla loro separazione e recupero selettivo in vista di operazioni di riciclo e produzione di nuovi dispositivi, in larga parte magneti permanenti. Sebbene nell'ultimo decennio si sia registrato un progressivo incremento dei processi di riutilizzo delle terre rare su scala globale, la stima annuale sul recupero complessivo dei *REEs* risulta ancora molto bassa. Le cause di ciò sono imputabili principalmente allo stoccaggio inefficiente delle materie prime, alle difficoltà di natura tecnologica e alla scarsità di incentivi economici da parte di enti ed istituzioni a favore del riciclo. Per di più, il prezzo al kilogrammo delle principali terre rare come cerio e lantanio ha subito notevoli fluttuazioni negli ultimi anni, anch'esse strettamente correlate a fattori geopolitici.

Tale situazione, evidentemente monopolistica a favore dell'industria cinese, è ulteriormente aggravata dalle generali difficoltà nell'avvio di nuove attività di metallurgia estrattiva per minerali contenenti *REEs* nelle restanti aree del pianeta. Di conseguenza, la pianificazione di un'adeguata *green economy* per le terre rare sta diventando quanto mai fondamentale per i produttori mondiali. In particolare, i piani a medio e lungo termine devono essere capaci sia di affrontare la questione globale dello sbilanciamento fra domanda e offerta in maniera strategica, sia di ridurre i rischi legati all'inquinamento dell'ambiente, tenendo conto della necessaria integrazione di tecnologie supplementari nel rispetto della salute umana e delle esigenze di produzione in ambito industriale.

In quest'ottica, lo scopo principale dell'attività di tesi consiste nel recupero selettivo del neodimio a partire da magneti permanenti in lega $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (formula spesso abbreviata con la sigla NdFeB). Si sono innanzitutto indagati e testati alcuni metodi idrometallurgici di lisciviazione acida, valutando nel contempo gli effetti dell'impiego di onde ultrasonore durante il processo. L'impiego degli ultrasuoni (*US*) nelle tecniche idrometallurgiche è infatti noto fin dai tardi anni Novanta. Essi sono responsabili della formazione di onde ad alta pressione all'interno di liquidi, inducendovi fenomeni di cavitazione localizzata, forti correnti convettive e sforzi di taglio idrodinamici grazie alla ripetuta formazione ed implosione di bolle di vapore. In presenza di polveri insolubili nella fase liquida, gli *US* favoriscono la progressiva disintegrazione delle particelle riducendone le dimensioni e accelerando le tempistiche di lisciviazione.

Il neodimio presente in soluzione a seguito della lisciviazione della polvere di magnete con acido solforico o cloridrico, è stato recuperato per precipitazione selettiva sotto forma di sale; da quest'ultimo è possibile estrarre Nd metallico per la produzione di nuovi magneti permanenti o altri dispositivi.

Nel contempo, in sede di attività si sono condotti anche alcuni esperimenti per il recupero del neodimio dei magneti dismessi mediante esperimenti di pirometallurgia. Mediante questa tecnica, per mezzo di un opportuno trattamento termico è possibile separare la terra rara (in fase scoria) dal ferro (che permane nella fase metallica). A tal proposito si è rivelato fondamentale individuare un'adeguata composizione della scoria al fine di recuperare la massima quantità di neodimio sotto forma di ossidi e silicati complessi. Attualmente dalla letteratura scientifica sono noti ben pochi processi pirometallurgici efficienti; essi richiedono l'impiego di sali fusi, oppure di magnesio o argento allo stato liquido ad elevate temperature e concentrazioni, utilizzando forni ad arco elettrico.

Le prove sono state effettuate presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova (*DII-UNIPD*): i residui di lisciviazione, i precipitati ottenuti ed i campioni scorificati sono stati caratterizzati mediante analisi *SEM-EDS*, *TEM*, *XRD*.

Nicola Franceschini
Padova, ottobre 2015

Capitolo 1

Le terre rare: proprietà, utilizzi, contesto economico e geografico

Con i primi tre capitoli del presente elaborato si vuole fornire in sintesi una panoramica del contesto globale relativo alla produzione e al riciclo dei dispositivi magnetici permanenti contenenti terre rare (*Rare Earth Elements – REEs*). In questo primo capitolo, prettamente introduttivo, si indicano brevemente le principali proprietà chimico-fisiche e gli utilizzi principali dei *REEs* in ambito industriale, nonché inquadrare l'attuale situazione in termini economici e di metallurgia estrattiva relativa a questi particolari elementi.

1.1 – Generalità e cenni storici

Le terre rare sono un gruppo di elementi metallici chimicamente simili fra loro, che occupano per la maggior parte il sesto periodo della tavola periodica: i *lantanidi* (dal numero atomico dal 55 al 71, fatta eccezione per il promezio), più ittrio e scandio (entrambi appartenenti al gruppo IIIB) ⁽¹⁾. L'aspetto dei *REEs* allo stato elementare appare del tutto simile a quello dei materiali metallici; il colore può variare dal grigio scuro all'argento. Tipicamente sono materiali poco duri, malleabili, duttili e chimicamente piuttosto reattivi, in particolare quando non si trovano legati ad altre terre rare, oppure ad elevate temperature.

La grande somiglianza reciproca dei *REEs* dal punto di vista chimico, dovuta principalmente alla simile configurazione elettronica, è tale che spesso questi elementi si trovano legati assieme all'interno dei minerali presenti in natura. Per questo motivo la scoperta dei singoli *REEs* non fu immediata e contemporanea: ha coperto infatti un arco temporale di circa 160 anni (dal 1788 al 1941).

Durante tale periodo la comunità scientifica dovette misurarsi con il problema dell'estrazione e della separazione di ciascun elemento dalle altre terre rare allo scopo di poterli sfruttare per studi di laboratorio o processi di produzione industriali. In particolare, dalla fine del XIX secolo agli anni Quaranta del Novecento, furono scoperti e commercializzati numerosi composti intermedi contenenti *REEs* ottenuti a partire da polveri multi- o monoelemento. Nelle successive due decadi, grazie al rapido sviluppo della tecnologia metallurgica, vennero messe a punto innovative tecniche di separazione che consentirono di ottenere sufficienti quantitativi di composti metallici ad elevata purezza ed alto contenuto di terre rare. Spesso tali composti sono tuttora sfruttati nei processi di riduzione necessari all'ottenimento di particolari leghe o elementi puri. Attualmente infatti le terre rare sono estratte a partire da minerali che contengono miscele dei loro ossidi, oppure da composti intermedi sintetizzati a partire dagli ossidi stessi.

1.2 – Riserve naturali e principali giacimenti

A dispetto del nome, in natura le terre rare sono piuttosto diffuse all'interno della crosta terrestre (tabella 1.3); esse si possono trovare all'interno di minerali in concentrazioni che dipendono soprattutto dalla geografia del territorio, nonché dalle condizioni geologiche ed idrotermali ⁽²⁾. Le riserve naturali dei *REEs* sono generalmente suddivise in due distinte categorie:

- **primarie**, derivate da processi magmatici e costituenti la maggior fonte di estrazione su scala mondiale. Sfruttati fin dagli anni Sessanta del Novecento, i giacimenti primari consistono principalmente in minerali presenti all'interno di rocce ignee e carbonatiche, oppure pegmatiti. Le terre rare più leggere (*Light REEs - LREEs*, dal lantanio al gadolinio) si riscontrano spesso in rocce carbonatiche contenenti monazite, bastnasite, allanite e apatite. I giacimenti associati a rocce ignee sono invece considerati di qualità inferiore in quanto contengono basse percentuali (< 5%) di ossidi (qui indicati mediante la formula chimica generica REO), sebbene a differenza dei precedenti, siano ricchi di elementi pesanti (*Heavy REEs - HREEs*, da terbio a lutezio, compreso l'ittrio). I minerali tipici sono, anche in tal caso, monazite e bastnasite, seguiti da eudialite, gadolinite e loparite.

In Europa le riserve primarie sono localizzate principalmente nelle regioni nordiche: le coste baltiche, la penisola di Kola e alcune località svedesi, finlandesi e norvegesi sono attualmente ritenute le aree a maggior potenziale estrattivo;

- *secondarie*, le più antiche (sfruttate fino al 1950), consistenti prevalentemente in giacimenti alluvionali ricchi in monazite ed altri minerali pesanti (fergusonite, allanite, euxenite). La conformazione tipica dei sedimenti presenta strati successivi di sabbie e ghiaie separate per gravità durante i processi geologici di sedimentazione avvenuti in larga parte nell'era Terziaria e Quaternaria. In molti casi, infatti, la progressiva azione degli eventi atmosferici e l'erosione delle rocce sedimentarie ha provocato la frantumazione dei suddetti minerali, la dissoluzione di calcio e magnesio, nonché la precipitazione di ferro e alluminio. Pertanto le rocce inizialmente ricche in *HREEs*, hanno lentamente ceduto questi elementi all'interno dei minerali più pesanti (es. lateriti e bauxiti) nel corso del tempo, formando aggregati ad elevata concentrazione di REO (10÷25%). Alcuni giacimenti secondari constano infine di minerali argillosi (caoliniti, hallositi) ad alta concentrazione di *HREEs* ma bassa di REO, arricchiti per progressivo adsorbimento di ioni lantanidici.

I principali siti di estrazione secondari europei si trovano nella Francia occidentale e meridionale, in Galles, Belgio, Repubblica Ceca e nei depositi di bauxite fra la Grecia e i Balcani. Si stanno monitorando le potenzialità di alcune località in Germania, Danimarca e Polonia.

A fronte di una crescente domanda di terre rare su scala globale (nel 2011 si è stimato un tasso medio del 5% annuo) e allo scopo di individuare risorse sufficienti a diminuire le importazioni dai depositi cinesi, alcune iniziative a livello europeo mirano alla ricerca di nuovi giacimenti, soprattutto nelle aree baltiche e in Groenlandia del sud. In particolare per quest'ultima si prevede che in un prossimo futuro potrebbe sopperire a circa il 25% della domanda globale di *REEs* grazie alla massiccia presenza di giacimenti primari. In termini di metallurgia estrattiva, altre valide realtà mondiali sono presenti anche in alcuni depositi australiani e statunitensi, come ad esempio quelli di Mountain Pass e Mount Weld.

Come si approfondirà maggiormente nel corso dei prossimi capitoli, parallelamente (o in sostituzione) ai tentativi di sfruttamento del territorio, molti Paesi si stanno specializzando in processi di recupero selettivo e riutilizzo dei *REEs* a partire soprattutto da rottame derivato dagli attuali tre principali settori di mercato: magneti permanenti, batterie al nichel-metalloidrato (NiMH) e lampade al fosforo.

1.3 – Proprietà chimico-fisiche delle terre rare

1.3.1 – Configurazioni elettroniche

Nella tavola periodica, scandio (Sc) ittrio (Y) e lantanio (La) sono iniziatori di tre distinte serie di elementi di transizione. La loro configurazione elettronica di valenza è del tipo $ns^2(n-1)d^1$, rispettivamente con n pari a 4, 5, 6 e di norma non possiedono elettroni nell'orbitale f . I 14 elementi successivi al lantanio sono detti *lantanidi* in quanto presentano una configurazione ad esso simile. Tuttavia, dato che allo stato neutro il *gap* energetico fra gli orbitali $5d$ e $4f$ è assai esiguo, vi sono due possibili tipologie di configurazione per questi elementi: $6s^2 5d^1 4f^{(n-1)}$ oppure $6s^2 4f^n$. È comunque doveroso sottolineare che l'analisi spettrale dei lantanidi è altamente complessa, pertanto tutt'oggi non si conoscono con assoluta certezza le precise configurazioni elettroniche.

1.3.2 – Stati di ossidazione

I potenziali di ionizzazione delle terre rare sono piuttosto bassi, ragion per cui si presentano essenzialmente come elementi metallici elettropositivi che tendono a formare composti dal forte carattere ionico. È noto che ciascun *REE* è in grado di formare ioni trivalenti tuttavia, per alcuni elementi quali cerio (Ce), terbio (Tb), itterbio (Yb) ed europio (Eu), lo stato di ossidazione può mutare in +2 o +4, entrambi meno stabili di +3. Sembra che la ragione di tali comportamenti anomali sia correlata a particolari configurazioni elettroniche che possono presentare orbitali f parzialmente oppure completamente occupati da elettroni. Queste peculiarità sono ampiamente sfruttate soprattutto durante i processi di metallurgia estrattiva delle singole terre rare dal minerale. Infine elementi come scandio, ittrio, lantanio, gadolinio e lutezio ionizzano solamente con stato di ossidazione +3.

1.3.3 – Contrazione lantanidica

La maggior parte dei *REEs* sono lantanidi, elementi raggruppati all'interno di uno stesso periodo della tavola degli elementi. Per tali terre rare si denota una progressiva e costante diminuzione delle dimensioni atomiche (o ioniche) al crescere del numero atomico. Questo particolare fenomeno è pertanto denominato *contrazione lantanidica*, ed è dovuto alla parziale schermatura reciproca fra elettroni $4f$ all'interno di uno stesso suborbitale, a sua volta correlata alla diversa forma degli orbitali atomici. Il nucleo infatti non risulta completamente schermato

dagli elettroni di valenza più esterni, di conseguenza all'aumentare del numero atomico essi risentono di una carica nucleare effettiva sempre maggiore. L'attrazione esercitata dal nucleo provoca quindi la contrazione del guscio $4f$, e la conseguente riduzione del raggio atomico. In figura 1.1 è riportata la variazione del raggio ionico dei cationi, in quanto la chimica delle terre rare è essenzialmente dominata dalle rispettive specie ioniche, per la maggior parte RE^{3+} :

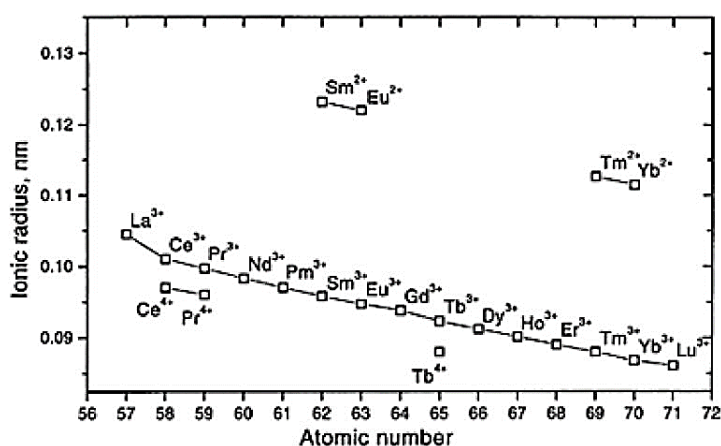
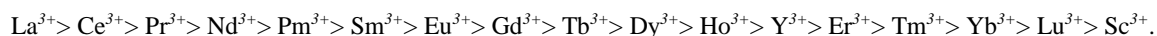


Figura 1.1 – Contrazione lantanidica (¹).

Seppure possieda una configurazione elettronica simile a quella dei lantanidi, lo scandio presenta un raggio ionico significativamente più piccolo di tutti gli altri cationi di *REEs*; per tale motivo non è in realtà considerato un *REE* a tutti gli effetti ed il suo comportamento chimico talvolta differisce da quello presentato dai lantanidi.

1.3.4 - Basicità

Il carattere basico delle terre rare è strettamente correlato alla contrazione lantanidica, e quindi anche alle dimensioni ioniche. La basicità è un parametro fondamentale per i processi chimico-fisici di separazione reciproca e di estrazione selettiva dei *REEs*, in quanto determina la tendenza alla quale i cationi metallici possono idrolizzare in soluzione acquosa, nonché la solubilità dei rispettivi ossidi e sali. Di seguito è riportata la successione delle terre rare in ordine decrescente di basicità:



In principio, nelle tecniche di separazione tradizionali si sfruttavano tali differenze di basicità per provocare fenomeni di cristallizzazione e precipitazione selettiva dei *REEs*. Successivamente furono messe a punto tecniche di scambio ionico, di estrazione con solvente ed ossido-riduttive; queste ultime in particolare consentono la separazione finale di uno specifico elemento raro dalle impurità in dipendenza delle differenze di basicità fra i suoi diversi stati di ossidazione. Tuttavia è necessario puntualizzare che, sebbene vi siano enormi differenze dimensionali fra i raggi atomici dei primi e degli ultimi elementi della serie lantanidica (le quali si traducono in divari altrettanto grandi in termini di carattere basico), tali *gaps* sono estremamente ridotti fra *REEs* adiacenti. Ciò significa che generalmente i processi di separazione fra coppie o serie di terre rare immediatamente precedenti o successive nella tavola periodica sono più complicati, dato che non è possibile riscontrare una sostanziale differenza di basicità.

1.3.5 – Punto di fusione

La conoscenza del punto di fusione dei *REEs* è fondamentale nella scelta del miglior processo di riduzione, estrazione o recupero. A causa dell'ibridizzazione degli orbitali *4f* e *5d* (*6s*) la temperatura di fusione (T_f) delle terre rare cresce all'aumentare del numero atomico. Osservando la tavola periodica, fra lantanio ($T_f = 918$ °C) e lutezio si riscontra un divario di circa 750 °C, fenomeno piuttosto insolito data la sostanziale similarità chimica dei *REEs*. Solitamente, per gli elementi a più basso punto di fusione si adottano processi di riduzione dai cloruri corrispondenti, mentre per gli elementi a T_f superiore si preferisce operare la riduzione dei fluoruri.

1.3.6 – Struttura cristallina

La maggior parte delle terre rare tende a cristallizzare in forma cubica a corpo centrato (CCC), cubica a facce centrate (CFC) oppure esagonale compatta (EC), e presenta una o più trasformazioni allotropiche al variare della temperatura. Dalla struttura cristallina dipende fortemente anche la mobilità delle eventuali impurità interstiziali, le quali possono migrare più facilmente attraverso il reticolo se esso è costituito da celle elementari CCC (come ad esempio avviene per l'eurobio già a temperatura ambiente), oppure per olmio, erbio, tulio, lutezio se si applica una pressione di 1 GPa dopo riscaldamento a temperature prossime ai rispettivi punti di fusione.

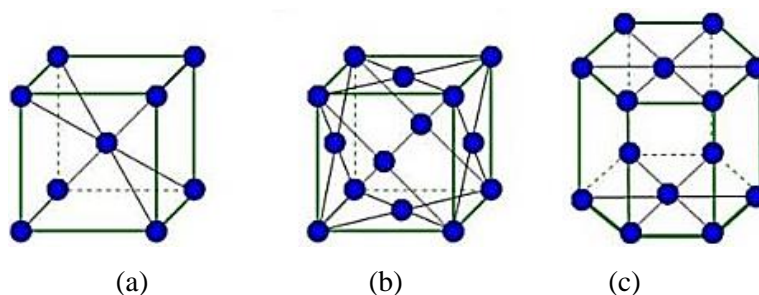


Figura 1.2 – Celle elementari: cubica a corpo centrato (CCC) (a); cubica a facce centrate (CFC) (b); esagonale compatta (EC) (c).

1.3.7 – Proprietà elettriche

I *REEs* sono tipicamente deboli conduttori elettrici, e la loro resistività varia a seconda della direzione cristallografica considerata, inducendo anisotropia. Ad esempio, per gli elementi che presentano struttura cristallina costituita da celle elementari EC, la resistività misurata lungo l'asse cristallografico *c* parallelo all'altezza differisce da quella calcolata lungo le direzioni basali definite dagli assi *a* e *b*. Solamente il lantanio, avente struttura cristallina CFC per un elevato intervallo termico, è uno fra i migliori superconduttori a pressione atmosferica.

1.3.8 – Proprietà magnetiche

Il comportamento magnetico delle terre rare dipende in larga parte dall'incompletezza elettronica del sottoguscio *4f*. Fatta eccezione per scandio, ittrio, lantanio, itterbio e lutezio, i *REEs* allo stato elementare presentano un forte paramagnetismo. A raffreddamento tuttavia alcuni elementi possono diventare antiferromagnetici, o addirittura ferromagnetici se la diminuzione di temperatura è ancor più spinta. Anche per le proprietà magnetiche si denota una forte anisotropia lungo le principali direzioni cristallografiche, come spiegato più nel dettaglio in Appendice in relazione alle caratteristiche dei dispositivi magnetici permanenti contenenti *REEs* (§ A.4).

1.3.9 – Proprietà meccaniche

I valori di resistenza a rottura e dei moduli di elasticità lineare dei *REEs*, ampiamente riportati in letteratura, sono fortemente dipendenti dalla presenza di impurità. In generale le prestazioni in campo elastico sono simili a quelle presentate da elementi come alluminio, zinco, cadmio, piombo, e migliorano al diminuire della concentrazione di impurezze. Anche all'aumentare del numero atomico si osserva generalmente un incremento delle proprietà elastiche, nonché della durezza. Il massimo modulo di Young fra tutti gli elementi rari è proprio del tulio; inoltre per gli *HREEs* la resistenza meccanica a trazione si attesta progressivamente a valori simili a quelli del titanio, mentre per le terre rare più leggere essa è prossima a quella dell'alluminio.

1.3.10 – Reattività con aria e ossigeno

A temperatura ambiente, la reattività delle terre rare nei confronti dell'aria è assai variabile da elemento ad elemento. Alcuni *REEs* si possono corrodere molto rapidamente, mentre altri possono rimanere lucidi e brillanti anche per molti anni prima di essere attaccati dagli agenti atmosferici. Ad esempio, l'eurobio può essere completamente convertito in ossido nel giro di poche settimane in condizioni igrometriche spinte. In un lasso di tempo simile, si può osservare corrosione di superficie anche sulla superficie di blocchi di neodimio e lantanio. Gli ossidi $(RE)_2O_3$ delle terre rare più leggere (da lantanio a neodimio), infatti, reagiscono rapidamente con l'aria ambiente per formare ossidrossidi, i quali a loro volta si staccano dal substrato metallico esponendolo ad ulteriore ossidazione. Se la terra rara è sufficientemente pura, la corrosione inizia lentamente, tuttavia la velocità di reazione può aumentare considerevolmente in presenza di impurità (F, Ca, Mg, C, Fe, Zn, Ga, Ge); questi elementi possono infatti ossidarsi facilmente, catalizzando anche la formazione degli ossidi $(RE)_2O_3$. Tale forte reattività delle terre rare nei confronti dell'ossigeno è dovuta ad un *gap* di energia libera di formazione ΔG estremamente negativo, tanto che gli ossidi dei *REEs* sono fra i più stabili a temperatura ambiente. Di conseguenza le terre rare tendono a ridurre gli ossidi tipici dei più comuni refrattari (zirconia, allumina, magnesia), formando soluzioni solide di maggior stabilità a seguito dell'estrazione di ossigeno.

1.3.11 – Reattività con idrogeno

I *REEs* reagiscono anche con idrogeno formando idruri a temperature comprese fra i 400 e i 600 °C, con formazione di idruri. Se l'idrurazione del metallo è spinta e perdura fino alla formazione di composti del tipo (RE)H₂, il materiale diventa particolarmente fragile; altrimenti, l'idruro continua ad assomigliare ad un metallo avente una spiccata conducibilità elettrica, talvolta migliore di quella dell'elemento puro corrispondente.

La fragilità degli idruri di *REEs*, combinata con la relativa facilità di estrazione dell'idrogeno mediante degasaggio, ha favorito l'avvento di innovative ed efficaci tecnologie di polverizzazione delle terre rare, come la ben nota *hydrogen decrepitation* (§ 3.2.1.1). Tuttavia, per eliminare le ultime tracce di idrogeno è necessario elevare la temperatura, il che può comportare il rischio di una parziale e non desiderata sinterizzazione delle particelle solide ottenute.

1.3.12 – Reattività con acidi e basi

Tutte le terre rare sono in grado di sciogliersi rapidamente in presenza di acidi minerali diluiti (HCl, HNO₃, H₂SO₄), con susseguente liberazione di idrogeno gassoso. In determinati intervalli, la velocità di dissoluzione dell'elemento risulta proporzionale alla concentrazione di acido. I *REEs* generalmente non si prestano all'attacco prolungato con acido fluoridrico, in quanto si formano composti fluorurati che ricoprono il materiale proteggendolo da ulteriore aggressione. A parità di concentrazione, gli acidi organici reagiscono con le terre rare a velocità inferiori rispetto a quelle ottenibili mediante acidi minerali.

Per rendere più completo il quadro generale sulle proprietà delle terre rare, nelle tabelle 1.1 e 1.2 illustrate nelle pagine seguenti si riportano i riferimenti numerici per quelle di maggior interesse (in verde sono indicati gli *LREEs*, in blu gli *HREEs*):

Tabella 1.1 – Principali proprietà delle terre rare (da scandio a praseodimio) (1).

Elemento	Scandio	Ittrio	Lantanio	Cerio	Praseodimio
Simbolo chimico	Sc	Y	La	Ce	Pr
Configurazione elettronica	$[Ar]3d^14s^2$	$[Kr]4d^15s^2$	$[Xe]5d^0s^2$	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^6s^2$
Numero atomico	21	39	57	58	59
Peso atomico (u)	44.956	88.906	138.905	140.115	140.908
Struttura cristallina	EC (T<1337 °C) BCC (T>1337 °C)	EC (T < 1478 °C) BCC (T > 1478 °C)	EC (T < 1478 °C) CFC (310 - 865 °C) CCC (T > 865 °C)	CFC (T < -148 °C) EC (-148 - 139 °C) CFC (139 - 726 °C) CCC (T > 726 °C)	EC (T < 795 °C) CCC (T > 795 °C)
Densità (g/cm ³)	2.989	4.469	6.146	8.16	6.773
Punto di fusione (°C)	1541	1522	918	798	931
Punto di ebollizione (°C)	2831	3338	3457	3426	3512
Coefficiente di dilatazione termica (°C ⁻¹)	10.2×10 ⁻⁶	10.6×10 ⁻⁶	12.1×10 ⁻⁶	6.3×10 ⁻⁶	6.7×10 ⁻⁶
Capacità termica (J/mol*K, 298 K)	25.5	26.5	27.1	26.9	27.4
Conducibilità termica (W/cm*K)	0.158	0.172	0.134	0.113	0.125
Resistività elettrica (μΩ*cm)	56.2	59.6	61.5	74.4	70.0
Momento magnetico (valore teorico per ione 3+, magnetoni di Bohr)	0	0	0	2.5	3.6
Punto di Curie (°C)	–	–	–	–	–
UTS (Mpa)	225	129	130	117	147
Modulo di Young (Gpa)	74.4	63.5	36.6	33.6	37.3
Temperatura di ricristallizzazione (°C)	550	550	300	325	400
Durezza Vickers (10 Kg di carico, Kg/mm ²)	85	38	37	24	37

Tabella 1.2 – Principali proprietà delle terre rare (da neodimio a lutezio) ⁽¹⁾.

Elemento	Neodimio	Promezio	Samario	Europio	Gadolinio	Terbio	Disprozio	Olmio	Erbio	Tulio	Itterbio	Lutezio
Simbolo chimico	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Configurazione elettronica	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]5f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$
Numero atomico	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Peso atomico	144.24	145	150.36	151.965	157.25	158.92534	162.50	164.930	167.26	168.934	173.04	174.967
Struttura cristallina	EC (< 863 °C) CCC (> 863 °C)	EC (< 863 °C) CCC (> 890 °C)	ROMB (< 734 °C) EC (734 - 922 °C) CCC (> 922 °C)	BCC	EC (< 1235 °C) CCC (> 1235 °C)	EC (< 1289 °C) CCC (> 1289 °C)	EC (< 1381 °C) CCC (> 1381 °C)	EC	EC	EC	EC (< 795 °C) CCC (> 795 °C)	EC
Densità (g/cm ³)	7.008	7.264	7.520	5.244	7.901	8.230	8.551	8.795	9.066	9.321	6.966	9.841
Punto di fusione (°C)	1021	1042	1074	1822	1313	1356	1412	1474	1529	1545	1819	1663
Punto di ebollizione (°C)	3068	–	1791	1597	3266	3223	2562	2695	2863	1947	1194	3395
Coefficiente di dilatazione termica (°C ⁻¹)	9.6×10^{-6}	11×10^{-6}	12.7×10^{-6}	35.0×10^{-6}	9.4×10^{-6} (a 100 °C)	9.4×10^{-6}	9.9×10^{-6}	11.2×10^{-6}	12.2×10^{-6}	13.3×10^{-6}	26.3×10^{-6}	9.9×10^{-6}
Capacità termica (298 K)	27.4	27.3	29.5	27.7	37.1	28.9	27.7	27.2	28.1	27.0	26.7	26.8
Conducibilità termica (W/cm*K)	0.165	0.15	0.133	0.139	0.105	0.111	0.107	0.162	0.145	0.169	0.385	0.164
Resistività elettrica (μΩ*cm)	64.3	75.0	94.0	90.0	131.0	115.0	92.6	81.4	86.0	67.6	25.0	58.2
Momento magnetico (valore teorico per ione 3+, magnetoni di Bohr)	3.6	–	1.5	3.5	7.95	9.7	10.6	10.6	9.6	7.6	4.5	0
Punto di Curie (°C)	–	–	–	–	17	– 53	– 185	– 254	– 253	– 241	–	–
UTS (Mpa)	164	–	156	–	118	–	139	–	136	–	58	–
Modulo di Young (Gpa)	41.4	46	49.7	18.2	54.8	55.7	61.4	64.8	69.9	74.0	23.9	68.6
Temperatura di ricristallizzazione (°C)	400	400	440	300	500	500	550	520	520	600	300	600
Durezza Vickers (10 Kg di carico, Kg/mm ²)	35	–	45	17	57	46	42	42	44	48	21	77

1.4 – Principali utilizzi ed applicazioni tecnologiche delle terre rare

Le prime applicazioni delle terre rare risalgono al 1891, quando lo scienziato austriaco Carl *Aurer von Welsbach* riuscì ad ottenere luce bianca mediante lampade a gas, progettando un emettitore costituito da toria (99%) e ceria (1%). È noto infatti che un solido ad elevata area superficiale, riscaldato da una fiamma ad elevate temperature, risplenda emettendo luce talvolta molto luminosa. I materiali impiegati da *Aurer*, più economici rispetto ad altri (ad esempio zirconia drogata con lantana), sono anche più efficienti poiché producono una luce più intensa e calda rispetto a quella generata per effetto della corrente elettrica. Dal 1891 al 1935 le vendite di lampade ad incandescenza di questo tipo subirono un notevole incremento su scala mondiale: si stima che durante quel periodo furono toccati addirittura i cinque miliardi di pezzi, anche grazie all'avvento di un processo di produzione semplice e rapido: una calza di cotone veniva infatti impregnata con una soluzione salina contenente cerio e torio; la successiva combustione forniva gli ossidi di *REEs* disponibili per il dispositivo emettitore di luce.

Aurer progettò anche un innovativo sistema di ignizione della lampada grazie alla scoperta di una particolare lega metallica piroforica, composta per il 30% da ferro e per il 70% da una lega mista La-Ce-Nd-Pr prodotta per elettrolisi di sali fusi (detta *flintstone*). Le terre rare presenti in tale lega possiedono concentrazioni simili a quelle riscontrabili mediamente nella monazite, tipico minerale da cui si estraggono diversi tipi di *REEs*. Ancora oggi l'illuminazione fornita da tali lampade è impiegata in villaggi e aree urbane isolate sprovviste di corrente elettrica, nonché nella segnaletica ferroviaria.

Nel 1910 *Beck* individuò nelle terre rare un'importante risorsa per il miglioramento delle prestazioni delle lampade ad arco elettrico, all'epoca frequentemente utilizzate per proiettori cinematografici e fari. I fluoruri di *REEs* venivano infatti impiegati assieme al carbonio in qualità di materiale per gli elettrodi, incrementando la brillantezza della luce prodotta.

A partire da tali scoperte nel campo dell'illuminazione, durante i decenni successivi del Novecento le terre rare vennero sfruttate in numerose altre applicazioni, specialmente nel settore metallurgico per la produzione di materiali magnetici innovativi. Esse contribuiscono infatti ad aumentare la resistenza alla smagnetizzazione in condizioni di operatività ad elevate temperature ⁽³⁾. Molti elementi rari sono inoltre presenti in solidi ceramici, nel campo dell'elettronica, in qualità di materia prima nella sintesi di composti chimici ad elevata purezza, nei processi di produzione di dispositivi catalizzatori a basso impatto ambientale e nelle polveri per la lucidatura.

Di seguito si espongono in breve gli utilizzi più comuni per ciascuna delle principali terre rare:

1.4.1 – Lantanio (La)

Il lantanio viene sfruttato nella sintesi dei carburanti a bassa concentrazione di ottano a partire dal greggio. Composti metallici contenenti lantanio sono presenti all'interno di batterie ad idrogeno, nonché di lampade al fosforo sotto forma di alluminati fosforici non stechiometrici ($\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,45}\text{Tb}_{0,15}\text{PO}_4$). Gli zirconati di lantanio svolgono importanti funzioni catalitiche e presentano una buona conducibilità elettrica, tale da poterli impiegare all'interno dei componenti dei circuiti elettronici. Il fluoruro di ittrio-lantanio (YLF) è presente nei componenti cristallini degli apparecchi *laser*.

1.4.2 – Cerio (Ce)

Questo elemento è considerato come il più efficiente agente pulitore per vetri ottici ad elevata precisione. La tendenza del cerio a catturare ioni Fe^{2+} provoca anche la decolorazione del vetro. In ambito medico ed aerospaziale i vetri al cerio sono particolarmente apprezzati per la grande stabilità ai raggi ultravioletti. In qualità di additivo, contribuisce alla prevenzione del degrado di materiali polimerici esposti alle radiazioni solari.

Il cerio è presente anche all'interno di una vasta gamma di materiali ceramici, inclusi alcuni composti utilizzati in dentistica e prodotti a base di zirconia, come elemento stabilizzatore. Nel campo della tecnologia dei materiali metallici, il cerio viene utilizzato per la rimozione di ossigeno e zolfo grazie alla formazione di ossisolfuri.

1.4.3 – Samario (Sm)

Principalmente sfruttato per la produzione di magneti permanenti (§ 2.1.1, 2.1.2), il samario possiede buone caratteristiche dielettriche e una debole banda di assorbimento spettrale. È presente anche all'interno degli apparati di filtrazione degli apparecchi laser a stato solido Nd-YAG, allo scopo di catturare le radiazioni vaganti incrementando l'efficienza. Sono infine diffusi in tecnologia titanati di samario che possono essere aggiunti in rivestimenti adatti ad una grande varietà di substrati metallici o ceramici, migliorandone le proprietà dielettriche.

1.4.4 – Gadolinio (Gd)

Il gadolinio possiede un elevato momento magnetico, proprietà determinante per l'utilizzo all'interno di lampade al fosforo, nelle cassette degli apparecchi a raggi X, nel settore della medicina come agente di contrasto iniettabile durante le operazioni di risonanza magnetica. Il magnetismo del gadolinio infatti provoca una riduzione dei tempi di rilassamento, aumentando l'intensità del segnale.

1.4.5 – Erblio (Er)

Questo elemento trova applicazioni nella colorazione dei vetri decorativi e nel settore dell'occhialeria; i composti salini in cui è presente lo ione Er^{3+} presentano infatti un colore rosato.

L'erbio è inoltre sfruttato nelle fibre ottiche in qualità di amplificatore dei segnali e nei laser destinati ad utilizzi medici e dentistici. In particolare i laser Er-YAG, sperimentati in chirurgia, consentono di suturare le ferite da taglio trasferendo energia senza provocare eccessivi riscaldamenti localizzati dei tessuti corporei.

1.4.6 – Itterbio (Yb)

Impiegato in numerose applicazioni nel campo delle fibre ottiche come amplificatore di segnale, l'itterbio presenta una singola banda dominante di assorbimento nello spettro infrarosso (985 nm), sfruttata per la conversione dell'energia radiante in elettricità; questa proprietà si rivela determinante all'interno dei dispositivi dotati di fotocellule. Inoltre per tale elemento si riscontra un progressivo aumento della resistenza elettrica sotto crescente sollecitazione, il che rende l'itterbio un materiale adatto anche per sensori sismici. Quando si trova legato a substrati di nichel, ferro, o di leghe metalliche di transizione, un rivestimento protettivo contenente itterbio conferisce una notevole resistenza alle elevate temperature.

1.4.7 – Ittrio (Y)

Questa terra rara presenta un'elevata affinità chimica nei confronti dell'ossigeno, proprietà chiave per una numerosa serie di differenti applicazioni. Ad esempio, in campo metallurgico l'ittrio è presente all'interno dei materiali ceramici refrattari dei crogioli. La zirconia stabilizzata con ittria (YSZ) è particolarmente resistente alle elevatissime temperature ed è

frequentemente sfruttata nelle tecnologie *plasma-spray* in qualità di rivestimento per pannellature e componenti aerospaziali. La presenza di ossido di ittrio (Y_2O_3) può inoltre incrementare la resistenza meccanica di molti materiali e leghe metalliche.

1.4.8 – Neodimio e disprosio (Nd, Dy)

Sia per il neodimio che per il disprosio, l'applicazione più importante consiste nella produzione di dispositivi magnetici permanenti ad elevate prestazioni, in qualità di elementi alliganti specialmente assieme a ferro e boro. Di conseguenza sono frequentemente utilizzati in motori per turbine e veicoli elettrici, dispositivi elettromagnetici di minori dimensioni come telefoni cellulari, *hard-disk drives* per PC, lettori multimediali (CD e videocassette), elettrodomestici (lavatrici, forni a microonde); sistemi audio *Hi-Fi*. Questi elementi, e in maggior misura il neodimio, sono centrali ai fini della presente trattazione: nei prossimi capitoli si descriveranno in sintesi le principali proprietà della lega neodimio-ferro-boro (NdFeB), focalizzando successivamente l'attenzione sui processi di produzione e riciclo dei magneti permanenti.

Secondariamente, neodimio e disprosio sono presenti anche all'interno di apparecchi *laser* (Nd-YAG) e di vetri in qualità di coloranti (conferiscono infatti tonalità violacee). Sono anche utilizzati in speciali rivestimenti ceramici dielettrici a base di titanati e ossititanati di bario.

Attualmente il 76% della produzione complessiva del neodimio è correlata alla produzione di magneti permanenti; il rimanente è destinato ad altri utilizzi (12% per batterie, 3% per la fabbricazione di materiali ceramici, 2% per vetri, 1% per dispositivi catalitici e il restante per applicazioni di minor rilevanza industriale). *Habib* e *Wenzel* stimano che la quantità di neodimio e disprosio prodotta entro il 2050 possa variare rispettivamente dai 66 ai 100 Gg e dai 6 ai 9.7 Gg⁽⁴⁾.

Il neodimio presenta una larga banda di assorbimento centrata a 580 nm, lunghezza d'onda prossima al limite di sensibilità dell'occhio umano; per tale motivo questo elemento è frequentemente impiegato anche nei dispositivi di protezione per svariate operazioni di saldatura. Nel settore dell'elettronica di consumo, il neodimio è in grado di favorire la regolazione del contrasto fra rossi e verdi negli schermi CRT.

1.5 – Recenti sviluppi e panorama politico - economico globale: il problema del bilanciamento

Specialmente durante gli ultimi trent'anni, le attività di ricerca hanno raggiunto ottimi risultati nel campo dell'automazione e dell'elettronica di consumo anche grazie ad un rapido progresso nella conoscenza delle proprietà magnetiche, elettriche e chimico-fisiche delle terre rare; sono considerate elementi tuttora insostituibili all'interno di *personal computers*, turbine eoliche e veicoli ibridi che sfruttano l'energia elettrica per la locomozione (⁵).

L'evoluzione scientifica ha fornito quasi di pari passo una grande spinta all'innovazione tecnologica in questo campo, la quale necessita di risorse e materie prime in quantità sempre più elevate. Tale aspetto sta assumendo grande rilevanza in termini di *green economy* e sta coinvolgendo l'intero settore di produzione e riciclo dei *REEs* a livello mondiale. In epoca di globalizzazione, la crescente domanda generata dai mercati internazionali (per il 2012 si è stimato un tasso annuo di crescita pari al 5%) è fortemente sbilanciata rispetto all'effettiva disponibilità delle terre rare nei giacimenti minerari. Questa evidenza viene spesso evocata dagli esperti mediante l'espressione “questione del bilanciamento” (*balance problem*) (⁶).

Nel 2011 il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti d'America (*US DOE*) ha stilato un rapporto in cui si dichiara la criticità di vari materiali per applicazioni tecnologiche ad energia pulita, classificandoli in base agli scopi individuali e soprattutto alla probabilità di incorrere in problematiche di fornitura a piccolo (0-5 anni), medio (5-15 anni) o lungo termine (più di 15 anni). I materiali che mostrano un elevato indice di rischio calcolato per piccolo e medio termine sono considerati critici, mentre quelli per i quali si stima un medio e basso rischio anche a lungo termine sono classificati come “tendenzialmente critici” oppure “non critici” (tabella 1.3):

Tabella 1.3 – Criticità, abbondanza e principali utilizzi dei REEs (³).

Atomic no.	Name	Type	Selected applications	Crustal abundance (ppm)	Criticality to clean energy: short-term	Criticality to clean energy: medium-term
21	Scandium	N/A	metal alloys for aerospace industry	14	N/A	N/A
39	Yttrium	Heavy	Phosphors for fluorescent lighting and liquid crystal displays (LCDs)	21	Critical	Critical
57	Lanthanum	Light	Battery alloys, phosphors, fluid catalytic cracking catalyst for oil refineries, lasers	31	Near critical	Not critical
58	Cerium	Light	Nickel metal hydride (NiMH) batteries for hybrid/electric vehicles, phosphor powders	63	Near critical	Not critical
59	Praseodymium	Light	Permanent magnets, NiMH batteries, airport signal lenses, photographic filters	7.1	Not critical	Not critical
60	Neodymium	Light	Permanent magnets, glass and ceramic colorant, astronomical instruments, lasers	27	Critical	Critical
61	Promethium	Light	N/A	N/A	N/A	N/A
62	Samarium	Light	Permanent magnets, reactor control rods	4.7	Not critical	Not critical
63	Europium	Light	Fluorescent lighting and LCDs	1.0	Critical	Critical
64	Gadolinium	Light	Nuclear fuel bundles, medical imaging, electronics	4	N/A	N/A
65	Terbium	Heavy	Lighting and display phosphors, permanent magnets	0.7	Critical	Critical
66	Dysprosium	Heavy	Permanent magnets, lasers, lighting	3.9	Critical	Critical
67	Holmium	Heavy	Magnets	0.83	N/A	N/A
68	Erbium	Heavy	Lasers, glass colorant	2.3	N/A	N/A
69	Thulium	Heavy	Magnets	0.3	N/A	N/A
70	Ytterbium	Heavy	Solar panels, fiber optics, lasers, stainless steel alloys, nuclear medicine	2	N/A	N/A
71	Lutetium	Heavy	X-ray phosphors	0.31	N/A	N/A

Dall'osservazione dei dati esposti si evince che vi sono cinque terre rare considerate particolarmente critiche nell'arco complessivo dei futuri 15 anni, e che pertanto sono oggetto di crescente attenzione a livello mondiale: ittrio, europio, terbio, disprosio e neodimio. In particolare gli ultimi due elementi citati sono frequentemente utilizzati in qualità di alliganti all'interno dei magneti permanenti di veicoli, macchine elettriche, generatori eolici, ecc. Recenti stime sulla mappatura delle riserve minerarie e sulla quantificazione delle risorse su scala mondiale evidenziano come nel biennio 2011-2012 la Cina abbia detenuto quasi il 90% della produzione dei REEs, come mostrato in figura 1.3:

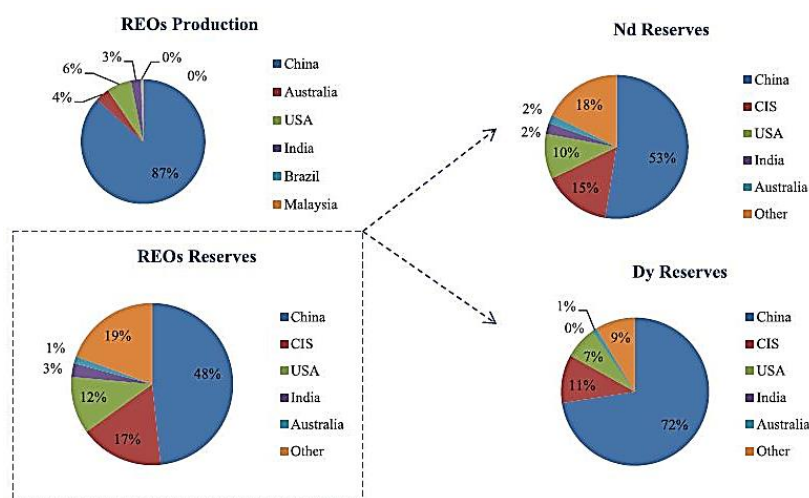


Figura 1.3 – Stato della produzione e delle riserve di terre rare nel biennio 2011-2012 (⁴).

Una situazione simile si riflette, seppure in minor parte, anche sulla localizzazione delle riserve principali dei due elementi più critici (neodimio e disprosio), sempre a vantaggio del territorio cinese.

Ad una situazione di bilanciamento ideale (ovvero tale per cui domanda e approvvigionamento sono in pareggio) corrisponde un prezzo di vendita minimo per ciascun elemento raro, dato che i costi di produzione vengono equamente condivisi per tutti i REEs estratti da una singola riserva. Tuttavia in molti casi accade che per specifiche applicazioni vengano richiesti con elevata frequenza elementi la cui abbondanza nel minerale è piuttosto scarsa (ad esempio il disprosio), a scapito di altri decisamente più abbondanti (come l'ittrio). Ciò comporta di fatto una deviazione dall'equilibrio economico, fortemente dipendente dalle esigenze dei mercati di settore. A prima vista l'incremento della produzione globale di tutte le terre rare al fine di

separare e stoccare i *REEs* meno necessari, con contemporaneo soddisfacimento della domanda per quelli più richiesti, potrebbe rivelarsi come la soluzione migliore. Tuttavia le risorse finanziarie che si dovrebbero stanziare per i processi di separazione, miscelazione e stoccaggio determinerebbero un'inevitabile aumento del prezzo di vendita dei *REEs*. Attualmente il mercato mondiale delle terre rare (che di fatto condiziona i margini di operatività dei produttori) è guidato preferenzialmente dalla domanda legata agli elementi più abbondanti in natura (cerio, lantanio) dal momento che suscitano meno problematiche di stoccaggio fra i *REEs* la cui disponibilità è in eccesso.

Il problema del bilanciamento sta tuttora destando forti preoccupazioni in ambito internazionale: come si è accennato sopra, nel 2012 circa il 90% del minerale estratto contenente *REEs* proviene dalla Cina, paese in cui vi è la maggior concentrazione di giacimenti e che sta vivendo un crescente progresso nel campo delle tecnologie di produzione (⁷). Vi è da aggiungere tuttavia che dal 2005 le esportazioni cinesi di terre rare verso il resto del mondo hanno subito un progressivo calo, al fine di favorire il soddisfacimento della domanda interna, mentre è stata aumentata sia la produzione che l'esportazione di prodotti *high-tech* ad alto valore aggiunto (magneti permanenti, motori, batterie). A seguito dell'introduzione delle quote di esportazione da parte del governo cinese, dal 2001 al 2011 il prezzo al kilogrammo del neodimio è salito da 10 \$/kg fino a 350 \$/kg.

Alla luce di questi dati evidentemente allarmanti e di fronte ad un panorama mondiale fortemente sbilanciato a favore del principale Paese produttore di *REEs*, diversi Stati mondiali intravedono un elevato rischio legato ad aspetti sia economici che di approvvigionamento delle materie prime. Le maggiori compagnie minerarie di settore si stanno attivando nella ricerca di nuovi siti di estrazione, oppure nella riapertura di alcuni antichi giacimenti considerati ancora produttivi in base a stime aggiornate.

Di fatto, il problema del bilanciamento pone in essere una sfida scientifico-tecnologica che può essere affrontata secondo tre differenti approcci:

- 1) individuare nuove applicazioni per i *REEs* disponibili in eccesso e/o valutare possibili sostituzioni di quelli più richiesti e a limitata disponibilità con i primi citati;
- 2) considerare, laddove sia possibile ricavare un margine di profitto, anche la riduzione di minerali meno pregiati e a più basso contenuto di *REEs*, o che presentino composizioni differenti rispetto a quelli più comunemente estratti (ad esempio loparite ed eudialite);

- 3) stimolare gli operatori di settore sull'importanza e il ruolo chiave del recupero e riciclo delle terre rare.

Vi sono per lo più nazioni che non dispongono di sufficienti risorse economico-finanziarie o di mezzi tecnologici adeguati per lo sfruttamento del territorio al fine di estrarre elementi rari. Nel corso degli ultimi decenni si è di conseguenza registrata una progressiva tendenza ad un cambiamento radicale di prospettiva, che non pone più al centro la produzione dei *REEs*, bensì il loro recupero e riutilizzo a partire soprattutto dalla raccolta di rottame derivato da scarti di fabbricazione e da prodotti in fin di vita utile.

Capitolo 2

Microstruttura e tecnologie di produzione dei magneti permanenti NdFeB

Questo capitolo è dedicato alla descrizione della microstruttura, delle principali proprietà e delle tecnologie di produzione dei moderni magneti permanenti in lega NdFeB. Attualmente questo materiale magnetico è il più prestazionale disponibile sul mercato a costi contenuti, ed è centrale ai fini della trattazione dell'attività di tesi svolta in seno ai laboratori del *DII-UNIPD*, illustrata a partire dal capitolo 4.

Per un ulteriore approfondimento sulla definizione delle principali proprietà dei ferromagneti si faccia riferimento all'Appendice.

2.1 – Principali tipologie di magneti permanenti

Nel capitolo 1 si è visto che molti *REEs* possono presentare uno spiccato comportamento ferromagnetico in determinate condizioni termiche, con punti di Curie nella maggior parte dei casi inferiori alla temperatura ambiente. Tuttavia l'alligazione con ferro e alcuni metalli di transizione come cobalto e nichel porta alla formazione di composti intermetallici che presentano una T_c ben maggiore di T_{amb} e che conservano la notevole anisotropia cristallina uniassiale tipica degli elementi rari (⁸). Quest'ultima è essenzialmente correlata all'interazione di scambio a livello del guscio *4f* e in larga parte si estende su scala atomica, più che reticolare. Per tale motivo in letteratura si preferisce citare l'espressione “anisotropia a ione singolo” (*single-ion anisotropy*) per i composti intermetallici ferromagnetici contenenti *REEs*.

Il crescente interesse per magneti permanenti di questo tipo ebbe origine precisamente nel 1966, quando i ricercatori K.J. Strnat e G. Hoffer dell'U.S. Air Force Materials Laboratory calcolarono per il composto YCo_5 una costante di anisotropia K pari a $5.5 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$, di gran lunga superiore rispetto a quella presentata da tutti gli altri materiali ferromagnetici all'epoca conosciuti. A partire da tale sensazionale scoperta, nel corso dei decenni successivi l'indagine scientifico-tecnologica ha valutato gli effetti dell'alligazione fra le terre rare e gli elementi di transizione, soprattutto in termini di anisotropia cristallina e punto di Curie. Dall'analisi dei diversi composti ottenuti, gli scienziati si accorsero ben presto che per ottenere un magnete permanente con eccellenti proprietà non è solamente necessaria una forte anisotropia uniassiale, ma anche che quest'ultima si espliciti lungo un particolare asse di facile magnetizzazione, piuttosto che si estenda lungo specifici piani cristallini (§ A.4). Il progresso tecnologico e la richiesta crescente su scala globale hanno orientato la ricerca verso dispositivi sempre più leggeri, meccanicamente resistenti e protetti dalla corrosione mediante opportune tecniche di rivestimento di *layers* metallici, soprattutto in nichel e rame.

Secondo la più recente e comune accezione, i magneti permanenti sono suddivisibili in tre categorie principali in base alla composizione:

- **al samario** (prima generazione, costituiti dal composto SmCo_5);
- **al samario** (seconda generazione, aventi formula generalizzata $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$);
- **al neodimio** (formati dalla lega $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, più comunemente abbreviata con la sigla NdFeB).

2.1.1 – Magneti al samario (SmCo_5)

I primi magneti al samario commercializzati su larga scala sono costituiti da un composto a struttura cristallina di tipo esagonale, avente formula SmCo_5 . La costante di anisotropia uniassiale è elevatissima ($K = 7.7 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$) così come il prodotto energetico $(BH)_{max}$ (20 MGOe). Le prestazioni magnetiche del materiale si mantengono senza cadute significative fino a temperature elevate ($500 \div 600 \text{ }^\circ\text{C}$). Un ulteriore vantaggio risiede nel fatto che tale materiale non contiene in lega elevate quantità di terre rare critiche dal punto di vista delle forniture, come ad esempio il disprosio, sebbene negli ultimi anni anche per il cobalto si stia verificando un problema di bilanciamento domanda-offerta con dirette implicazioni sul prezzo medio di vendita. D'altra parte i magneti al samario sono tipicamente molto fragili, caratteristica di cui

si deve tenere conto nella progettazione dato che ne limita fortemente il volume e la forma finali.

Il processo produttivo consiste nella fusione, colata e solidificazione dei costituenti, fasi seguite da una macinazione del materiale al fine di ottenere particelle monocristalline di diametro medio pari a circa 10 μm . Successivamente la polvere ottenuta viene sottoposta ad un campo magnetico in grado di allineare secondo il flusso gli assi di facile magnetizzazione di ciascuna particella, operazione solitamente contemporanea alla compattazione in uno stampo di forma opportuna. La sinterizzazione finale, effettuata a temperature superiori a 1000 $^{\circ}\text{C}$, consente di ottenere il magnete finito. Allo scopo di migliorare ulteriormente le prestazioni magnetiche, prima del trattamento termico viene aggiunta una specifica quantità di polvere contenente samario in eccesso, bassofondente alla temperatura di sinterizzazione. Il processo avviene perciò in presenza di fase liquida.

A differenza delle altre tipologie di magneti permanenti largamente disponibili in commercio, il composto SmCo_5 presenta il notevole vantaggio di magnetizzarsi con campi applicati anche molto meno intensi rispetto alla propria coercitività intrinseca, con conseguente risparmio in termini di costi di produzione.

2.1.2 – Magnetite al samario ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$)

I magneti formati dalla famiglia di leghe $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{\approx 15}$ rientrano nella notazione generalizzata $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Questi materiali presentano una microstruttura a grana finissima, formata da bande di cristalli di SmCo_5 che separano regioni costituite da tali particolari leghe. La configurazione della microstruttura è tale per cui le pareti di Bloch dei domini magnetici sono maggiormente impedito nel movimento, ragion per cui il magnete presenta un elevato valore del campo coercitivo; per magnetizzarlo è quindi necessario applicare un campo diverse volte maggiore, a differenza dei magneti al samario di prima generazione. Il ciclo di fabbricazione è sostanzialmente simile a quello tipico dei dispositivi SmCo_5 , eccettuato il complesso trattamento termico richiesto per ottenere la microstruttura desiderata.

Successivamente all'avvento dei magneti al samario ottenuti per colata, vennero sviluppati innovativi processi industriali in grado di produrre polveri costituite da composti contenenti REEs e metalli di transizione a partire dagli ossidi REO. Ad esempio, l'ossido di samario viene ridotto con calcio in presenza di cobalto. In alternativa si può sfruttare la spiccata tendenza delle terre rare all'assorbimento di idrogeno gassoso a pressione e temperatura ambiente, con

conseguenti variazioni microstrutturali che inducono la successiva polverizzazione del materiale a seguito del forte abbassamento della pressione, a sua volta necessario all'espulsione di H₂ dal solido. Questa particolare tecnica viene chiamata in inglese *hydrogen decrepitation* (cui si farà accenno anche a riguardo delle tecnologie di riciclo dei magneti permanenti, § 3.2.1.1).

Seppure siano tutt'oggi sfruttati per applicazioni a basse ed elevate temperature, i magneti Sm-Co non vengono generalmente impiegati in tecnologie ad energia rinnovabile.

2.1.3 – Magneti al neodimio (NdFeB)

Intorno alla metà degli anni Ottanta, l'Azienda *Sumitomo Special Metals Co.* scoprì un particolare composto intermetallico in grado di dare luogo a magneti più prestazionali ed economici rispetto a quelli già conosciuti, realizzato mediante tecnologie simili a quelle viste per i dispositivi al samario. Nello stesso periodo, anche *General Motors Corp.* mise a punto un processo di solidificazione rapida simile a quello tipico per la produzione di leghe amorfe. In entrambi i casi i ricercatori ottennero un materiale innovativo costituito da una lega neodimio-ferro-boro all'incirca della medesima composizione, avente struttura cristallina tetragonale, un'eccezionale anisotropia uniassiale ed una temperatura di Curie superiore ai 300 °C. A partire dal 1986 e al di là delle controversie sull'esclusiva di brevetto, oggi questi prodotti sono entrambi largamente commercializzati e le principali Aziende produttrici hanno rapidamente conquistato enormi quote di mercato nel corso degli ultimi trent'anni, soddisfacendo la crescente domanda legata alla componentistica per dispositivi elettromagnetici (motori elettrici per turbine eoliche, PC, elettrodomestici, ecc.).

In aggiunta ai tre principali elementi in lega, solitamente è presente anche una bassa percentuale di disprosio (2-4%) allo scopo di incrementare la resistenza alla smagnetizzazione in opposizione all'incremento di temperatura. Sebbene il disprosio possieda uno dei più elevati momenti magnetici dell'insieme delle terre rare, tuttora non è un elemento in grado di sostituire completamente il neodimio in lega, principalmente per ragioni legate al prezzo superiore (circa 2200 \$/kg nel 2011 ⁽⁴⁾).

Similmente, le ragioni del successo legato alla commercializzazione dei magneti NdFeB si basano soprattutto su aspetti economici, oltre che pratici e tecnologici. L'introduzione di ferro e neodimio in lega in sostituzione del samario (e in parte del cobalto) consente infatti di ottenere un prodotto molto meno costoso. Per di più questi particolari magneti presentano una resistenza

meccanica più elevata, il che ne estende l'applicabilità in virtù delle maggiori dimensioni e forme più complesse ottenibili con le classiche tecniche di produzione. A tal proposito, il mantenimento di un ciclo produttivo sostanzialmente affine a quello previsto per la fabbricazione di altri materiali e composti intermetallici ha permesso una rapida introduzione dei dispositivi NdFeB nel panorama mondiale legato ai ferromagneti.

2.2 – Cenni storici e proprietà generali dei magneti permanenti NdFeB

Sin dagli anni Ottanta la ricerca scientifico-tecnologica ha effettuato numerosi tentativi allo scopo di ottenere un materiale ferromagnetico il più possibile prestazionale ed economico rispetto ai magneti permanenti contenenti cobalto, samario e percentuali variabili di altri elementi metallici o metalloidi ⁽¹⁾. In quell'epoca si svilupparono contemporaneamente due filoni di ricerca indipendenti: il primo correlato alle tecniche di solidificazione rapida mediante *melt-spinning* di leghe ferro-*REE*-metalloide, mentre il secondo derivato dalle classiche tecnologie di metallurgia delle polveri, peraltro già comuni a numerosi altri materiali magnetici tuttora in commercio. Entrambi i dispositivi ottenuti presentavano un valore del prodotto di energia elevatissimo, nonché all'incirca la medesima composizione ($\text{Nd}_{0.135}\text{Fe}_{0.817}\text{B}_{0.048}$ con $(BH)_{max}$ di 112 kJ/m³ per il magnete ottenuto per *melt spinning*, mentre $\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.77}\text{B}_{0.08}$ con $(BH)_{max} = 288$ kJ/m³ per il sinterizzato, in virtù della particolare orientazione cristallina indotta dal processo). Per operare un rapido confronto fra le prestazioni medie proprie di un siffatto materiale con quelle offerte dai comuni magneti permanenti in commercio, si faccia riferimento alla tabella 2.1 a pagina seguente:

Tabella 2.1 – Proprietà dei principali materiali magnetici permanenti ⁽¹⁾.

Materiale	Prodotto energetico (BH) _{max} (kJ/m ³)	Coercitività a 20°C (kA/m)	Punto di Curie (°C)	Massima temperatura di esercizio (°C)	Densità (g/cm ³)
Ferrite di bario (plastic bonded)	17.9	175	450	100	3.7
Ferrite di bario (sinterizzata)	25.5	175	450	-200	5.0
Alnico 500 (da colata)	36	48	860	450	7.4
SmCo5 (plastic bonded)	56-64	360-416	725	80	5.1
Sm-Co5 (sinterizzato)	180	720	725	-250	8.3
Sm2Co17 (sinterizzato)	195-225	690-820	750-800	-300	8.4
NdFeB (plastic bonded)	80	460	340	150	6.0
NdFeB (sinterizzato)	225-800	720-930	310	100-150	7.4

Particolarmente apprezzata in tecnologia anche per le straordinarie proprietà magnetiche intrinseche, l'innovativa e promettente lega Nd₂Fe₁₄B venne commercializzata su larga scala in tempi molto rapidi e con costi di produzione paragonabili a quelli previsti per i magneti contenenti REEs.

2.3 – Termodinamica del sistema ternario Nd-Fe-B

Per il sistema ternario neodimio-ferro-boro vi sono tre composti termodinamicamente stabili: oltre al ben noto Nd₂Fe₁₄B (qui indicato con la sigla T1), costituente degli odierni magneti permanenti al neodimio, sono presenti anche Nd₄Fe_{1.1}B₄ (T2) e Nd₅Fe₂B₆ (T3), i quali a differenza del primo possiedono un punto di Curie T_c inferiore a 0 °C ⁽⁹⁾. I risultati di un'indagine sulla termodinamica del sistema ternario Nd-Fe-B effettuata con moderni algoritmi di calcolo hanno consentito di tracciare il diagramma di fase della lega raffigurante i domini di esistenza dei composti principali (figura 2.1):

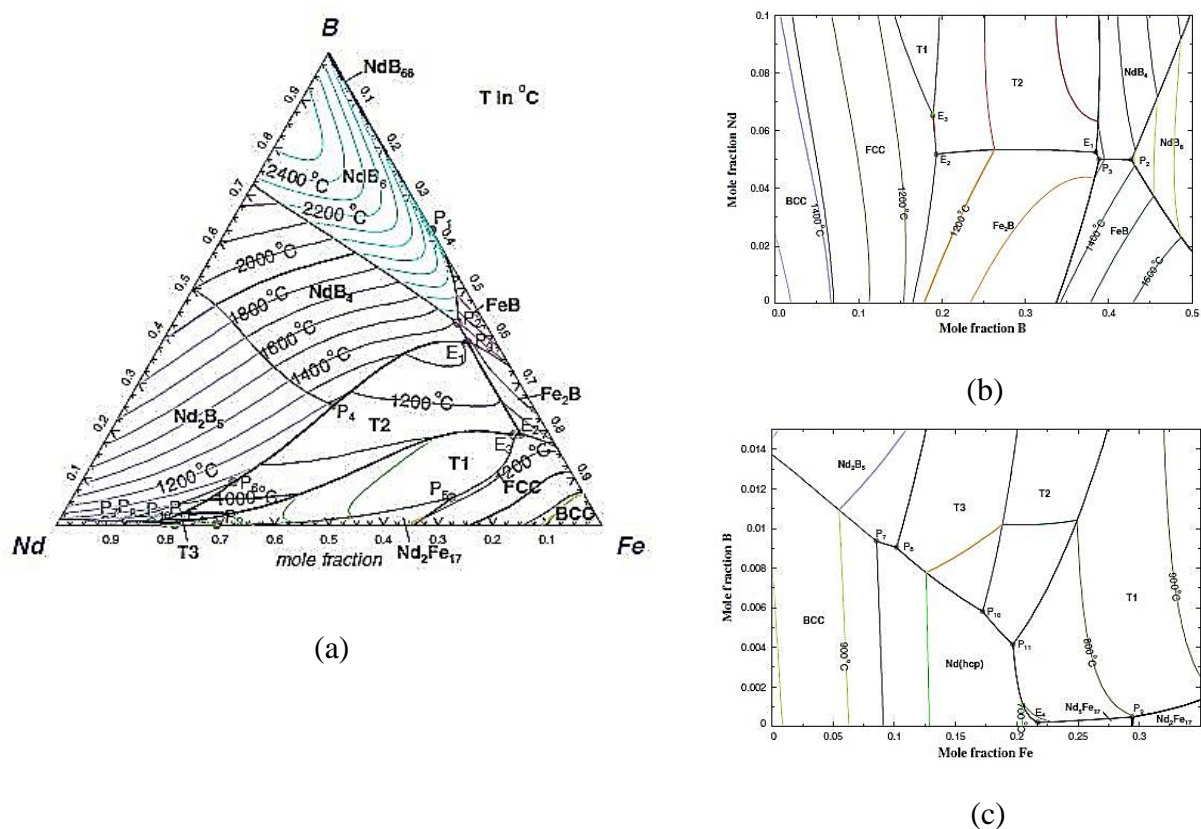


Figura 2.1 – Diagramma ternario Nd-Fe-B (a); particolari (b,c) ⁽⁹⁾.

Le lettere E e P nel diagramma indicano i punti eutettici e peritettici del diagramma ternario relativi alle reazioni chimiche invarianti di trasformazione di fase previste dai modelli termodinamici adottati, indicate nella seguente tabella:

Tabella 2.2 – Trasformazioni di fase del sistema ternario Nd-Fe-B ⁽⁹⁾.

	Invariant reaction	Liquid phase composition (at%)			T (°C)
		B	Nd	Fe	
P ₁	L + NdB ₆ → FeB + NdB ₆₆	62.39	0.02	37.59	1505.5
P ₂	L + NdB ₆ → FeB + NdB ₄	42.75	5.00	52.26	1380.6
P ₃	L + FeB → NdB ₄ + Fe ₂ B	38.87	5.01	56.13	1282.8
		(39)	(3)	(58)	–
E ₁	L → Fe ₂ B + T2 + NdB ₄	(39)	(4)	(57)	–
		38.49	5.25	56.26	1277.3
		(37)	(6)	(57)	–
		(39)	(7)	(54)	–
		38.2	–	–	1330
P ₄	L + NdB ₄ → Nd ₂ B ₅ + T2	25.33	36.54	38.13	1178.7
P ₅	L + fcc Fe → Nd ₃ Fe ₁₇ + T1	5.72	24.70	69.59	1177.6
		(2)	(32)	(66)	–
		(2)	(32)	(66)	1130
		0.11	–	–	1078
E ₂	L → fcc Fe + Fe ₂ B + T2	19.35	5.18	75.47	1100.3
		(17)	(7)	(76)	1105
E ₃	L → fcc Fe + T1 + T2	18.95	6.52	74.53	1098.9
		(20)	(8)	(72)	1095
		–	2.61	–	1090
P ₆	L + Nd ₂ B ₅ + T2 → T3	9.03	63.07	27.90	1059.6
P ₇	L + bcc Nd → Nd ₂ B ₅ + hcp Nd	0.93	90.53	8.54	848.6
P ₈	L + Nd ₂ B ₅ → hcp Nd + T3	0.90	88.93	10.17	829.1
P ₉	L + Nd ₃ Fe ₁₇ → Nd ₃ Fe ₁₇ + T1	0.05	70.54	29.42	797.9
P ₁₀	L + T3 → hcp Nd + T2	0.58	82.22	17.20	742.1
		(8)	(68)	(24)	–
		–	–	–	(745)
P ₁₁	L + T2 → hcp Nd + T1	0.41	79.91	19.68	709.5
		(2)	(75)	(23)	(710)
E ₄	L → hcp Nd + Nd ₃ Fe ₁₇ + T1	0.02	78.28	21.70	682.2

2.4 – Microstruttura della lega NdFeB

Dal punto di vista cristallografico, la lega neodimio-ferro-boro tipicamente utilizzata per la produzione dei comuni magneti permanenti si può considerare a struttura tetragonale. La cella unitaria, illustrata in figura 2.2, è composta da 68 atomi e consta di ben sei posizioni differenti per l'elemento ferro (c, e, j_1, j_2, k_1, k_2) e due per il neodimio (f e g). Il boro invece occupa un solo sito preferenziale, al centro di una sottostruttura prismatica trigonale, formata a sua volta da gruppi di tre atomi di ferro prossimi disposti sopra e sotto il piano centrale (¹⁰).

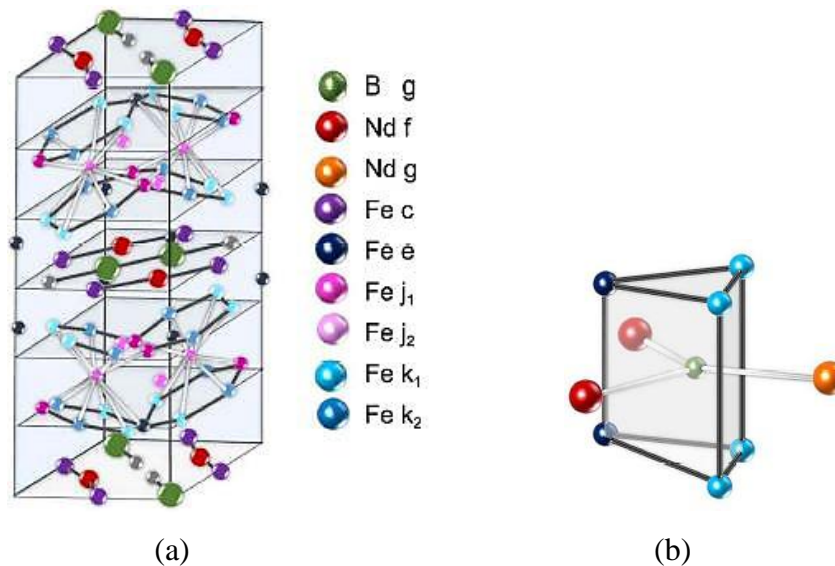


Figura 2.2 – Struttura cristallografica e distribuzione degli atomi all'interno della cella unitaria della lega NdFeB (a); particolare del prisma trigonale con atomo di B nel centro (b) (¹⁰).

Tali sottostrutture contribuiscono alla stabilità della struttura principale in quanto tengono assieme i piani centrali costituiti da atomi di boro e neodimio legati fra loro, con quelli contenenti solamente ferro.

2.5 – Processi di produzione dei magneti permanenti NdFeB

2.5.1 – Estrazione dei REEs dal minerale

Generalmente, in funzione della collocazione geofisica di un giacimento e della quantità media di REO presente, la prima fase del processo complessivo di produzione dei magneti permanenti NdFeB consiste nell'estrazione della frazione minerale di interesse ⁽¹⁾.

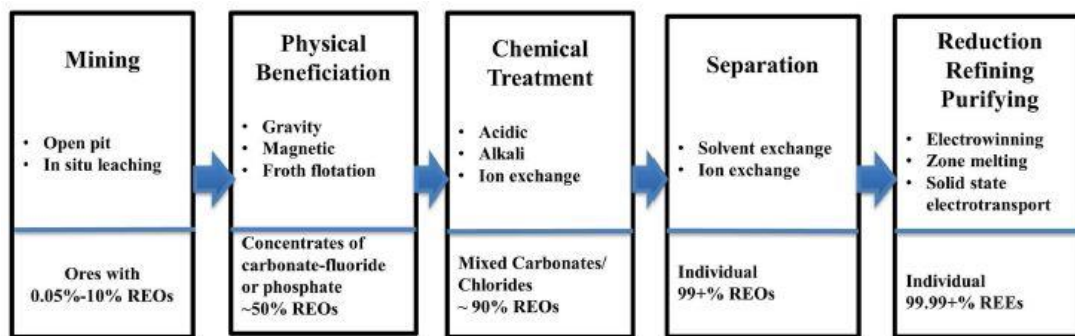


Figura 2.3 – Processo generalizzato di estrazione dei REEs dalla materia prima ⁽¹⁾.

Le operazioni di metallurgia estrattiva comprendono la frantumazione delle rocce con cariche esplosive (sia in siti a cielo aperto che in miniere), l'escavazione e il trasporto del materiale all'impianto dedicato all'arricchimento (*physical beneficiation*) e alla separazione dalla ganga. Durante queste fasi, tipicamente ottenute da combinazioni di macinazione e separazione magnetica, gravitazionale o per flottazione, il contenuto di terre rare all'interno del minerale può aumentare progressivamente anche fino al 50%. Fra le tecniche di separazione particolarmente preferita è quella di tipo gravitazionale, dato che non richiede l'utilizzo di sostanze chimiche e l'apporto di grandi fonti di energia termica. L'impatto ambientale risulta in tal caso minimizzato. D'altra parte il residuo ottenuto da questi processi (soprattutto quelli per flottazione, i quali richiedono solitamente acidi organici, carbonati e silicati di sodio, nonché altri minerali come quarzi, rutilo e zirconi) è fonte di una quota considerevole di inquinamento di acque e suolo. Spesso infatti il contenuto delle miscele formate da acqua, sostanze chimiche necessarie al processo e metalli pesanti contenuti nella ganga possono includere anche elementi radioattivi come torio e uranio.

Dal minerale arricchito in *REEs*, caratterizzato dalla presenza di ossidi, fluorocarbonati o fosfati già presenti oppure formatisi durante gli *step* precedenti, si passa alla terza fase di trattamento chimico (*cracking*). La tecnica più nota in ambito industriale prevede la conversione di tali composti (indicati qui con la sigla generica *REOs*) in carbonati semplici oppure cloruri, con contemporanea eliminazione della maggior parte delle impurità rimaste. Vengono pertanto consumate ingenti quantità di acido solforico (particolarmente indicato per reagire con bastnasite e monazite), nitrico o cloridrico, spesso ad elevata temperatura. L'arrostimento del minerale mediante acidi provoca l'emissione di HF e in minor misura di SO₂ ed SO₃, sostanze gassose nocive per la salute dell'uomo e dell'ambiente. È quindi auspicabile e necessario adottare efficienti sistemi di controllo e di abbattimento dei fumi liberati dal trattamento chimico. Durante il terzo *step*, il contenuto di *REOs* subisce un significativo incremento, attestandosi a circa il 90%.

La quarta fase consiste nell'estrazione selettiva dei *REOs* dalla ganga rimanente, sfruttando opportuni solventi in grado di separare ciascun elemento raro in relazione alle differenze di basicità. Tuttavia è necessario ricordare (§ 1.3.4) che tali differenze sono molto ristrette, per cui il processo richiede tempi e costi considerevoli. Si ottiene comunque un materiale puro per oltre il 99% (tecniche a scambio ionico possono essere adottate in sostituzione all'estrazione con solventi; tuttavia, sebbene possano elevare la purezza al 99.9999% sono molto meno economiche).

La fase finale del processo di estrazione della materia prima prevede la separazione per riduzione dei desiderati *REEs* dai corrispondenti *REOs*. Anche in questo caso sono adottabili differenti tecnologie, come ad esempio la riduzione metallotermica o l'elettrolisi mediante sali fusi, processi i cui fenomeni di trasporto consentono anche di purificare ulteriormente il materiale a livelli prossimi al 99,99%. Per purezze superiori è necessario operare una sequenza combinata di tali tecniche, con conseguente aggravio di tempistiche e costi. In ogni caso si ottengono le materie prime necessarie alla fabbricazione sotto forma di polveri purificate e selezionate in base alla composizione desiderata per produrre la lega NdFeB.

2.5.2 – Fabbricazione

La fabbricazione dei magneti al neodimio si suddivide generalmente in due fasi principali: dapprima la produzione della lega madre e poi la sua trasformazione in un materiale magnetico permanente di forma e geometria volute.

2.5.2.1 – Produzione della lega madre da polveri

A partire dagli anni in cui fu scoperta, sono state sviluppate numerose tecniche di produzione della lega neodimio-ferro-boro sotto forma di polvere, ciascuna riveduta e corretta da una grande quantità di interessanti varianti.

Allo scopo di non appesantire eccessivamente la trattazione, di seguito si citano solamente le tecnologie di maggior rilevanza a livello industriale, prendendo atto in ogni caso della grande abbondanza di processi e brevetti disponibili in letteratura, indice di una sempre crescente spinta all'innovazione in termini di riduzione di costi e tempi, senza pregiudicare eccessivamente (anzi, talvolta aumentando) la qualità complessiva del prodotto ottenuto.

Direct Melting

Nel 1985, *Philips Electronic Components and Materials Division* mise a punto un processo consistente nella fusione diretta sotto vuoto di una miscela di polveri dei principali costituenti (15% Nd, 77% Fe, 8% B, ritenuta la composizione più idonea per l'ottenimento delle massime prestazioni magnetiche), ciascuno dei quali sufficientemente puro (Nd 99.9%; Fe 99.9%; B 99.8%) ⁽¹⁾. Una volta effettuata la fusione di ferro e boro all'interno di un crogiolo di allumina in atmosfera inerte (Ar), il successivo degasaggio sotto vuoto consente di portare la T_f del sistema appena pochi gradi al di sopra del punto di *liquidus* del neodimio, il quale può essere aggiunto direttamente al fuso. Continuando a condurre le operazioni sotto vuoto e atteso un tempo sufficiente alla miscelazione, avviene la colata e la solidificazione del materiale all'interno di una forma di rame a pareti spesse. Una volta completata questa fase, il blocco solido così formatosi viene omogeneizzato: il trattamento termico si estende per 5 h a circa 1000 °C, seguito dalla fase di raffreddamento fino alla temperatura ambiente. Il materiale viene infine polverizzato mediante l'azione meccanica di mulini a palle.

Questo processo consente di ottenere un'ottima lega madre avente percentuali di ossigeno molto basse (< 200 ppm), tuttavia sono necessari elevati quantitativi di energia termica e meccanica, nonché materie prime piuttosto pure, il che si rivela il principale svantaggio in

termini di economicità. Alcune fra le più importanti varianti della fusione diretta consistono infatti nell'utilizzo di materie prime meno pregiate in termini di purezza, oppure nell'introduzione di sistemi a fusione rapida (riscaldamento ad induzione o mediante arco elettrico).

Co-riduzione mediante Ca (riduzione calciotermica)

Il processo di co-riduzione delle materie prime, sfruttato in principio da *Th. Goldschmidt AG*, si basa sulla seguente reazione chimica complessiva di riduzione calciotermica:



La principale fonte di boro utilizzata per la riduzione deriva da polveri di ferroboro (contenenti B per circa il 20%), mescolate assieme alle altre materie prime in opportune proporzioni. La miscela ottenuta viene dapprima pellettizzata e poi portata a fusione in crogioli di acciaio ad elevata resistenza termica. Questi ultimi vengono sigillati mediante saldatura (tuttavia si lascia una piccola apertura per la fuoriuscita del materiale processato) e caricati all'interno di un forno elettrico; si esegue il riscaldamento sotto vuoto e a circa 1200 °C inizia la reazione di riduzione calciotermica.

La forte tendenza all'ossidazione della polvere ottenuta pone in essere la difficoltà di separarla dalla rimanente scoria di calce, operazione che in ogni caso arricchisce in ossigeno la lega NdFeB fino a valori prossimi allo 0.2%. Una variante processuale in grado di produrre una polvere simile consiste nel riscaldamento dei reagenti a pressione ambiente, in atmosfera di argon.

Questa tecnica permette non soltanto di raggiungere quantità elevate di neodimio in lega (> 40%) ma anche di aggiungere altri elementi alliganti e terre rare (Dy, Al, Nb, Co) oltre ai costituenti principali. Tuttavia il materiale ottenuto per riduzione calciotermica presenta un elevato contenuto di impurità e tende ad assorbire crescenti quantità di ossigeno, specialmente se il materiale viene conservato all'interno di sacchetti in materiale polimerico con scarse proprietà barriera. D'altra parte, il processo fornisce una polvere sufficientemente fine (tale da poter evitare processi successivi di frantumazione grossolana, con conseguenti risparmi in termini economici), ottenuta a partire da materie prime meno costose rispetto agli elementi puri (come ad esempio l'ossido di neodimio direttamente estraibile dal minerale). Tuttavia l'agente

riducente consumato non è economico, ed il processo è discontinuo, per cui i tempi di produzione sono dilatati.

2.5.2.2 – Produzione della lega madre da ossidi/nitrati

Vi sono tipicamente due metodi per ottenere leghe contenenti *REEs*, ed in particolare neodimio. Entrambe consistono nel trattamento dell'ossido REO o del corrispondente nitrato come materiale di partenza ma risultano differenti in termini dei processi di riduzione (la quale può essere effettuata mediante elettrolisi di sali fusi oppure con calcio). In particolare, il calcio in aggiunta può ridurre direttamente l'ossido (o in alternativa il fluoruro nel caso in cui sia necessario effettuare una fluorurazione).

A partire da queste tipiche generalità, molte Aziende e compagnie minerarie fra le quali *Molycorp*, *Research Chemicals (Ames)* e *General Motors* hanno messo a punto particolari tecniche di produzione.

Processo *Molycorp*

Nel processo adottato da *Molycorp* il nitrato di neodimio ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$) viene prodotto mediante una reazione in fase acquosa con il carbonato. Successivamente il materiale viene caricato all'interno di un reattore a precipitazione, nel quale reagisce in eccesso di acido fluoridrico. Allo stesso tempo, il pH della soluzione ottenuta viene regolato tramite l'aggiunta di idrossido di sodio. Una volta terminata la fluorurazione, il fluoruro di neodimio (NdF_3) così ottenuto viene filtrato e dilavato in continuo, separandolo dagli altri prodotti di reazione. Successivamente si rimuove l'acqua dal precipitato, dapprima all'interno di un essiccatore che rimuove l'umidità superficiale, poi in un calcinatore in grado di eliminare l'acqua di idratazione. Quest'ultima fase è condotta in atmosfera di HF, il che di conseguenza genera fumi tossici che devono essere opportunamente raccolti ed abbattuti. Il fluoruro calcinato anidro viene quindi miscelato assieme a graniglia di Ca in atmosfera inerte di idrogeno e stoccato in *batches*. Il materiale viene poi caricato automaticamente in un forno ad induzione per effettuare la riduzione: l'atmosfera interna è di azoto e la reazione avviene all'interno di crogioli semoventi in tantalio. Durante il processo si forma CaF_2 sotto forma di scoria, la quale dopo decantazione viene versata nei rispettivi condotti di fuoriuscita, rendendo il crogiolo disponibile per un secondo caricamento del materiale solido. In questo modo la scoria rimanente viene definitivamente solidificata e scartata, mentre il metallo viene colato all'interno di stampi in attesa del processo di rimozione delle impurità, condotto per ulteriore fusione sotto vuoto spinto

in un secondo forno ad induzione. Quest'ultima operazione richiede necessariamente tempistiche piuttosto lunghe. Al termine, il neodimio purificato viene nuovamente versato in opportuni stampi per l'alligazione con ferro e boro: in ambiente inerte (N_2) si aggiungono al fuso specifiche quantità di polveri di ferro e ferroboro. Una volta trascorso il tempo sufficiente ad ottenere la fusione delle polveri e un'adeguata miscelazione, la lega Nd-Fe-B viene colata e solidificata nello stampo finale.

Processo Ames

Mediante il processo *Ames* si può produrre il fluoruro di neodimio necessario al processo *Molycorp* e a tutte le tecnologie che trattano NdF_3 come materiale di partenza. L'ossido Nd_2O_3 viene direttamente miscelato allo stato solido con difluoruro di ammonio (NH_4NF_2) in forte eccesso (100%). La miscela viene poi caricata e fluorurata in uno speciale reattore a tamburo rotante, ad una specifica temperatura di ciclo mantenuta costante. Il riscaldamento del materiale viene effettuato dapprima per la conversione dell'ossido di neodimio Nd_2O_3 nel corrispondente fluoruro complesso, e successivamente per la rimozione del difluoruro di ammonio non reagito. Il fluoruro complesso viene recuperato e decomposto mediante un nuovo riscaldamento sotto vuoto; il fluoruro di neodimio semplice così ottenuto è così pronto per la calcinazione. Dopo il raffreddamento, il fluoruro calcinato viene stoccato in atmosfera di azoto.

Processo General Motors

La fase principale del processo adottato da *General Motors* consiste nella riduzione calciotermica di una miscela ferro ed ossido di Nd. La reazione avviene in presenza di sali fusi all'interno di un recipiente dotato di miscelatore.

Una volta miscelati ferro e Nd_2O_3 allo stato solido, il materiale viene deumidificato mediante riscaldamento, per poi essere stoccato e caricato nell'ambiente di reazione. L'operazione viene effettuata in atmosfera inerte. Le rispettive quantità di metallo ed ossido sono rigorosamente calcolate per ottenere una lega a composizione eutettica, una volta effettuato il processo di riduzione dell'ossido di neodimio. Analogamente si prepara a parte una miscela salina $CaCl_2$ - $NaCl$, da caricarsi anch'essa all'interno del reattore di riduzione. Il riscaldamento dei sali si completa a circa $750\text{ }^\circ\text{C}$ ed è seguito dall'introduzione della miscela Fe- Nd_2O_3 . Contemporaneamente il sistema viene agitato meccanicamente fino a quando l'operazione di carica si conclude; dopodiché i reagenti vengono lasciati a riposo affinché si stabilizzino le diverse fasi. Una volta trascorso il tempo necessario per la riduzione calciotermica, si esegue

uno sfondamento localizzato del serbatoio allo scopo di raccogliere la lega eutettica Nd-Fe così ottenuta. Il ciclo carica-riduzione viene effettuato più volte, fino a quando non vi sono più residui di scoria, ossidi e sali non reagiti all'interno del reattore. La lega neodimio-ferro prodotta viene quindi riscaldata sotto vuoto per la rimozione delle impurità ed infine alligata con boro mediante processi tipicamente affini a quello adottato da *Molycorp*.

2.5.2.3 – Formatura del magnete permanente NdFeB

Le fasi preliminari alla produzione dei magneti vera e propria consistono nel riprocessamento della lega Nd-Fe-B prodotta secondo tecniche simili a quelle descritte nei paragrafi precedenti in uno stato idoneo alla fabbricazione dei dispositivi magnetici. A riguardo sono note due tecnologie principali in grado di adempiere a tale richiesta: la solidificazione rapida per *melt-spinning* e la successiva formatura per stampaggio con resina o pressatura a caldo; oppure la polverizzazione del materiale da destinare alla sinterizzazione.

Melt-spinning e consolidamento

La tecnologia *melt-spinning* consente di solidificare rapidamente la lega fusa NdFeB, eiettata attraverso un ugello supersonico, sulla superficie di un piatto rotante in rame ad alta conducibilità termica (figura 2.4). Quando il flusso liquido impatta ad alta velocità con il disco, in corrispondenza del punto di contatto la rotazione del piatto modifica la forma delle gocce incidenti, solidificandole sotto forma di fiocchi o piccoli nastri.

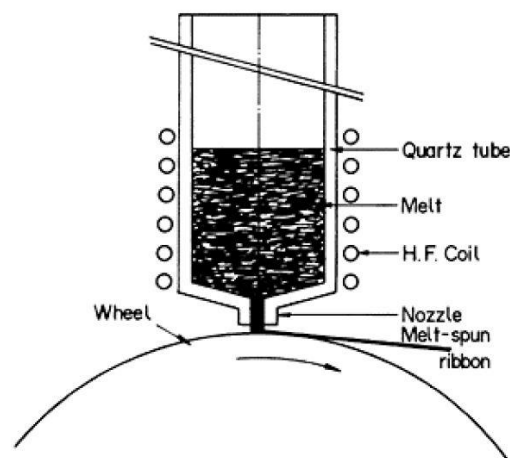


Figura 2.4 – *Melt-spinning* (¹).

Il processo deve essere necessariamente condotto in atmosfera inerte (Ar) in modo da prevenire possibili ossidazioni del neodimio e degli altri *REEs* presenti in lega. La velocità media di raffreddamento stimata per questa tecnica è di circa 10^5 °C/s ed è fortemente dipendente da quella di rotazione del disco (V_s). Quest'ultimo parametro influenza anche la geometria finale dei nastri ottenuti: le dimensioni tipiche (lunghezza-larghezza-spessore) sono di qualche mm (o cm) - $1\div 3$ mm - $30\div 50$ μm . Per elevate V_s (≥ 30 m/s) si formano nastri solidificati essenzialmente amorfi e con scarse proprietà magnetiche (il campo coercitivo intrinseco e il prodotto energetico $(BH)_{max}$ sono molto bassi). Tuttavia è interessante notare che se V_s è mantenuta superiore ad uno specifico valore minimo piuttosto che fatta variare entro un ristretto intervallo di valori, il materiale ottenuto può essere facilmente ricotto raddoppiando le prestazioni magnetiche dei nastri ottenuti alle migliori condizioni di processo. Queste ultime si verificano per una velocità di rotazione di circa 20 m/s, grazie alla quale si formano nastri di lega NdFeB a grana sferoidale di diametro medio pari a 30 nm. I cristalliti presentano una coercitività intrinseca H_{ci} superiore ai 1100 kA/m e $(BH)_{max} \approx 110$ kJ/m³. Al diminuire della velocità tangenziale di rotazione del disco, la grana aumenta progressivamente di dimensioni con contemporaneo decadimento delle proprietà magnetiche.

Dopo la solidificazione, il materiale viene finemente polverizzato tramite una serie di macinazioni e finalmente destinato alla produzione di magneti permanenti di forma e geometria desiderate. La produzione si può completare mediante due differenti tecnologie che consentono rispettivamente di ottenere dispositivi “legati” con resina (*resin bonded magnets*) oppure pressati a caldo (*hot-pressed magnets*).

Magnetite formati con resina (*resin bonded magnets*)

Nel primo caso, la polvere di lega NdFeB viene miscelata assieme ad una resina epossidica (10%) e un opportuno solvente organico. Quest'ultimo è in grado di circondare le particelle solide, separandole l'una dall'altra e rivestendole completamente. Segue la deumidificazione del miscelato e il suo caricamento all'interno di uno stampo di idonea forma e geometria. Avvengono poi la formatura per pressatura e il riscaldamento del semilavorato in un forno per il trattamento termico di cura della frazione termoindurente.

Mediante stampaggio si possono produrre magneti in grado di raggiungere $(BH)_{max}$ pari a circa $80\div 90$ kJ/m³. Già con pressioni di compattazione di $600\div 700$ MPa è possibile ottenere un aumento della densità pari all'85% di quella nominale prevista per la lega Nd₂Fe₁₄B. Al

magnete ultimato si applica infine un *film* protettivo anticorrosione, solitamente un unico *layer* di nichel oppure un triplo strato Ni-Cu-Ni.

Un processo alternativo consiste nello stampaggio ad iniezione di una miscela polvere + resina termoplastica (come ad esempio *nylon*), tuttavia le proprietà magnetiche finali sono dimezzate in quanto la percentuale di resina è ben superiore al 10%.

Magneti pressati a caldo (*hot-pressed magnets*)

Nel secondo caso, la polvere magnetica ottenuta mediante *melt-spinning* viene completamente compattata in uno stampo per pressatura uniassiale, in condizioni che dipendono dalla composizione del materiale; in genere si applica una pressione di 100 MPa a 700 °C. La formatura induce una parziale orientazione preferenziale della grana cristallina (intorno al 10%) lungo l'asse *c* di facile magnetizzazione, a sua volta parallelo alla direzione di compattazione. Le proprietà magnetiche del pressato ($(BH)_{max} = 160 \text{ kJ/m}^3$) sono mediamente maggiori di quelle ottenibili mediante *resin bonding*. Tuttavia esistono varianti processuali che ripetono la pressatura del semilavorato all'interno di uno stampo avente cavità più larghe del pezzo. L'ulteriore compattazione (*die upsetting*) permette al materiale di deformarsi scorrendo plasticamente in direzione laterale, con aumento della quota di grana cristallina allineata lungo l'asse *c* (fino a circa il 75%). Di conseguenza il materiale può raggiungere prodotti energetici anche di 360 kJ/m^3 .

Magneti sinterizzati

Il processo che sinterizza polveri magnetiche di opportuna composizione è noto fin dalla metà degli anni Ottanta. La tecnica, proposta per la prima volta nel 1984, consiste nella frantumazione per *step* successivi di lingotti di lega NdFeB all'interno di mulini ad alta energia a martello e a palle, allo scopo di ottenere una polvere le cui particelle possiedono un diametro medio finale pari a circa $3 \mu\text{m}$. Segue l'applicazione di un campo magnetico al materiale tale da orientare i momenti magnetici lungo l'asse di facile magnetizzazione *c* (800 kA/m), l'introduzione in uno stampo di forma opportuna e la pressatura unidirezionale, perpendicolarmente alla direzione di preliminare magnetizzazione. La pressione di compattazione della polvere è di circa 200 MPa. Eventualmente è possibile effettuare una pressatura isostatica; in ogni caso è importante applicare una pressione tale per cui il materiale possa essere successivamente movimentato senza che si verifichi la rottura, e al contempo da non provocare il disallineamento dei momenti magnetici della polvere. Il semilavorato così

ottenuto viene poi sinterizzato alla temperatura di 1100 °C per circa 1 h in atmosfera inerte di Ar. Durante questa fase la densità raggiunge valori pari a circa il 95% di quella teorica, mentre la dimensione dei cristalli non aumenta eccessivamente; infatti in tali condizioni si forma un eutettico ternario Nd - Nd₂Fe₁₄B - Nd_{1+ε}Fe₄B₄ tale per cui il processo può avvenire in presenza di fase liquida. A sinterizzazione ultimata, il materiale viene raffreddato rapidamente e se necessario ricotto a circa 625 °C per 1 h nuovamente in argon, allo scopo di incrementare ulteriormente la coercitività fino ai valori massimi. Una volta ottenuto il prodotto di forma desiderata, il magnete viene sottoposto ad un nuovo campo magnetico di intensità molto elevata diretto lungo l'asse *c*, fino al raggiungimento delle condizioni di saturazione. Si applica infine un opportuno rivestimento anticorrosione mediante tecniche galvaniche. Le proprietà di un magnete sinterizzato sono tipicamente molto elevate ($(BH)_{max} \approx 360 \text{ kJ/m}^3$). Inoltre la tenacità è più elevata rispetto agli omologhi magneti Sm-Co, il che consente di prevenire maggiormente i rischi di cedimento catastrofico in esercizio, nonché di scalfitura e scheggiatura.

Capitolo 3

Tecnologie per il recupero delle terre rare e il riciclo dei magneti permanenti NdFeB

In questo capitolo si completa la sezione introduttiva al lavoro di Tesi, esponendo in maniera sintetica le principali tecnologie di recupero dei *REEs* nel contesto del riciclo dei magneti permanenti al neodimio.

3.1 – Il riciclo dei *REEs* e la sfida globale

Come si è già avuto modo di accennare nel corso del capitolo 1, soprattutto durante gli ultimi dieci anni il ruolo del riciclo dei magneti permanenti al neodimio è stato posto al centro di sempre più numerosi studi. Il motivo principale per cui il dibattito e la ricerca a livello scientifico-tecnologico si stanno interessando fortemente a questa tematica è correlato alla natura geopolitica del rischio legato ad un possibile futuro calo delle risorse primarie di *REEs*, contemporaneo alla crescente domanda di materie prime e prodotti finiti su scala globale. È altresì evidente come l'argomento del riciclo delle terre rare sia particolarmente sentito in molti Stati che non possiedono abbondanti riserve geologiche in grado di soddisfare le rispettive richieste interne e di incrementare le esportazioni di tali prodotti.

A riguardo, *Habib* e *Wenzel* (⁴) hanno riportato un'interessante indagine che stima l'incidenza delle operazioni di riciclo del neodimio sull'effettiva domanda del mercato globale prevista nell'arco temporale 2007-2050, basandosi su quattro tipologie di scenari futuri ipotizzabili:

- **scenario di base (*baseline scenario*):** si prevede un aumento della produzione di energia elettrica su scala mondiale del 134%, di cui il 22% derivante da fonti rinnovabili. L'effetto conseguente a tale incremento consiste in un raddoppio delle emissioni di CO₂ nell'arco temporale considerato, da 28.9 a 57 Gt/anno;
- **scenario *Blue MAP*:** è correlato ad un aumento del 48% dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili, contestualmente ad una riduzione delle emissioni gassose dai 57 Gt/anno previsti per lo scenario di base fino a 14 Gt/anno;
- **scenario *Blue HI-REN*:** previsione ottimistica basata sull'aumento della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili fino al 75%.
- **scenario *100% REN*:** è il caso limite per il quale si ipotizza che il 100% della produzione di energia elettrica sia derivato direttamente da fonti rinnovabili entro il 2050, con una quota del 33% relativa alla generazione eolica.

I risultati ottenuti dall'indagine sono raffigurati di seguito:

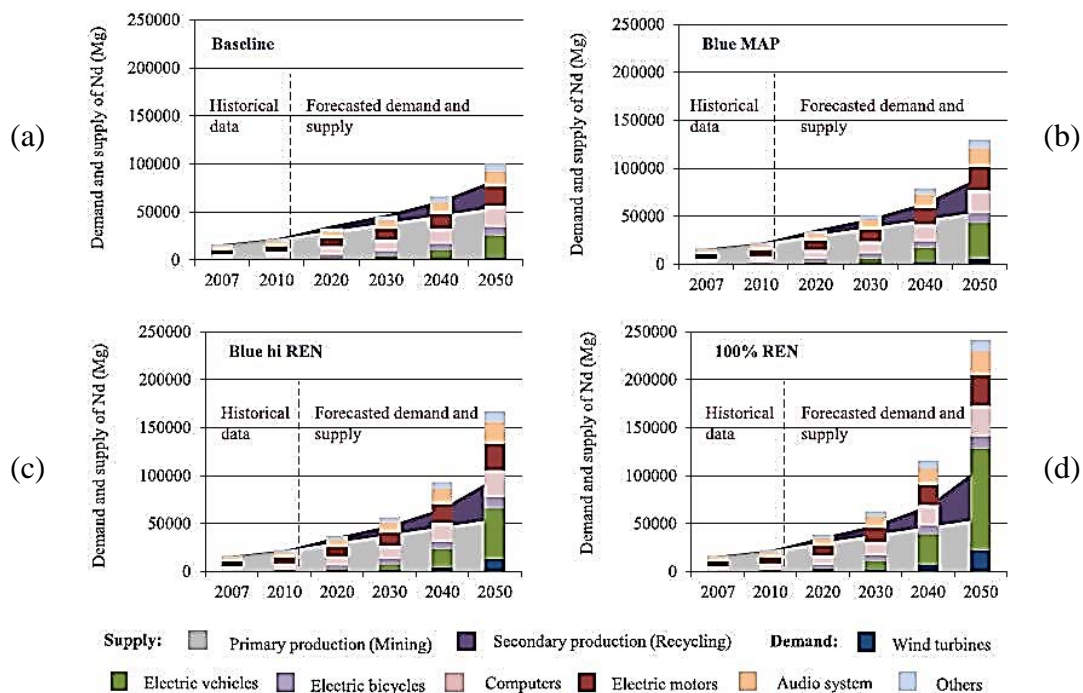


Figura 3.1 – Previsioni sul recupero del neodimio per il periodo 2007-2050. Scenario di base (a); scenario *Blue MAP* (b); scenario *Blue Hi-REN* (c); scenario *100% REN* (d) ⁽⁴⁾.

Alla luce dei dati stimati, sembra che il riciclo del neodimio possa incidere in maniera notevolmente positiva su ciascuno degli scenari previsti, di fatto diminuendo i *deficit* di approvvigionamento delle materie prime (dal 46 al 17% per quello di base, e dal 77 al 55% per il 100% REN). Seppure con differenti proporzioni, tale andamento è stato previsto in linea di massima anche per il disprosio. D'altra parte si sottolinea che comunque nel prossimo futuro il riciclo dei REEs non andrà sufficientemente incontro alla crescente domanda complessiva, in quanto la vita media dei prodotti contenenti terre rare è generalmente piuttosto lunga (anche decine di anni) e ciò provoca un ritardo nella collezione di sufficiente materiale di scarto pronto per essere riciclato.

Un ulteriore vantaggio offerto dalla spinta al riciclo è l'attenuazione della crisi geopolitica relativa all'approvvigionamento dei REEs. Sulla base dei medesimi scenari ipotizzati, gli autori hanno stimato la variazione temporale del parametro *HHI* (*Herfindahl – Hirschman Index*)¹ per la produzione globale di neodimio e disprosio entro il 2100:

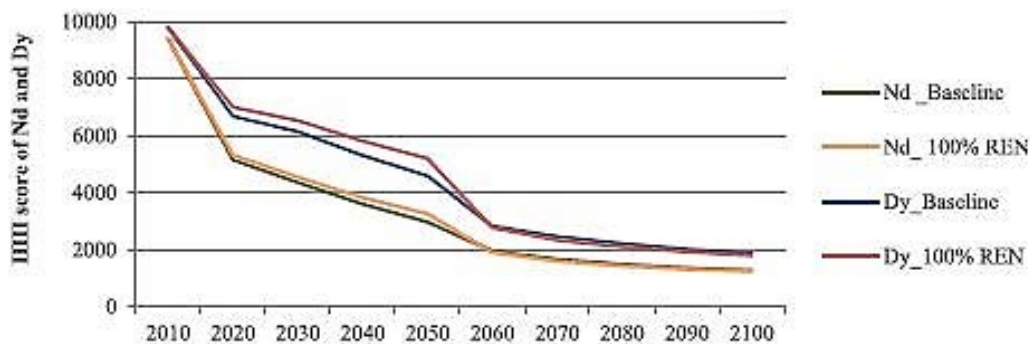


Figura 3.2 – Stima dell'indice HHI per Nd e Dy (⁴).

Si nota come nell'arco del XXI secolo la concentrazione del mercato globale diminuisca gradualmente sia per lo scenario meno qualitativo che per quello più ottimistico, mostrando che il rischio di approvvigionamento dovuto ad aspetti geoeconomici e politici sarà sempre meno rilevante a lungo termine, comparato alla situazione attuale. In particolare per il 2020 si osserva un drastico calo dell'indice *HHI* relativo al neodimio, dovuto principalmente alla forte diminuzione delle importazioni dei prodotti cinesi da parte degli altri Paesi mondiali. Si

¹ L'indice *HHI* è un numero adimensionale in grado di parametrizzare la concentrazione di mercato e quindi di fornire indirettamente una valutazione sommaria del rischio legato allo sfruttamento delle risorse di un determinato territorio.

evidenzia come dal 2015 il ruolo del riciclo comincerà con elevata probabilità ad influenzare le rispettive strategie nazionali in vista di un futuro mutamento delle condizioni di mercato. Già nei prossimi cinque anni le operazioni di recupero e riutilizzo del neodimio potrebbero soddisfare il 15-17% della domanda totale.

Dalla valutazione di tali dati statistici è semplice comprendere quanto sia importante e attuale il riciclo delle terre rare, ed in particolare degli elementi maggiormente sfruttati per la produzione dei magneti permanenti NdFeB, i quali da soli ricoprono una consistente quota del mercato globale. In vista dei possibili scenari futuri, numerosi progetti a livello nazionale ed europeo hanno rilevato ingenti risorse finanziarie allo scopo di promuovere l'innovazione scientifico-tecnologica atta al recupero e riutilizzo di neodimio e disprosio mediante processi ad elevata efficienza, non solo dal punto di vista della quantità di *REE* riciclata, ma anche della qualità ambientale e del contenimento dei costi.

3.2 – Tecnologie di recupero e riciclo dei magneti permanenti NdFeB

Di seguito si descrivono brevemente alcune tecnologie di recupero delle terre rare e di riciclo dei magneti permanenti, le quali sono state oggetto nel tempo di numerose modifiche e varianti volte al soddisfacimento degli obiettivi in precedenza citati. In quest'ottica si inserirà anche l'attività di tesi svolta ed esposta dettagliatamente nel presente elaborato, a partire dal prossimo capitolo.

Ancora oggi la ricerca sta tentando di individuare un processo industriale di recupero del neodimio dai magneti permanenti attuabile su larga scala. In quest'ottica il recupero del neodimio, considerato unanimemente come la terra rara più critica in termini di *green economy*, è diventato un tema di attualità quanto mai fondamentale, specialmente per la questione del bilanciamento legata alla forte richiesta di questo elemento per la produzione di nuovi magneti permanenti, nei quali è presente mediamente per più del 20%.

I metodi di recupero/riciclo attualmente conosciuti sono tipicamente suddivisibili in due principali categorie a seconda che facciano principalmente uso di operazioni di idrometallurgia oppure di pirometallurgia.

3.2.1 – Metodi idrometallurgici

3.2.1.1 – Lisciviazione acida e precipitazione selettiva

Uno dei più citati metodi di recupero delle terre rare è stato proposto da *Lyman e Palmer* (^{12,13}): a seguito della frantumazione più o meno fine del rottame, i dispositivi vengono sciolti in H_2SO_4 con contemporaneo controllo del pH della soluzione, che deve essere pari o inferiore a 1.0. In tali condizioni, rispettando un opportuno rapporto fra la massa di rottame trattato e la quantità di acido consumata, si previene la precipitazione del ferro e se ne garantisce la dissoluzione assieme a neodimio, disprosio ed altre eventuali terre rare in lega (Pr, Gd, Tb, ecc.). Secondo gli autori, la completa dissoluzione del rottame si può ottenere consumando 10 L di H_2SO_4 2 M per 1 kg di lega NdFeB polverizzata.

Una volta disciolto il materiale, la frazione liquida viene trattata con NaOH (oppure $NH_4(OH)$, KOH) allo scopo di innalzare il valore del pH da 0.2 a circa 1.5: in questa fase si forma e precipita un complesso sale doppio avente formula chimica $Nd_2(SO_4)_3 \cdot M_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (con $M = Na, NH_4, K$, ovvero un solfato doppio di sodio (o ammonio, o potassio) e neodimio) oppure $NaNd(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (con $n = 0,1$). La precipitazione del sale permette la separazione di neodimio e ferro, che possono quindi essere trattati separatamente:

- il sale doppio precipitato, mediante l'impiego di acido fluoridrico, viene convertito in fluoruro di neodimio (NdF_3), che è facilmente filtrabile dalla nuova soluzione ottenuta e idoneo ad un successivo trattamento secondo le classiche tecnologie di produzione dei magneti descritte nel capitolo 2. Allo stesso modo possono essere convertiti anche gli altri *REEs* presenti, ottenendone quindi i rispettivi fluoruri dai sali doppi. I composti fluorurati sono solitamente destinati agli impianti di riduzione calcio-termica, in grado a loro volta di estrarre le terre rare allo stato metallico (§ 2.5.2).

Una variante del processo consiste nel trattamento del solfato doppio con acido ossalico al posto di HF. L'ossalato di neodimio precipitato dalla soluzione secondaria viene poi trattato termicamente per essere convertito in ossido;

- la soluzione primaria contenente il ferro subisce gorgogliamento mediante ossigeno alla temperatura di 90 °C. In tali condizioni è favorita la formazione di *jarosite* ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), un composto ferroso di colore giallo in grado di essere separato

dal resto della soluzione con maggior efficienza rispetto al semplice idrossido di ferro, nonché di essere facilmente convertito in ematite disponibile per vari utilizzi.

Conclusosi il processo di recupero di neodimio e ferro, rimane solamente il boro all'interno della soluzione primaria. Anch'esso può comunque essere estratto dal liquido sotto forma di borato di zinco o di calcio, effettuando un innalzamento del pH.

Uno schema riepilogativo del metodo esposto da *Lyman e Palmer* è illustrato in figura 3.3 (a pagina seguente):

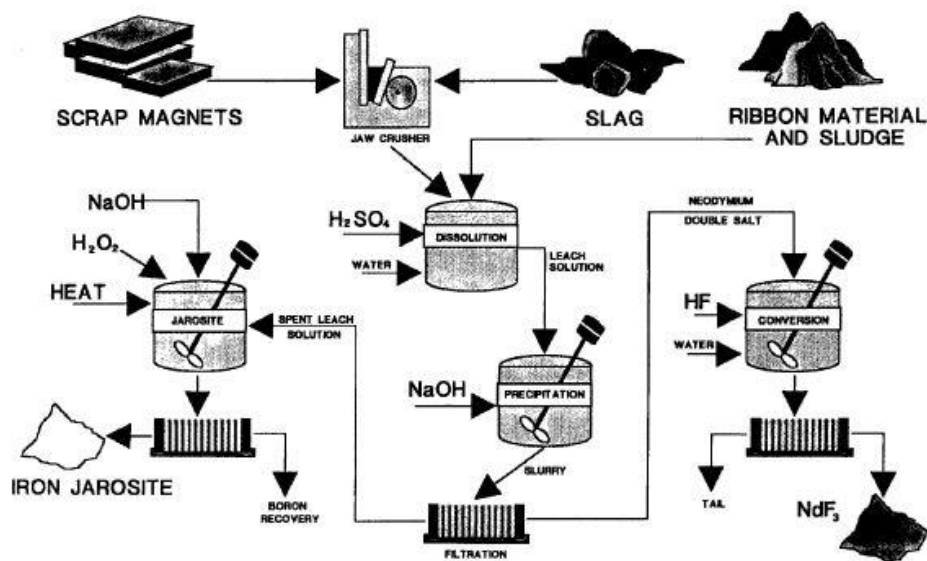


Figura 3.3- Dissoluzione acida e precipitazione selettiva di Nd, Fe, B secondo Lyman e Palmer ⁽¹³⁾.

Come si può facilmente intuire, questa tecnologia comporta un elevato consumo di reagenti chimici non riciclabili oltre che di tempo, e produce elevate quantità di emissioni gassose che devono essere controllate ed abbattute in maniera opportuna.

Nella soluzione primaria possono essere presenti elementi indesiderati come rame e nichel, derivati a loro volta dallo strato protettivo anticorrosione del rottame. La separazione di tali elementi deve perciò essere effettuata prima del processo di recupero selettivo delle terre rare, spesso sfruttando la tendenza dei magneti ad assorbire idrogeno gassoso, senza quindi generare inquinamento del suolo con metalli pesanti, oppure dell'aria con eccessive emissioni di CO₂. Specialmente se il magnete è stato ottenuto per sinterizzazione, è possibile operare una solcatura preliminare della superficie esterna al fine di favorire la penetrazione del gas. Quando

l'idrogeno diffonde all'interno del pezzo, ne provoca un'espansione tale da frantumarlo e contemporaneamente da distaccare il film protettivo, il quale si separa sotto forma di truciolo. La tecnica, nota fin dagli anni Ottanta con il nome di *hydrogen decrepitation (HD)*, consiste semplicemente nell'esposizione del rottame al gas all'interno di una camera a tenuta stagna appositamente progettata; una volta staccatosi dal materiale, lo strato protettivo può quindi essere facilmente separato dalla polvere di NdFeB per setacciatura⁽¹⁴⁾.

Un altro metodo di trattamento dei magneti sinterizzati prevede l'impiego di una soluzione di acido cloridrico e ossalico ad alta temperatura (110 °C). Con questa tecnica si provoca la precipitazione del neodimio inizialmente presente in lega sotto forma di ossalato, con efficienza di recupero stimata del 99%; anche gli altri metalli presenti possono essere separati in funzione di un successivo aumento controllato del pH. Mediante l'aggiunta di calce spenta in soluzione si può indurre anche la precipitazione del boro, che si lega al calcio per formare il composto insolubile parasibirskite ($\text{CaB}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Un altro esempio di dissoluzione selettiva consiste nel trattamento di magneti precedentemente arrostiti con HCl poco concentrato (0.02 M) in autoclave alla temperatura di 180 °C. In tali condizioni si è stimato che più dell'80% di neodimio e disprosio in lega possono essere recuperati; contemporaneamente viene disciolto meno del 10% del ferro.

3.2.1.2 – Produzione della lega madre Nd-Fe

Una tecnica idrometallurgica alternativa alla dissoluzione selettiva consiste nel trattamento del rottame preventivamente macinato con acido nitrico (HNO_3), seguito dall'aggiunta di HF in soluzione al fine di far precipitare il sale fluoruro doppio di neodimio e ferro⁽⁸⁾. Il composto può essere facilmente riscaldato e ridotto per via calciotermica, ottenendo i due elementi allo stato metallico separati sotto forma di polvere, la quale risulta direttamente disponibile in qualità di lega madre per la produzione di nuovi magneti NdFeB.

Una variante messa a punto dall'Azienda *Rhône-Poulenc* consiste nella calcinazione diretta del rottame, in modo da provocare l'ossidazione di tutti i metalli presenti. La temperatura deve essere sufficientemente bassa al fine di evitare possibili fenomeni di sinterizzazione e quindi di conservare la natura granulare del materiale. Le terre rare ossidate possono poi essere sciolte mediante H_2SO_4 , HCl o HNO_3 . Gli ossidi di ferro solidi rimanenti possono così essere facilmente rimossi, mentre il liquido ricco in REEs viene direttamente inviato agli impianti di separazione.

L'impatto economico ed ambientale generato dal processo è notevole: a fronte del vantaggioso ottenimento di terre rare ad elevata purezza disponibili per qualsiasi applicazione industriale, la fase iniziale di calcinazione comporta un dispendio di energia e di reagenti piuttosto elevato, con conseguente produzione di ingenti quantitativi di rifiuti industriali. Al fine di ridurre o eliminare tali criticità sono stati messi a punto nuovi processi che consentono di evitare la calcinazione, promuovendo il recupero del ferro sotto forma di jarosite, ottenuta mediante una preliminare dissoluzione dei magneti con acido minerale. Il precipitato viene poi nuovamente trattato con HCl per convertirlo in FeCl_3 idoneo all'utilizzo nei sistemi di depurazione delle acque. Il liquido rimanente può essere inviato agli impianti di estrazione mediante opportuni solventi, al fine del recupero dei *REEs* in esso contenuti.

3.2.1.3 – Estrazione mediante liquidi ionici

In molti studi si ritiene che i liquidi ionici (*ionic liquids, ILs*) possano aumentare l'efficienza dei processi di estrazione con solvente di molti elementi metallici, e in particolare delle terre rare. Gli *ILs* presentano infatti basse pressioni di vapore, e poiché sono interamente costituiti da ioni, anche una buona conducibilità elettrica. Sono considerati validi sostituti dei composti organici nei processi di estrazione liquido-liquido, in quanto non sono generalmente volatili. Particolari membrane allo stato liquido, ottenute dalla dissoluzione di acidi organici e *ILs*, sono in grado di filtrare selettivamente ioni di *REEs* a scapito di ioni Fe^{3+} . Questo metodo di separazione può quindi essere sfruttato anche per l'estrazione delle terre rare a partire da soluzioni liquide di magneti NdFeB ad elevata concentrazione di ferro.

3.2.2 – Metodi pirometallurgici

Le tecnologie di idrometallurgia sono in genere paragonabili a quelle tipiche di estrazione delle terre rare dal minerale; esse perciò comportano ingenti sprechi di reagenti chimici. Inoltre, nella maggior parte dei casi, i principali costituenti della lega neodimio-ferro-boro devono essere dapprima ossidati (oppure fluorurati, o clorurati) e successivamente ridotti al fine di poterli rendere idonei alla produzione di magneti riciclati.

Come valide alternative a tali processi, al fine del recupero e riciclo dei *REEs* sono state messe a punto anche numerose tecniche di affinazione che sfruttano principalmente i fenomeni di diffusione del materiale allo stato liquido ad elevate temperature. Tali processi sono pertanto pirometallurgici, e si basano generalmente sulla rifusione della lega NdFeB o sull'estrazione

dei principali costituenti allo stato metallico per mezzo di metalli di transizione fusi. Come si vedrà nei prossimi paragrafi, nel novero rientrano anche tecniche che si adattano maggiormente al riciclo delle terre rare derivate da leghe NdFeB parzialmente ossidate, condizione tipica del rottame di recupero.

3.2.2.1 – Fusione diretta (*direct melting*)

La fusione diretta dei rottami derivati da magneti permanenti non è generalmente indicata per operazioni di recupero delle terre rare, in quanto il materiale di riciclo contiene quantità di ossigeno sufficienti a generare eccessive quantità di scoria liquida. Quest'ultima è in grado di sbilanciare fortemente gli equilibri termodinamici e cinetici del sistema, provocando l'ossidazione spinta dei *REEs* presenti in lega. Il processo non è nemmeno in grado di rimuovere le impurità carboniose del rottame, le quali, se trattenute nel materiale, provocano una diminuzione delle prestazioni magnetiche del futuro prodotto di riciclo. Per tali motivi si è suggerita l'introduzione di un riscaldamento preliminare della pezzatura al fine di provocare l'ossidazione del carbonio a CO₂ volatile, seguito da un trattamento termico in atmosfera di idrogeno in grado di ridurre il ferro. Solamente dopo aver eliminato ossigeno e carbonio è possibile aggiungere al liquido ottenuto calcio metallico, con conseguente riduzione degli ossidi REO; in questo modo le terre rare passano dalla fase scoria a quella metallica, provocando quindi un aumento del rendimento di recupero.

3.2.2.2 – Estrazione mediante metalli fusi (*liquid metal extraction*)

Nell'intento di ottenere prodotti di riciclo a bassissimi contenuti di ossigeno, carbonio, azoto e composti intermetallici, nonché di eliminare i processi di riduzione dei composti inorganici contenenti ferro e *REEs*, sono state ideate innovative procedure di recupero dei singoli costituenti in lega simili alle tecniche di estrazione liquido-liquido mediante solventi. Tuttavia questi ultimi non sono organici, bensì metallici. Infatti, mediante la fusione di opportune leghe metalliche ad elevata temperatura si provoca la separazione di ferro e terre rare della lega NdFeB attraverso la loro distribuzione selettiva all'interno di due fasi liquide immiscibili a differente densità. I metalli recuperati possono essere poi separati dalle rispettive fasi per sublimazione o distillazione. Le terre rare presentano una forte tendenza a distribuirsi all'interno della fase meno densa, tuttavia la principale difficoltà di separazione risiede proprio nell'ancor superiore tendenza del ferro e di altri metalli di transizione a ripartirsi nella medesima fase.

Al fine di risolvere tale inconveniente, si è tentato di non operare favorendo lo sviluppo di reazioni “liquido-liquido”, bensì “liquido-solido”. La lega solida NdFeB può essere infatti sciolta con magnesio liquido a 800 °C (o argento a T superiori ai 962 °C), il quale funge da agente di estrazione del neodimio. In tali condizioni quest’ultimo può essere disciolto mediamente per il 65%, mentre il ferro è praticamente insolubile. Si formano particelle di lega Nd-Mg (o Nd-Ag) che di fatto sono in grado di estrarre il neodimio dal resto del materiale, contenente ancora ferro e boro. Mediante una successiva distillazione sotto vuoto si separa ulteriormente il neodimio dal magnesio, mentre il rottame rimanente può essere riciclato come prodotto di colata ferroso di bassa qualità (cioè tale per cui la composizione non è particolarmente controllata). Nel caso della lega Nd-Ag, in vece della distillazione si effettua un’ossidazione del fuso che provoca la precipitazione di Nd_2O_3 insolubile. Ciò implica che la scelta del processo di estrazione più conveniente varia sia in funzione della disponibilità economica, sia del prodotto finale che si vuole ottenere (*REE* allo stato metallico, ossido, ecc.). Il grande vantaggio offerto dalle tecnologie di estrazione con solvente metallico risiede nella riciclabilità di quest’ultimo, riducendo al minimo gli sprechi di reagente e la generazione di rifiuti. D’altra parte, nemmeno queste tecniche si adattano al trattamento di rottame parzialmente ossidato; inoltre le tempistiche di processo sono piuttosto elevate (24 ÷ 72 h) ed è altresì necessario dissipare grandi quantità di energia termica per fondere il solvente, nonché per effettuare le operazioni di distillazione.

3.2.2.3 – Formazione di scoria vetrosa (*glass slag method*)

Questa particolare tecnologia consiste nel contatto fra la lega NdFeB ed un flusso di materiale fuso, che provoca l’estrazione selettiva dei *REEs* e la loro diffusione in fase scoria. Quest’ultima è in grado di raffreddarsi molto rapidamente vetrificando. Ad esempio, si può effettuare l’estrazione del neodimio mediante B_2O_3 allo stato liquido, con conseguente produzione di Fe- α e Fe-B. Il recupero del neodimio viene completato attraverso un processo di dissoluzione della scoria vetrosa in acido solforico, che determina la precipitazione della terra rara sotto forma di idrossido o solfato doppio. Come si può facilmente dedurre, questo metodo comporta una produzione aggiuntiva di rifiuti inorganici.

3.2.2.4 – Affinazione sotto scoria elettrofusa (*electroslag refining*)

Secondo questa tecnica, il rottame di magneti permanente viene fuso come elettrodo consumabile attraverso riscaldamento ad arco, oppure si aggiunge una opportuna quantità di scoria al bagno metallico preriscaldato. In entrambi i casi la scoria consiste in una miscela costituita in prevalenza da CaCl_2 e CaF_2 , che viene introdotta in pressione nel materiale fuso in maniera tale da rimuovere le impurità del rottame (C, H, N, O, Li, Na, Al, Zn, Mg e altri elementi metallici). Quando si sfrutta il riscaldamento con arco elettrico, mediante uno stampo raffreddato ad acqua si fa transitare il liquido dapprima attraverso lo strato di scoria, per farlo poi precipitare sul fondo dove può solidificare in tempi rapidi. Durante il passaggio delle gocce di liquido attraverso la scoria, quest'ultima filtra le impurità che diffondono da una fase all'altra, e rimangono ivi intrappolate. Similmente si opera mediante aggiunta della scoria solida al bagno fuso, tuttavia si deve attendere un tempo sufficiente affinché si instaurino gli equilibri impurità-scoria. Alla fine del processo quest'ultima galleggia sul metallo liquido, il quale può essere facilmente separato e colato in un recipiente raffreddato ad acqua.

Questa tecnologia è preferita per rottami relativamente puliti (come ad esempio magneti permanenti frantumatisi durante il processo di fabbricazione), in quanto il rifiuto proveniente dal consumatore è spesso eccessivamente contaminato. Per di più con questo metodo non si verifica la separazione delle terre rare dal ferro e dagli altri metalli di transizione. Di conseguenza la tecnica non risulta valida se lo scopo principale è quello di ricavare neodimio, disprosio e altri *REEs* per poi destinarli alla produzione di nuove leghe, anche differenti dalla NdFeB; tuttavia mostra elevate potenzialità in termini di riciclo di grandi quantità di materiale ad elevata purezza.

3.2.2.5 – Metodi di estrazione in fase gassosa

Le terre rare possono essere separate dalla lega NdFeB anche mediante reazioni in fase gassosa. Ad esempio, è possibile effettuare l'estrazione dei *REEs* mediante clorurazione o carboclorurazione, per mezzo di miscele gassose Cl-CO-N₂ (quest'ultimo utilizzato in qualità di gas di trasporto), con conseguente sublimazione e formazione di composti separabili in base alle differenze di volatilità. Tuttavia i cloruri di terre rare presentano volatilità inferiori rispetto a quelle dei comuni cloruri metallici e sono difficilmente separabili l'uno dall'altro. D'altra parte è nota la tendenza dei *REEs* a formare cloruri complessi a volatilità maggiore quando si trovano in presenza di cloruri alcalini o di alluminio. La formazione di questi particolari composti è contestuale ad un aumento della pressione di vapore. Il flusso di azoto trasporta le

nuove specie chimiche lungo sezioni del reattore (forno tubolare) a differente gradiente di temperatura, sulle cui pareti avviene la loro deposizione in zone preferenziali. Si verifica che i composti contenenti *REEs* si depositano in corrispondenza di zone ad elevata temperatura (800 ÷ 900 °C) mentre quelli contenenti cobalto, nichel e altri metalli lungo zone più fredde (500 ÷ 700 °C). Successivamente si trasformano i cloruri complessi di terre rare nei corrispondenti cloruri metallici anidri e cloruro di alluminio. I composti contenenti i restanti metalli (Fe, Cu, Zr, Al, ecc.) sono infine condensati per raffreddamento e raccolti all'esterno del forno.

La principale difficoltà processuale è legata alla elevata corrosività del cloruro di alluminio, che tende a formare HCl gassoso anche quando le concentrazioni d'acqua nel rottame sono minime. Inoltre sono generalmente necessarie elevate quantità di reagenti per poter clorurare gli elementi metallici. Nel caso del neodimio, tuttavia, l'estrazione in fase gassosa può essere condotta con minori consumi utilizzando cloruro di ammonio, mentre Fe- α e lega Fe-B rimangono in seno al rottame. Il cloruro di neodimio NdCl₃ così formatosi può essere separato mediante immersione in acqua.

3.3 – Considerazioni economiche e stime di impatto ambientale dei processi di produzione e riciclo

Sebbene la spinta all'individuazione di tecnologie di riciclo semplici ed efficaci possa potenzialmente contrastare la crescente diminuzione di risorse primarie a medio-lungo termine stimata per i *REEs* più critici, attualmente non è ancora stata valutata e quantificata la probabilità di rischio legato all'ambiente propria di questi innovativi processi. Non è quindi chiaro se accanto ad un vantaggio tecnologico si possa ottenere anche un vantaggio di tipo ecologico. Nondimeno, il problema dell'impatto ambientale si riflette anche sulle tecnologie di estrazione e produzione primaria dei magneti permanenti NdFeB, argomento che al giorno d'oggi risulta oggetto di ben pochi studi. Inoltre, anche se in letteratura sono disponibili articoli scientifici relativi a tecniche più moderne e innovative, poco o nulla viene riportato riguardo gli aspetti legati al rispetto dell'ambiente in termini di emissioni nocive ed inquinamento di suolo ed ecosistemi.

Nell'intento di offrire una valutazione al passo con l'evoluzione scientifico-tecnologica e l'attuale panorama economico, B. Sprecher, Y. Xiao *et al.* hanno comparato l'impatto ambientale derivato dalla produzione di 1 kg di materia prima (REO) al 99% di purezza, 1 kg

di magneti NdFeB derivati da risorse vergini e quello generato da una pari massa di magneti di composizione equivalente ma riciclati secondo due metodi differenti (raccolta manuale oppure triturazione) ⁽¹⁵⁾. Lo studio è stato effettuato adottando la metodologia *LCA* (*Life Cycle Assessment*) sulla base dei processi tecnologici più sfruttati in Cina. Si sono nel contempo analizzati tre possibili scenari contestuali: il primo (A1) tiene conto dei migliori processi in grado di fabbricare magneti permanenti destinati ai prodotti *high-tech*; il secondo (A2), considerato il più attinente all'attuale realtà industriale, è volto alle tecniche relativamente poco costose e adatte alla produzione di largo consumo in funzione del progresso tecnologico cinese, intento ad abbandonare progressivamente i vecchi sistemi produttivi in favore dei nuovi; il terzo (A3), meno probabile, è correlato alla produzione dei magneti per dispositivi *low-tech*, mediante tecnologie poco efficienti e ormai superate.

Supponendo che ciascun magnete prodotto pesi mediamente dai 10 ai 20 g, di non includere le fasi di assemblaggio del prodotto finito con il dispositivo elettromagnetico finale (motore elettrico, *HDD*, ecc.), di non inserire elementi aggiuntivi in lega come il disprosio ed infine di considerare i composti intermedi sempre come semplici ossidi REO, si sono ricavati i seguenti risultati relativi alla stima di differenti parametri di impatto ambientale valutati per ciascuna fase principale di estrazione degli ossidi REO, di produzione o di riciclo dei magneti (tabelle 3.1, 3.2, 3.3):

Tabella 3.1 – Parametri di impatto ambientale stimati mediante LCA per 1 kg di REO non di riciclo ⁽¹⁵⁾.

name	1 kg REO, high-tech scenario	1 kg REO, baseline scenario	1 kg REO, low-tech scenario	unit
eutrophication potential	0.12	0.15	0.18	kg NO _x -Eq
acidification potential	0.14	0.17	0.22	kg SO ₂ -Eq
photochemical oxidation (summer smog)	5.3-E03	6.5-E03	8.5-E03	kg ethylene-Eq
climate change	12	14	16	kg CO ₂ -Eq
ionizing radiation	3.9 × 10 ⁻⁰⁸	4.1 × 10 ⁻⁰⁸	4.4 × 10 ⁻⁰⁸	DALYs
freshwater aquatic ecotoxicity	2.7	3.0	3.5	kg 1,4-DCB-Eq
stratospheric ozone depletion	2.5 × 10 ⁻⁰⁶	2.7 × 10 ⁻⁰⁶	3.0 × 10 ⁻⁰⁶	kg CFC-11-Eq
human toxicity	36	140	320	kg 1,4-DCB-Eq

Tabella 3.2 – Parametri di impatto ambientale stimati mediante LCA per 1 kg di REO riciclati ⁽¹⁵⁾.

name	primary NdFeB magnet, baseline	recycled NdFeB magnet via hand picking	recycled NdFeB magnet via shredding	unit
eutrophication potential	1.9-E01	7.7-E03	3.2-E02	kg NO _x -Eq
acidification potential	0.44	0.027	0.20	kg SO ₂ -Eq
photochemical oxidation (summer smog)	1.7-E02	1.1-E03	8.0-E03	kg ethylene-Eq
climate change	27	3.3	10	kg CO ₂ -Eq
ionizing radiation	5.1 × 10 ⁻⁰⁸	2.0 × 10 ⁻⁰⁸	8.1 × 10 ⁻⁰⁸	DALYs
freshwater aquatic ecotoxicity	14	5.3	11	kg 1,4-DCB-Eq
stratospheric ozone depletion	2.6 × 10 ⁻⁰⁶	9.3 × 10 ⁻⁰⁸	1.0-E06	kg CFC-11-Eq
human toxicity	150	3.6	28	kg 1,4-DCB-Eq

Tabella 3.3 – Dettaglio sul complesso della produzione dei magneti NdFeB ⁽¹⁵⁾.

name	[A1] high-tech, primary, NdFeB magnet	[A2] baseline, primary, NdFeB magnet	[A3] low-tech, primary, NdFeB magnet	unit
eutrophication potential	0.14	0.19	0.30	kg NOx-Eq
acidification potential	0.37	0.44	0.66	kg SO ₂ -Eq
photochemical oxidation (summer smog)	1.4-E02	1.7-E02	2.6-E02	kg ethylene-Eq
climate change	21	27	41	kg CO ₂ -Eq
ionizing radiation	4.1 × 10 ⁻⁰⁸	5.1 × 10 ⁻⁰⁸	7.2 × 10 ⁻⁰⁸	DALYs
freshwater aquatic ecotoxicity	13	14	20	kg 1,4-DCB-Eq
stratospheric ozone depletion	2.0 × 10 ⁻⁰⁶	2.6 × 10 ⁻⁰⁶	3.9 × 10 ⁻⁰⁶	kg CFC-11-Eq
human toxicity	42	150	470	kg 1,4-DCB-Eq
cumulative energy demand	260	330	490	MJ-Eq
ore use (4.1% REO)	28	43	76	kg

Secondo tali valutazioni, gli autori deducono che per quanto concerne il processo di estrazione primaria del materiale dal minerale, la maggior quota di impatto ambientale dipende fortemente dalle fasi a più elevato consumo energetico (tabella 3.1). Se si tratta di tecnologie non particolarmente avanzate (cioè caratterizzate da un margine consistente di inefficienza e prive di sistemi di controllo delle emissioni), in aggiunta al dispendio energetico è presente anche un alto rischio per la salute dell'uomo, a sua volta fortemente correlato alla liberazione di acido fluoridrico nell'aria ambiente durante la fase di arrostitimento del minerale ricco in *REE*.

In termini di riciclaggio dei magneti NdFeB, i risultati in tabella 3.2 mostrano che il metodo di separazione manuale presenta mediamente il minor impatto ambientale e il minor rischio per la salute umana, sia rispetto alla tipica tecnologia di produzione, sia rispetto al riciclo mediante *shredding*; i motivi principali sono legati sia al basso consumo energetico complessivo, sia al fatto che il processo stesso non include fasi particolarmente inquinanti. Per quanto riguarda quest'ultimo, la maggior quota di impatto ambientale è presentata proprio dalla tossicità nei confronti dell'uomo. Tuttavia sembra che la differenza di efficienza fra un processo di riciclo ed un altro non si evinca in maniera così significativa osservando i soli parametri ambientali, bensì indagando anche le effettive perdite di materiale utile durante ciascuna fase. Si stima infatti che in media, per 1 kg di magneti non riciclati più del 50% della quantità di Nd iniziale venga perduto in scarti di lavorazione già nei primissimi trattamenti di arricchimento del minerale, percentuale che sale al 64% considerando il processo produttivo complessivo. Il riciclaggio mediante *shredding* comporta addirittura la perdita di più del 90% del neodimio contenuto nei magneti di partenza, il che evidenzia come questa tecnologia sia altamente inefficace ai fini del recupero del *REE* a vantaggio del riciclo manuale. Quest'ultimo consente il riutilizzo del materiale seguendo solamente le fasi finali del processo di produzione tradizionale e senza effettuare frantumazioni o altre operazioni ad alto dispendio energetico. Di

conseguenza, è evidente come il riciclo del neodimio (o delle altre eventuali terre rare incluse in un magnete permanente come Dy, Eu, Tb, ecc.) dipenda in maniera critica dalla tecnologia adottata per il recupero del materiale usato, sebbene in termini ecologici il riciclaggio in sé è e sarà un fattore positivamente incisivo sulla produzione primaria. È inoltre necessaria una rivalutazione di alcuni processi di riciclo già sperimentati in proporzione allo spreco di materia prima, sebbene generalmente il progresso tecnologico comporti anche in questi casi dei notevoli benefici ambientali.

La tabella 3.3 mostra infine che, adottando le migliori tecnologie di produzione attualmente disponibili (scenario A1), è possibile ottenere un risparmio di materia circa pari al 35%, consumando il 22% in meno di energia rispetto ai processi più diffusi in ambito industriale e sfruttati per magneti destinati a prodotti di uso comune (scenario A2). Sebbene entrambi gli scenari presentino una certa quota di inquinamento acquatico dovuto essenzialmente all'utilizzo del nichel per la protezione dei dispositivi dalla corrosione, l'indice di tossicità nei confronti dell'uomo di A1 è ridotto del 72% in quanto si sono supposti inclusi i più efficienti sistemi di controllo delle emissioni gassose nocive. La situazione presentata dallo scenario A3 è notevolmente peggiore rispetto a quella di A2, con il 32% di energia consumata addizionale, il 77% di materia prima in più necessaria per 1 kg di prodotto finito e soprattutto un rischio tossico superiore per circa il 68%.

Capitolo 4

Strumentazione di caratterizzazione

Una volta descritto il panorama economico e il contesto relativo alle principali tecnologie di produzione e riciclo dei magneti permanenti in lega NdFeB, verranno esposte nel dettaglio le procedure di tipo idrometallurgico e pirometallurgico testate nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova adottate per il recupero del neodimio. Questo capitolo è dedicato alla strumentazione utilizzata per la caratterizzazione dei materiali, mentre le procedure seguite per la preparazione dei campioni e i risultati degli esperimenti saranno discussi e commentati più approfonditamente nel corso del capitolo 5.

4.1 – Microscopio ottico metallografico

(OM – Optical Microscope)

Il microscopio ottico permette di osservare la superficie di un campione mettendone in evidenza i costituenti strutturali. È quindi possibile analizzare la forma, la disposizione e la dimensione di ciascun componente caratteristico del pezzo in esame.

La luce emessa da un'apposita sorgente di illuminazione (lampada) viene focalizzata da un sistema di lenti ed opportunamente deviata mediante uno specchio semitrasparente o un prisma, allo scopo di renderla coassiale con l'obiettivo del microscopio metallografico. L'illuminazione del campione deve essere sufficientemente intensa ed uniforme in corrispondenza della superficie di osservazione.

L'obiettivo dell'apparecchio riceve la luce riflessa dal pezzo analizzato restituendone un'immagine ingrandita. Un sistema di filtri consente di eliminare i disturbi e le perdite di potere risolutivo, catturando le lunghezze d'onda maggiori (come ad esempio quelle

corrispondenti alla luce rossa). L'osservazione al microscopio ottico metallografico viene eseguita avvicinando l'occhio all'oculare (figura 4.1).

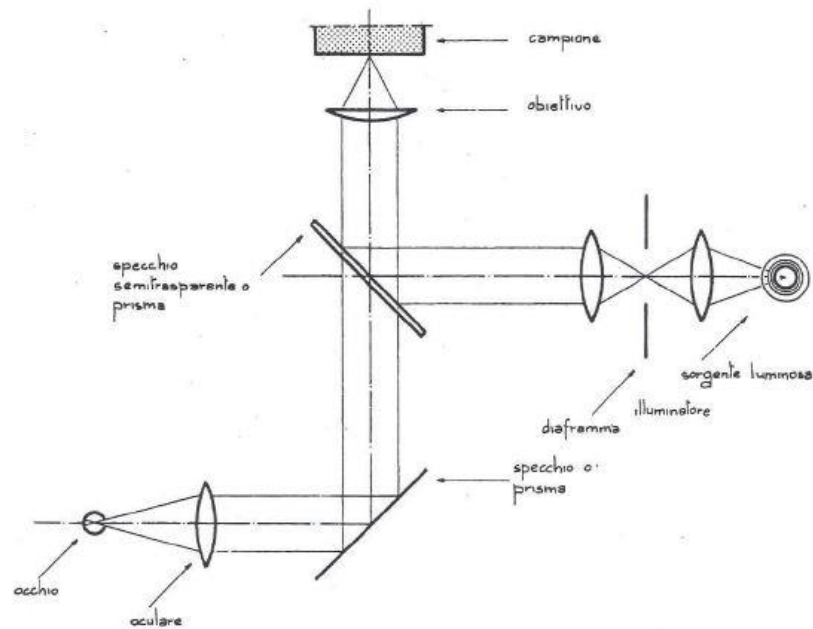


Figura 4.1 – Schema di funzionamento di un microscopio ottico.

Si definisce l'ingrandimento di un *OM* come il rapporto fra la distanza di due punti dell'immagine e quella misurata direttamente sulla superficie del campione, ed è calcolabile eseguendo il prodotto fra gli ingrandimenti parziali di obiettivo ed oculare. Normalmente l'ingrandimento di un microscopio ottico metallografico è compreso fra 50X e 1000X.

L'apparecchio utilizzato per la presente attività di tesi è un modello Leica DMRE dotato di fotocamera Zeiss Axiocam ERc 5s per l'osservazione diretta dell'immagine sullo schermo di un *PC* interfacciato con l'apparecchio (figura 4.2, a pagina seguente).

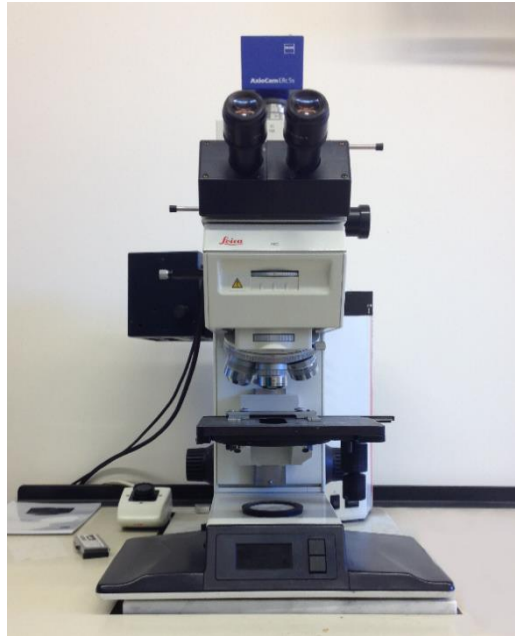


Figura 4.2 – Microscopio ottico metallografico in dotazione al DII-UNIPD.

4.2 – Microscopio ottico stereoscopico

Questo strumento di caratterizzazione differisce dal microscopio ottico metallografico in quanto sfrutta due percorsi ottici anziché uno soltanto, allineati in maniera diversa e terminanti ciascuno con un proprio sistema obiettivo-oculare. Le immagini ingrandite prodotte da ciascun sistema di lenti si formano quindi a differenti angolazioni, e vengono destinate rispettivamente all'occhio destro e sinistro. L'osservazione contemporanea attraverso entrambi gli oculari consente di visualizzare un'unica immagine stereoscopica ottenuta per sovrapposizione delle due precedenti.

L'illuminazione del campione sfrutta i raggi luminosi riflessi dalla sua superficie. Il sistema di ingrandimento può consistere nell'accoppiamento di due obiettivi a magnificazione non variabile, oppure in una variazione continua del grado di ingrandimento secondo specifici intervalli. In quest'ultimo caso è possibile inserire un certo numero di obiettivi ausiliari in grado di aumentare ulteriormente l'ingrandimento in base a determinati coefficienti. Il microscopio ottico stereoscopico si presta all'osservazione dettagliata di superfici e sezioni trasversali dei campioni, in assenza di vuoto, di particolari trattamenti o di attacchi chimici sul pezzo da analizzare.

L'apparecchio utilizzato in sede di attività, in dotazione al laboratorio metallografico del *DII-UNIPD*, è un modello Zeiss Stemi 2000-C, provvisto di fotocamera Zeiss Axiocam ERc 5s per l'osservazione diretta dell'immagine sullo schermo di un *PC* interfacciato al microscopio (figura 4.3).



Figura 4.3 – Microscopio ottico stereoscopico in dotazione al DII-UNIPD.

4.3 – Microscopio elettronico a scansione (SEM – Scanning Electron Microscope)

Dotato di ottima risoluzione ad elevati ingrandimenti e capace di rendere la tridimensionalità della topografia superficiale dei campioni, il microscopio elettronico a scansione sfrutta l'effetto di un fascio elettronico direzionato selettivamente sulla zona di analisi, producendo differenti tipi di segnali opportunamente interpretabili mediante un apposito *software* collegato all'apparecchio. I dati ricevuti in risposta all'interazione fascio-superficie possono fornire informazioni utili sia sulla morfologia del pezzo esaminato, sia sulla sua composizione chimica, sia sulla struttura cristallina. Lo strumento è quindi in grado di scansionare progressivamente la superficie del campione, generando su uno schermo un'immagine *2D* raffigurante i picchi di intensità del segnale corrispondenti a ciascuna area analizzata. Contemporaneamente si ha la

possibilità di ingrandire o rimpicciolire il campo di azione dello *scanner*, il che si traduce in una modifica dell'ingrandimento dell'immagine relativa al campione.

Un ulteriore vantaggio del *SEM* consiste nel poter effettuare caratterizzazioni puntuali, oltre che estese ad una determinata area superficiale; ciò è possibile mediante un sistema spettroscopico a raggi X a dispersione di energia (*EDS – Energy Dispersive (X-Ray) Spectroscopy*), intercomunicante con l'apparato di scansione. Uno schema esemplificativo del funzionamento di un comune *SEM* è illustrato in figura 4.4:

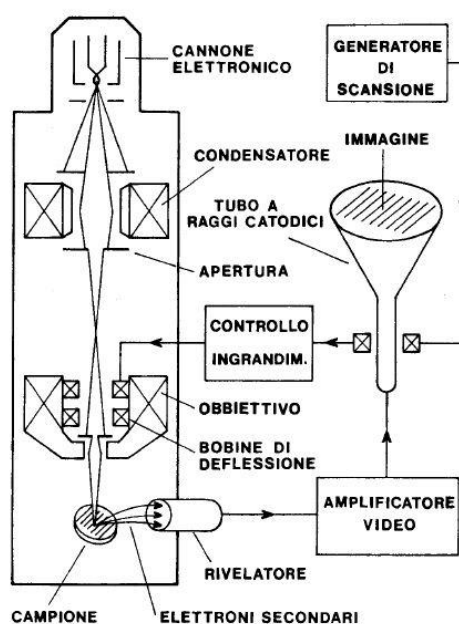


Figura 4.4 – Schema di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione.

Il fascio prodotto dal microscopio elettronico si genera attraverso un filamento di tungsteno per effetto termoionico. Il campo elettrico che si instaura fra il filamento stesso (catodo) e il campione in esame (anodo) consente di accelerare il moto degli elettroni prodotti. La tensione acceleratrice è solitamente compresa nell'intervallo $1 \div 50$ kV, con conseguente variazione della corrente elettronica fra 10^{-8} e 10^{-7} A. La focalizzazione del fascio è eseguita da un sistema di lenti elettromagnetiche all'interno di un'apposita colonna, in presenza di vuoto (10^{-5} torr), mentre il puntamento direzionato e la traslazione secondo righe parallele di scansione sono regolati da una coppia di bobine deflettrici incorporate nell'obiettivo. In questo modo si possono scandire regioni quadrate o rettangolari della superficie del campione.

Il segnale emesso a seguito del bombardamento elettronico viene raccolto da un opportuno dispositivo rivelatore, il quale modula istantaneamente la luminosità degli *spots* sullo schermo in funzione dell'intensità.

Affinché la scansione possa avvenire, talvolta è necessario rendere il campione sufficientemente conduttore, di solito mediante la deposizione preliminare di un sottile strato di oro o carbonio sulla superficie.

Il microscopio elettronico a scansione impiegato per la caratterizzazione dei campioni ottenuti in questa attività di tesi è un modello Cambridge Stereoscan 440 SEM, provvisto di sonda Philips PV 800 EDS per le microanalisi spettrali (figura 4.5).



Figura 4.5 – Microscopio elettronico a scansione in dotazione al DII-UNIPD.

4.4 – Microscopio elettronico a trasmissione (TEM – Transmission Electron Microscope)

All'interno di un microscopio elettronico a trasmissione, il fascio di elettroni generato da un filamento di tungsteno per effetto termoionico è in grado di attraversare completamente il campione da analizzare, posto all'interno di un'apposita camera sotto vuoto. È necessario tuttavia che lo spessore del pezzo sia estremamente ridotto, solitamente dai 50 ai 500 nm. Il potere risolutivo dell'apparecchio è molto elevato, in quanto si riesce a distinguere due punti del campione ad una distanza reale dell'ordine del nanometro, o addirittura inferiore. Un complesso sistema di lenti elettromagnetiche consente di modulare l'ampiezza del fascio trasmesso, proiettando l'immagine così ingrandita su uno schermo fluorescente posto al di sotto del pezzo. Il campione viene quindi osservato su una retina (in rame o nichel) del diametro di qualche millimetro che consente l'osservazione in trasmissione delle maglie evitando l'interposizione di componenti in vetro, come invece avviene per il microscopio ottico.

Il TEM in dotazione al *DII-UNIPD* utilizzato per l'attività di tesi è un modello Geol 200 CX. Uno schema del funzionamento dell'apparecchio è riportato in figura 4.6.

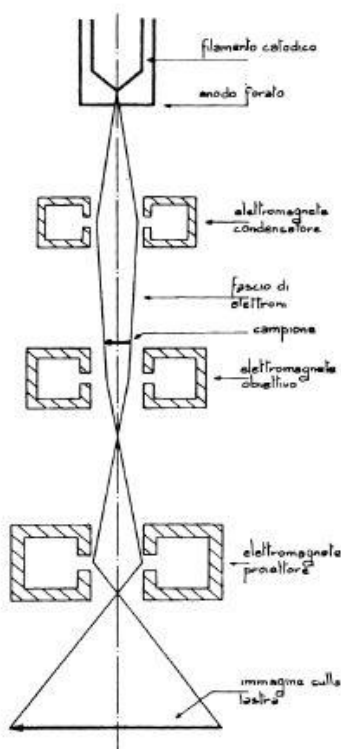


Figura 4.6 – Schema di funzionamento di un microscopio elettronico a trasmissione.

4.5 – Diffrattometro a raggi X (XRD – X-Ray Diffractometer)

La diffrazione a raggi X è un metodo di caratterizzazione non distruttivo particolarmente efficace soprattutto per quanto concerne la conoscenza della struttura cristallina di un dato campione solido o in polvere, organico oppure inorganico (purché cristallino). Mediante diffrazione è infatti possibile acquisire informazioni sulle costanti di cella unitaria, l'identificazione di eventuali fasi non ancora conosciute, l'orientazione più o meno casuale di singoli cristalli o addirittura la presenza di difetti o tensioni interne.

Ogni materiale a struttura ordinata è in grado di emettere uno spettro caratteristico una volta bombardato da un fascio di raggi X: la radiazione incidente viene diffratta in accordo con la *legge di Bragg*¹ secondo specifici angoli θ , corrispondenti a determinati piani cristallografici identificativi del composto/elemento analizzato. Lo spettro di diffrazione generato dal diffrattometro viene automaticamente confrontato con altri *outputs* relativi a composti noti, presenti all'interno di un vasto database memorizzato nel *software PC* comunicante con l'apparecchio.

L'intensità del segnale in funzione dell'angolo di diffrazione consente di individuare le simmetrie cristalline del campione, nonché le dimensioni della sua cella unitaria.

Il diffrattometro in dotazione utilizzato per la presente attività di tesi è un modello Siemens D5000, dotato di apposita lampada filtro Cu-K α .

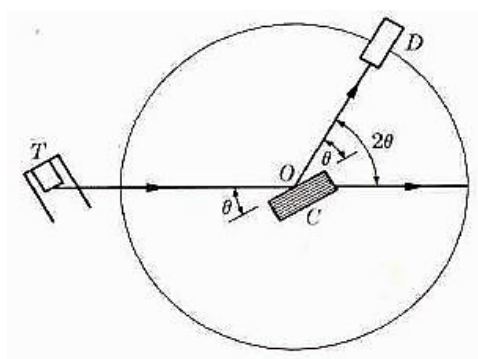


Figura 4.7 – Geometria interna e componenti di un comune diffrattometro a raggi X: tubo radiogeno (T), campione di analisi (C), angolo di diffrazione (θ), rivelatore (D).

¹ La *legge di Bragg* afferma che un fascio di raggi X monocromatici di lunghezza d'onda λ incidente su un piano reticolare ad un determinato angolo, è in grado di produrre diffrazione se il cammino dei raggi riflessi dai piani successivi (posti a distanza d l'uno dall'altro) è pari ad un multiplo di λ .

Capitolo 5

Prove idro- e pirometallurgiche: procedure e risultati

Con il presente capitolo si espongono i risultati dei test idrometallurgici e pirometallurgici su magneti permanenti NdFeB dismessi, effettuati durante l'intero periodo di attività. La presentazione comprende le procedure di preparazione dei campioni necessarie alla loro caratterizzazione, nonché le analisi *SEM* e *XRD* eseguite sui residui di lisciviazione e sui composti precipitati per aggiunta di idrossido di sodio o per riduzione con sodio boroidruro. Si riporta inoltre l'osservazione delle nanoparticelle di ferro mediante microscopio elettronico a trasmissione.

5.1 – Operazioni preliminari

5.1.1 – Smagnetizzazione

Per effettuare i test idrometallurgici e pirometallurgici è stato utilizzato rottame costituito da magneti permanenti sinterizzati in lega NdFeB, derivati da lavatrici domestiche. La forma di ciascun campione è a corona circolare, con diametro massimo di 1,4 cm e spessore pari a 0,5 cm (figura 5.1, a pagina seguente). Il materiale è stato collezionato tal quale, ovvero ancora magnetizzato e rivestito da un film protettivo anticorrosione. Allo scopo di verificare la composizione e la microstruttura dei campioni al microscopio ottico (*OM*), al microscopio stereoscopico ed elettronico a scansione (*SEM-EDS*) è stato quindi necessario effettuare una fase preliminare di smagnetizzazione.



Figura 5.1 – Magnete permanente in lega NdFeB.

La scelta dei parametri di processo ottimali per diminuire la forza magnetica è stata fatta in base ai risultati di un test effettuato da *Lee, Chen et al.* nel quale si dimostra che già dopo 1 h a 300 °C si verifica la totale rimozione del magnetismo ⁽¹⁶⁾. Si è quindi deciso di eseguire la smagnetizzazione introducendo direttamente i magneti permanenti in un forno a muffola (modello Nabertherm N 7/H in dotazione al *DII-UNIPD*, figura 5.2), riscaldandoli dalla temperatura ambiente fino a 300÷350 °C. La *T* di *target* è stata mantenuta costante per circa 1 h, indifferentemente dalla rampa di riscaldamento adottata. Durante la fase di caricamento nel forno, al fine di evitare fenomeni di attrazione magnetica potenzialmente dannosi per i pezzi stessi e per la camera refrattaria interna, si sono introdotti i campioni a gruppi di 4-5 esemplari già “legati” fra loro.



Figura 5.2 – Forno a muffola in dotazione al DII-UNIPD.

Al termine del trattamento termico i pezzi sono stati estratti ancora caldi, per poi raffreddarli all'aria ambiente per altri 45÷60 min.

5.1.2 – Rimozione dello strato anticorrosione

Dalla figura 5.3 si possono notare alcune tracce di ossidazione dello strato protettivo sulla superficie dei magneti. Il rivestimento deve essere tuttavia eliminato allo scopo di disporre della sola lega NdFeB per i trattamenti successivi, prevenendo fenomeni di contaminazione. Si è perciò seguito il classico schema di processo per il riciclo dei magneti permanenti, il quale prevede una primaria frantumazione del materiale, successiva o eventualmente contemporanea alla rimozione dello strato anticorrosione.



Figura 5.3 – Magnete permanente magnetizzato (a sinistra) e smagnetizzato (a destra). Si notano evidenti tracce di ossidazione dello strato protettivo superficiale dopo il trattamento termico di smagnetizzazione.

Per ciascun campione smagnetizzato è stata effettuata una lappatura ad umido per sfregamento del materiale su carte smeriglio in carburo di silicio (SiC) a granulometria progressivamente inferiore e su dischi rotanti rivestiti di panni morbidi (imbevuti a loro volta di una sospensione colloidale silicea costituita da un componente abrasivo ed un opportuno lubrificante). In questo modo è possibile ottenere una superficie “a specchio”. Per la rimozione dello strato anticorrosione a livello del diametro interno è stato impiegato un trapano dotato di un’apposita punta abrasiva. I campioni lappati mostrano una superficie lucida di colore grigio scuro, tipica della lega metallica neodimio-ferro-boro costituente i magneti permanenti.

5.1.3 – Frantumazione dei magneti dismessi

La frantumazione della pezzatura è stata effettuata meccanicamente mediante martellatura, in maniera tale che il diametro delle particelle fosse compreso fra 0.5 e 2 mm, sebbene sia doveroso aggiungere che, data la fragilità del materiale, la graniglia ottenuta presenta inevitabilmente una forma piuttosto irregolare, come si può notare dalla figura 5.4:

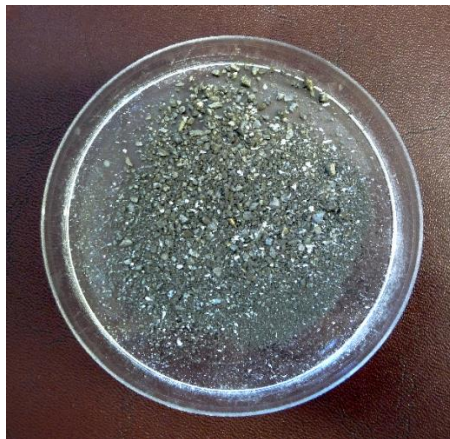


Figura 5.4 – Polvere di lega NdFeB ottenuta per frantumazione meccanica dei magneti dismessi.

Le polveri ricavate da ciascun magnete sono state raccolte assieme per essere sottoposte alle prove pirometallurgiche (scorificazione) ed idrometallurgiche (lisciviazione acida e precipitazione selettiva).

5.2 – Procedure di preparazione dei campioni per la caratterizzazione

5.2.1 – Microscopio elettronico a scansione e microscopio ottico

Alcuni magneti integri e ancora provvisti dello strato protettivo sono stati dapprima troncati a livello della sezione trasversale di mezzera per mezzo di una microtroncatrice a lama circolare, per poi essere inglobati a freddo in blocchetti cilindrici di resina epossidica idonei al caricamento nella camera portacampioni del microscopio ottico a scansione. A tale scopo si è utilizzato un piccolo stampo cilindrico, sul cui fondo si è depositato dapprima il campione con le superfici di taglio rivolte verso il basso, poi la miscela liquida [resina + induritore]. Una volta reticolato il polimero nell'arco di circa 24 h, si è estratto il blocchetto solidificato dallo stampo mediante martellatura, dopodiché si è proceduto ad un'operazione di lappatura meccanica ad umido in corrispondenza della sezione di taglio, seguendo la medesima procedura vista nel precedente paragrafo. Il campione inglobato è del tutto simile a quello illustrato in figura 5.5a e b (a pagina seguente).

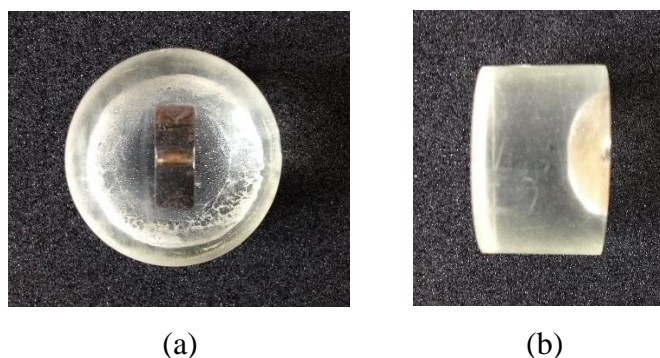


Figura 5.5 – Campione troncato ed inglobato a freddo in resina epossidica: sezione di troncatura (a); vista laterale (b).

A questo punto il magnete è pronto per essere osservato al microscopio elettronico a scansione caricandolo all'interno della camera portacampioni, oppure al microscopio ottico, posizionandolo opportunamente e fissandolo ai morsetti dell'apposita piastra.

5.2.2 – Microscopio ottico stereoscopico

Mediante stereomicroscopio si sono caratterizzati solamente i campioni di magnete polverizzato e scorificato destinati agli esperimenti di pirometallurgia. L'osservazione è stata condotta in aria, fissando opportunamente i frammenti dei campioni su lamine di plastica e ponendoli al di sotto del sistema di lenti obiettivo dell'apparecchio, variando l'intensità di illuminazione e regolando la messa a fuoco al fine di ottenere un'immagine stereoscopica delle sezioni trasversali dei pezzi il più possibile nitida e contrastata.

5.2.3 – Microscopio elettronico a trasmissione

Allo scopo di osservare le nanoparticelle di ferro prodotte per riduzione del corrispondente idrossido (§ 5.4.5.3) al TEM si è adottata la seguente procedura:

- il filtro contenente le nanoparticelle è stato parzialmente immerso in poche gocce di alcol isopropilico contenute in un vetrino. Con l'ausilio di una pipetta Pasteur si è proceduto al distacco della nanopolvere di ferro dal filtro per sfregamento, in maniera tale da ottenere una sospensione di particelle in alcol. Quest'ultima è stata travasata all'interno di una provetta assieme ad un volume di alcol isopropilico tale da raggiungere 3 mL di liquido;

- nel frattempo si è eseguita la pulizia della punta di un sonicatore (§ 5.4.2) immergendola in una soluzione di acqua distillata e alcol isopropilico e adottando un ciclo ad impulsi di 2 min al 60% della potenza di *output*;
- successivamente si è proceduto al trattamento della nanopolvere mediante ultrasuoni; si è settato un ciclo pulsato di 4-5 min all'85% della potenza di *output* del sonicatore, immergendo la testa della punta direttamente nella sospensione contenuta nella provetta.
- si è preparata la griglia portacampione da inserire nel *TEM*, poggiandola su un vetrino. Una volta terminato il ciclo di sonicazione, si è verificato che la sospensione trattata fosse sufficientemente torbida da poter ritenere che potesse contenere particelle nanometriche. Si sono prelevate due gocce dalla parte più alta del liquido mediante una pipetta Pasteur, depositandole sulla griglia portacampione;
- si è atteso un tempo sufficiente per l'essiccazione delle particelle e l'evaporazione dell'alcol isopropilico. A questo punto il campione è pronto per essere caratterizzato al microscopio elettronico a trasmissione.

5.2.4 – Diffrattometro a raggi X

Alcuni composti salini ottenuti per precipitazione selettiva sono stati caratterizzati mediante diffrazione ai raggi X. Una volta essiccata la polvere si è proceduto alla sua disposizione all'interno dell'apposita nicchia presente sulla piastra portacampioni del diffrattometro. Per evitare la formazione di cumuli in grado di invalidare la misura ed influenzare negativamente l'elaborazione del corretto diffrattogramma, si è fatto in modo di spianare il più possibile la polvere mediante un coltello, livellandola in corrispondenza della superficie della piastra.

5.3 – Caratterizzazione di un magnete permanente integro

Seguendo la procedura di preparazione del provino già descritta nel § 5.2.1 si è analizzata la sezione trasversale di un campione smagnetizzato, allo scopo di verificarne la corretta composizione, la conformazione della microstruttura interna e dello strato protettivo anticorrosione. Un'immagine scattata al microscopio ottico ad ingrandimento 200X (figura 5.6 a pagina seguente) rivela i dettagli di un triplo strato costituito da *layers* di nichel inframezzati da uno di rame, come confermato dalla corrispondente microanalisi *EDS* (figura 5.7a, b, c). Lo spessore totale dello strato è pari a 25 ÷ 30 µm. Si nota anche una marcata porosità, tipica della

lega metallica neodimio-ferro-boro e spesso sfruttata nei processi di riciclo dei magneti permanenti durante la fase di frantumazione per espansione mediante idrogeno gassoso.

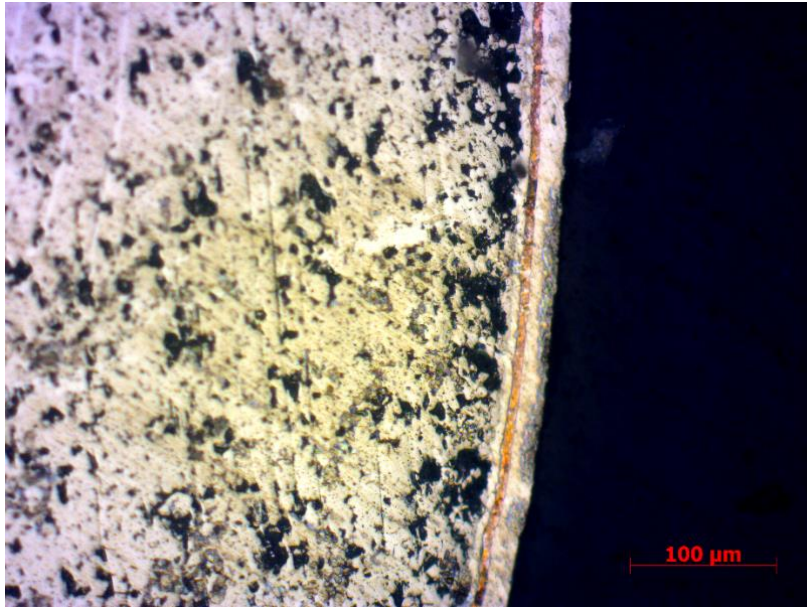
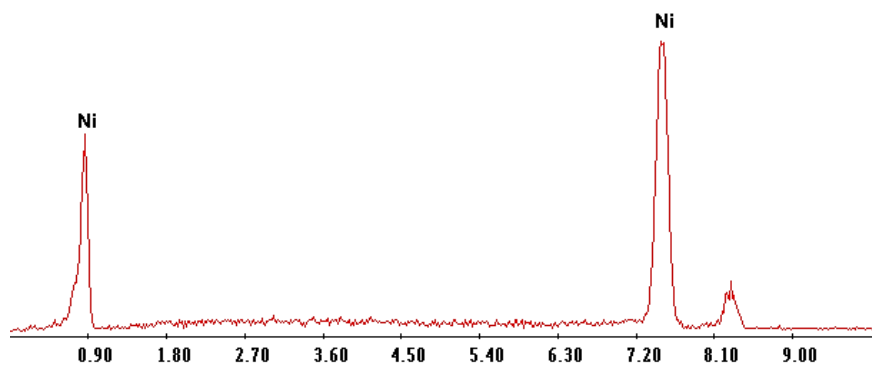
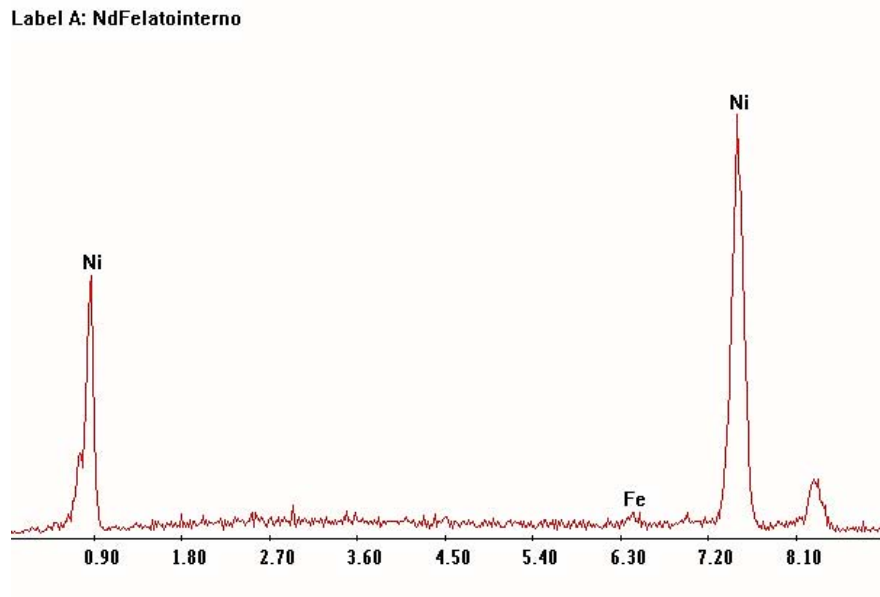


Figura 5.6 – Immagine OM della sezione trasversale di un magnete permanente in lega NdFeB (200X).

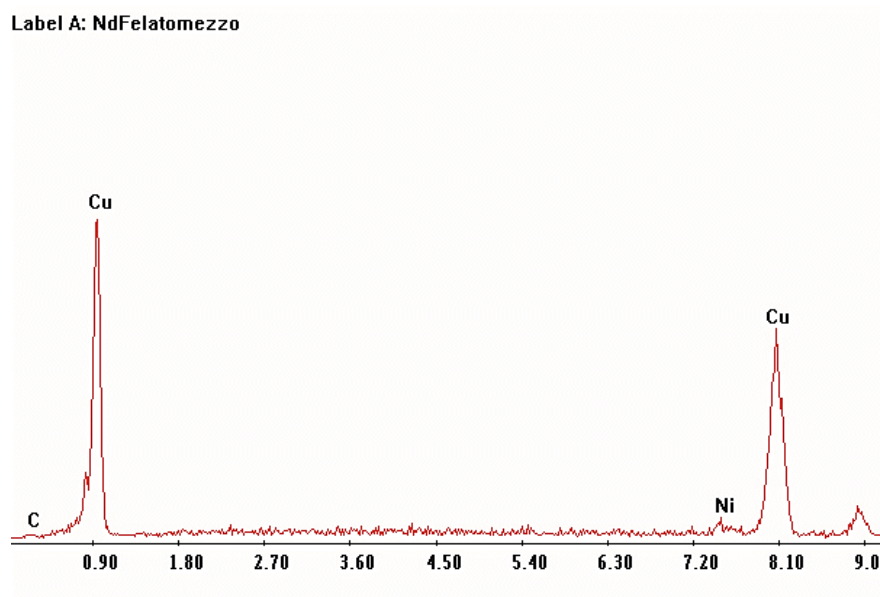
Label A: NdFeLaToesternò



(a)



(b)

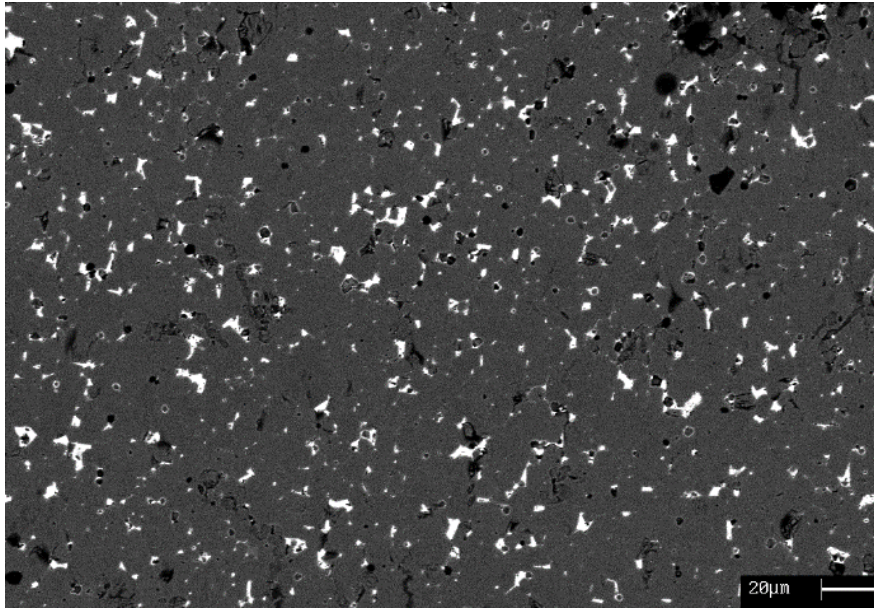


(c)

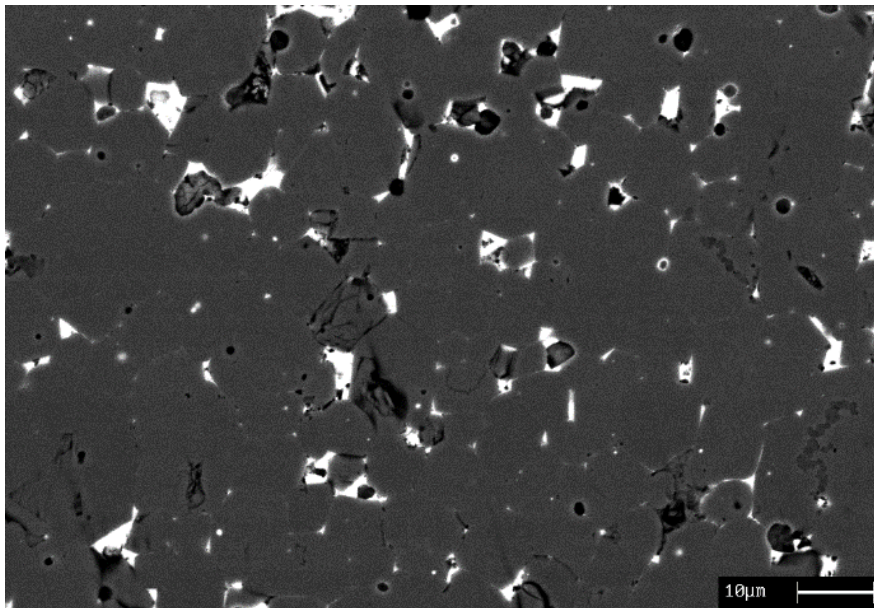
Figura 5.7 – Spettri EDS del rivestimento anticorrosione di un magnete permanente integro in lega NdFeB: strato esterno e interno di nichel (a), (b); strato intermedio di rame (c).

Le immagini ad elettroni retrodiffusi del medesimo campione scattate al SEM (figura 5.8a, b, c a pagina seguente) mettono in evidenza la particolare microstruttura della sezione trasversale,

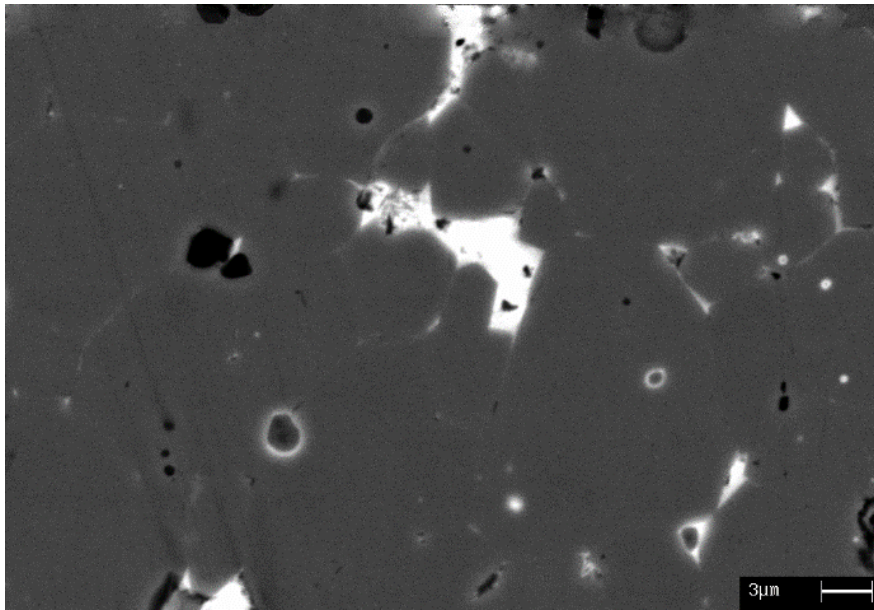
la quale presenta la dispersione di una fase chiara (ad elevate concentrazioni di neodimio ed altre terre rare come disprosio e praseodimio), all'interno di una matrice più scura (costituita principalmente da ferro), come si può notare dai corrispondenti spettri *EDS* in figura 5.9a, b, c.



(a)



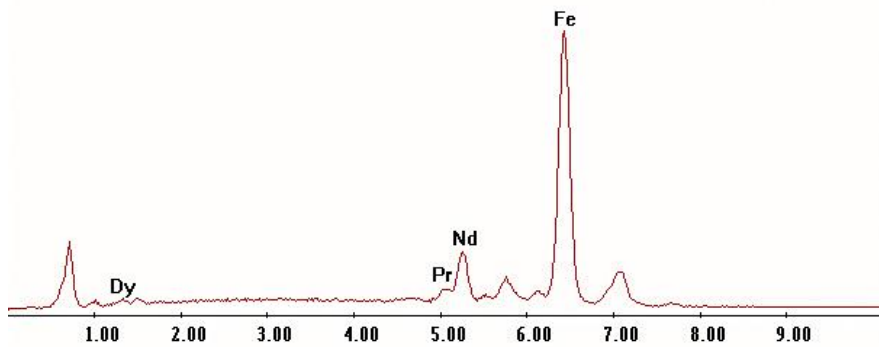
(b)



(c)

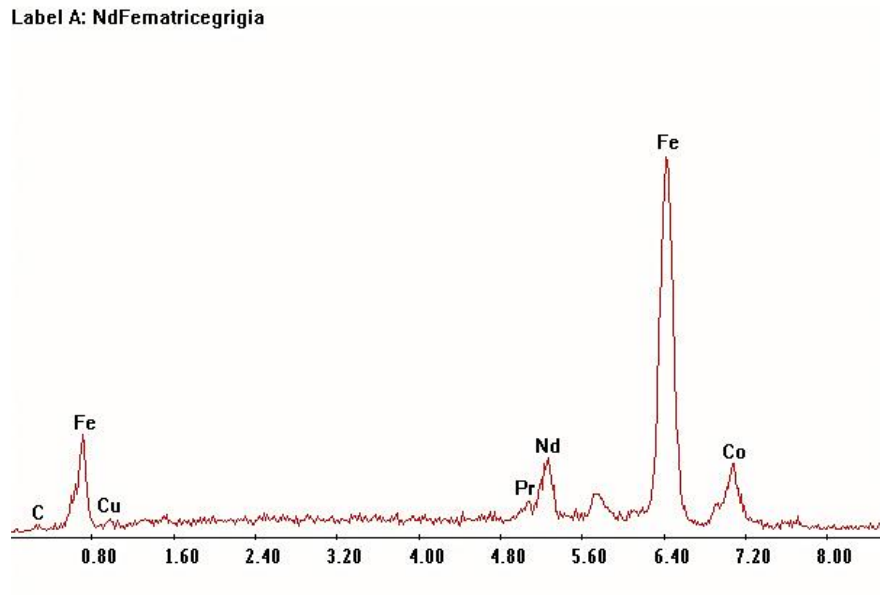
Figura 5.8 – Immagini SEM della sezione trasversale di un magnete permanente integro in lega NdFeB: estesa (a), particolare (b), fase chiara (c).

Label A: NdFeanalisiestesa



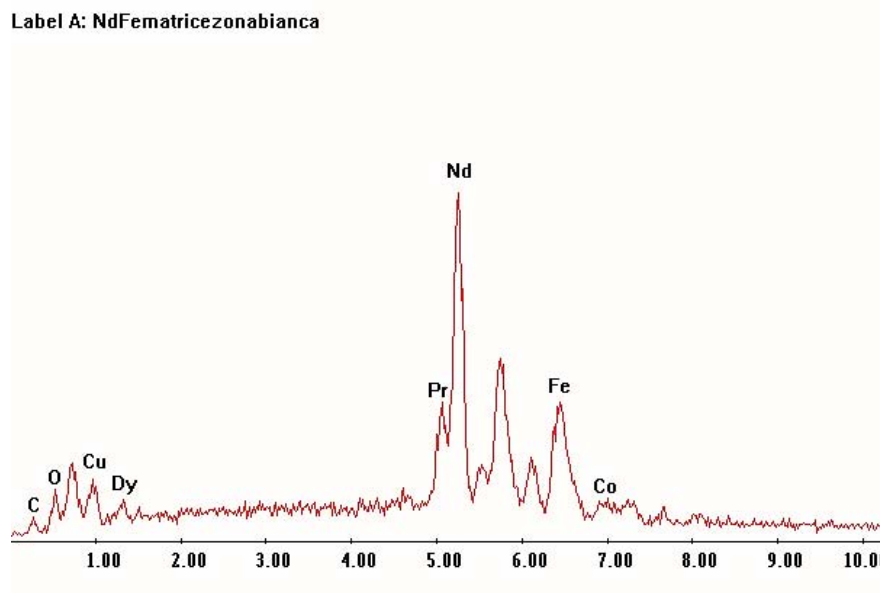
(a)

Label A: NdFematricegrigia



(b)

Label A: NdFematricezonabianca



(c)

Figura 5.9 – Spettri EDS della sezione trasversale di un magnete permanente integro in lega NdFeB: analisi estesa (a); analisi ristretta alla fase grigia (b); analisi ristretta alla fase bianca (c).

La composizione approssimata del campione riportata dall'analisi spettrale indica la presenza del 70.69% in massa di ferro, il 22.8% di neodimio e il restante 6.52% di praseodimio, erbio, disprosio e altri elementi (come ad esempio il cobalto). Il boro non è un elemento chimico sufficientemente pesante in grado di essere rilevato dal dispositivo *EDS*.

5.4 – Test idrometallurgici

5.4.1 – Acidi di lisciviazione e procedura generale

Le prove di lisciviazione acida del magnete permanente polverizzato sono state eseguite variando i più significativi parametri di processo (tipo e concentrazione di acido, tempo totale, grado di agitazione, temperatura, rapporto fra liquido e solido). I test sono stati eseguiti nell'intento di sciogliere quanto più possibile la polvere introdotta nel liquido di lisciviazione, in attesa di poter precipitare selettivamente le terre rare e il ferro nelle fasi successive del processo di recupero.

Allo scopo di valutare le migliori condizioni di processo per ottenere le più alte rese di estrazione del neodimio nei tempi più brevi, sono state effettuate numerose prove di dissoluzione della polvere di lega NdFeB sia in acido solforico (H_2SO_4 , Sigma-Aldrich, 93%) che in acido cloridrico (HCl, Sigma-Aldrich, 37%), sulla base della tecnica di recupero mediante lisciviazione acida e precipitazione selettiva delle terre rare proposta da *Lyman* e *Palmer* (descritta in sintesi nel § 3.2.1.1). Per gli esperimenti con acido solforico si è adottato un rapporto liquido/solido pari a 10:1 (20 mL di acido/2 g di magnete permanente frantumato), indicato dagli autori come il miglior compromesso per ottenere la più elevata efficienza di dissoluzione. Allo stesso modo, per le prove condotte in presenza di HCl si è impostato un rapporto ottimale di 30:1 per la maggior parte dei test effettuati, e in aggiunta si sono valutati gli effetti derivati da un maggiore consumo (50:1) o risparmio (10:1) di reagente liquido. Per i test condotti in presenza di H_2SO_4 si sono adottate le concentrazioni 1, 1.5 e 2 M, mentre 1, 2, 3 e 6 M per i test effettuati con HCl. Prima di effettuare i test di idrometallurgia, la polvere ricavata dalla frantumazione dei magneti dismessi è stata pesata mediante una bilancia di precisione, mentre l'opportuno volume di acido è stato versato in un *becker* di vetro graduato, premunito di agitatore magnetico.

La generica prova di lisciviazione si è ritenuta iniziata a partire dal momento in cui si è aggiunta la polvere di magnetite all'acido.

5.4.2 – Test con ultrasuoni

È noto che un ultrasuono propagantesi in un mezzo liquido induce in esso una risposta non lineare che prende il nome di *cavitazione acustica* (17). Questo particolare fenomeno fisico di fatto regola i processi sonochimici, provocando la formazione, la crescita e il successivo rapido collasso di piccole bolle. In caso di precursori volatili, il soluto diffonde in fase vapore all'interno della bolla in formazione, inducendone la progressiva crescita fino al raggiungimento di un volume critico, oltre il quale si verifica l'implosione catastrofica (figura 5.10):

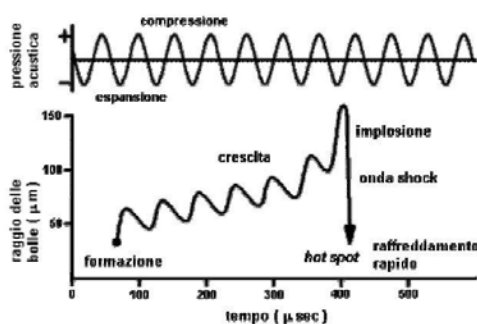


Figura 5.10 – Cavitazione acustica (17).

Si è dimostrato che nel momento in cui una bolla implode si può verificare la rottura di legami chimici anche molto forti. Secondo la *teoria del punto caldo (hot spot)*, il fenomeno di implosione di una bolla è talmente rapido da poter essere considerato praticamente adiabatico. Prima di collassare definitivamente e per un tempo molto breve (10^{-7} s), il contenuto gassoso di una bolla può presentare pressioni interne e temperature elevatissime (oltre i 10000 K e 1000 atm). Nelle zone circostanti al fenomeno si possono registrare velocità di raffreddamento davvero notevoli (dell'ordine di 10^{10} K/s); se i precursori non sono volatili, l'effetto chimico dell'ultrasuono può propagarsi anche per una distanza di 200 nm negli immediati dintorni della bolla. Conseguentemente all'implosione si propagano onde d'urto nel liquido, le quali sono in grado di sviluppare forze di taglio molto intense. L'effetto meccanico di tali forze genera quindi un gradiente di energia che le orienta a 90° rispetto alla direzione di emissione dell'ultrasuono.

Il conseguente riassetto del liquido durante il transito dell'onda ultrasonora è chiamato *flusso acustico*, e presenta una velocità media che può in genere variare fra i 20 e i 40 cm/s. Tale flusso è in grado di generare moti vorticosi all'interno di un liquido, agitandolo in maniera molto più efficiente rispetto ad un classico scuotimento mediante *stirrer* magnetico. Per di più, nel caso in cui si abbia la dispersione di un solido, il collasso di una bolla prossima alla superficie di quest'ultimo è tale per cui getti di fluido possono irrompere all'interno delle sacche gassose, colpendo la superficie del substrato con una velocità stimata di circa 100 m/s.

Di conseguenza, l'impiego degli ultrasuoni nei processi di lisciviazione acida dei magneti permanenti pre-frantumati può effettivamente incrementare l'efficienza di dissoluzione di neodimio, ferro e boro nella fase liquida, coadiuvando l'attacco chimico dell'acido mediante contributi di natura meccanica che stimolano un più rapido discioglimento della polvere. Quando una particella diminuisce le sue dimensioni, aumenta la sua superficie specifica e quindi anche la reattività nei confronti dell'agente di lisciviazione. Si può pertanto supporre che in quest'ottica l'utilizzo delle onde ultrasonore comporti tempi di processo più rapidi e una diminuzione del residuo, a parità di tempo di prova, rapporto liquido/polvere e concentrazione di acido.

Soprattutto nel corso dell'ultimo decennio, alcuni ricercatori hanno valutato l'introduzione di possibili varianti delle tecniche idrometallurgiche di lisciviazione consistenti nell'utilizzo di onde ultrasonore. Queste ultime sono direttamente generate all'interno della soluzione durante la fase di dissoluzione del rottame per aggressione continua da parte dell'acido. Nell'intento di valutare qualitativamente eventuali incrementi dell'efficienza di dissoluzione, sono stati pertanto effettuati test di lisciviazione con impiego degli ultrasuoni (*US*), generati da un sonicatore (modello Bandelin Sonopuls HD 2070 in dotazione al *DII-UNIPD*) provvisto di centralina per la regolazione di tempo totale, frequenza e potenza, nonché di dispositivo emettitore a punta cilindrica in lega di titanio. La frequenza di risonanza della punta è di 20 kHz e la potenza degli ultrasuoni adottata in questa sede è stata fatta variare nel ristretto intervallo $56 \div 59.5$ W ($80 \div 85\%$ della potenza di *output* del dispositivo). L'emissione dell'onda è pulsata, con intervallo attivo di 0.7 s e passivo di 0.3 s. Durante le prove con *US* si è mantenuta la soluzione in quiete senza agitazione magnetica, immergendo la punta del dispositivo ad una profondità pari a circa 1/3 dell'altezza della colonna di liquido (figura 5.11, a pagina seguente).



Figura 5.11 – Apparecchio generatore di ultrasuoni a punta cilindrica in dotazione al DII-UNIPD.

5.4.3 – Tempi di prova; controllo di temperatura e pH

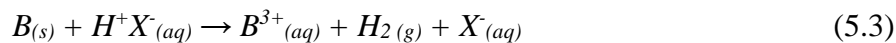
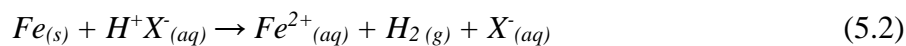
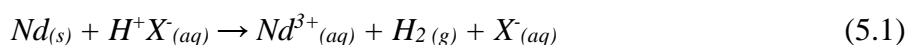
Per valutare le tempistiche ottimali di lisciviazione completa del rottame polverizzato, i test effettuati hanno coperto durate totali di 10, 20, 30, 45, 60, 90 min per H_2SO_4 , e di 30, 45, 165 min per HCl, con o senza impiego di ultrasuoni.

In ogni caso si è cercato di mantenere il grado di acidità finale del liquido compreso fra 0 e 1.0, indipendentemente dal tipo di reagente utilizzato, come previsto al fine di riprodurre le ottimali condizioni di processo e la massima dissoluzione del boro, degli elementi metallici e delle terre rare costituenti i magneti permanenti. In alcuni frangenti, inoltre, la prova si è lasciata procedere senza effettuare alcun riscaldamento del sistema (anche se si è notato che effettivamente le reazioni di ossidazione fra polvere e acido comportano da sole un aumento della T dal valore ambiente di 25 °C fino a 35 ÷ 45 °C, specialmente nei primi minuti). Per altri test si è invece deciso di riscaldare il sistema alla temperatura di 70 °C, mantenendola circa costante per l'intera durata del test, allo scopo di riprodurre approssimativamente le condizioni termiche generate da un possibile impiego delle onde ultrasonore. Queste ultime infatti si sono rivelate in grado di riscaldare spontaneamente il sistema ad una temperatura compresa fra i 60 e 80 °C misurata in prossimità della punta cilindrica del sonificatore già dopo 15 minuti, indipendentemente dal tipo di acido adottato. In un solo test si è provato a mantenere costante la T immergendo direttamente il *becker* contenente la soluzione acida all'interno di un bagno termostato a 25 °C per l'intera durata dell'esperimento.

Per le prove condotte a temperatura controllata, il recipiente contenente la soluzione di lisciviazione è stato posto sopra un'opportuna piastra riscaldante e ricoperto con un foglio di carta stagnola per prevenire, almeno in parte, fenomeni di eccessiva evaporazione dell'acido e di conseguente variazione del rapporto liquido/rottame.

Il controllo della T è stato effettuato manualmente per mezzo di un termometro ad intervalli temporali di 5, 10 o 15 min in funzione del tempo totale di prova; contestualmente, ad ogni dato termico si è corrisposta una misura sommaria del pH mediante cartine tornasole a 4 indicatori. Per tutte le prove di lisciviazione che non hanno previsto l'utilizzo del sonicatore si è mantenuta la soluzione moderatamente agitata mediante un opportuno *stirrer* magnetico; laddove si sono impiegati gli ultrasuoni, invece, si è sfruttato solamente il flusso acustico del liquido generato dalle onde emesse dalla punta del dispositivo. Quest'ultima è instaura nel liquido un gradiente termico: le registrazioni periodiche della temperatura sono sempre state effettuate negli immediati dintorni dell'emettitore e non in prossimità delle pareti del *becker*. Ciò vale anche per tutti gli altri test ad ultrasuoni effettuati.

In linea del tutto generale e indipendentemente dall'impiego delle onde ultrasonore, sin dai primi istanti di prova si può notare come le reazioni di ossidazione siano violente ed esotermiche, con formazione di numerose bolle gassose. Il neodimio infatti si scioglie con facilità in soluzioni acide (HX) diluite, ionizzandosi a Nd^{3+} con contemporanea liberazione di idrogeno gassoso. In maniera del tutto simile, anche il ferro e il boro migrano nel liquido di lisciviazione rispettivamente come ioni Fe^{2+} e B^{3+} :



Ad occhio nudo si osserva che la notevole capacità aggressiva dell'acido nei confronti della polvere metallica comporta anche una progressiva variazione del colore della soluzione di lisciviazione, a partire da una tonalità trasparente per poi virare al violaceo (figure 5.12a, b, c a pagina seguente).

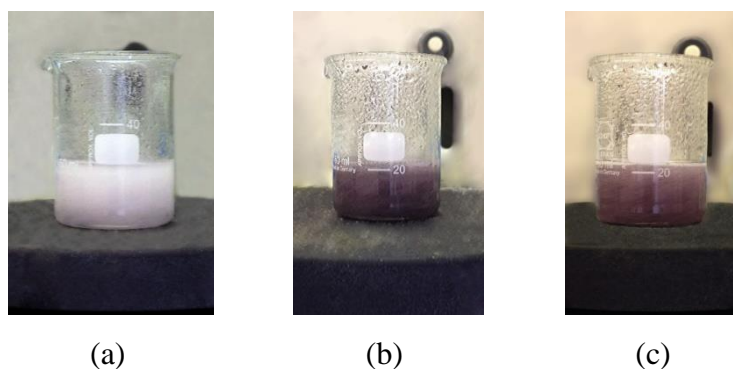


Figura 5.12 – Evoluzione temporale della lisciviazione acida: primi istanti di prova dopo l'introduzione della polvere (a); dopo 5 minuti (b); dopo 20 minuti (c).

Una volta terminato il test idrometallurgico, indipendentemente dal tipo di acido utilizzato, la soluzione comprensiva dell'eventuale residuo di polvere è stata versata in una provetta di plastica a fondo conico di volume pari a 50 mL e centrifugata per 10 min alla velocità di 3000 rpm. Laddove necessario, la soluzione ancora calda è stata preventivamente raffreddata con acqua corrente, spruzzata direttamente sulla superficie esterna del *becker* prima del travaso all'interno della provetta. Successivamente si è proceduto alla separazione definitiva della frazione liquida dal residuo versando quest'ultimo all'interno di una nuova provetta da 50 mL prelevandolo con una pipetta. Il residuo di polvere rimanente sul fondo conico è stato poi lavato 2 volte con acqua distillata adottando le medesime condizioni di centrifugazione. Si è quindi proceduto alla separazione del solido dall'acqua di lavaggio, al deposito su un piccolo vetrino circolare concavo e al caricamento in un essiccatore (modello Binder ED 53 in dotazione al *DII-UNIPD*) alla temperatura di 40 °C per almeno 4 h, al fine di rimuovere le tracce di umidità residua ed ottenere un residuo completamente deidratato (figura 5.13).



Figura 5.13 – Essiccatore in dotazione al *DII-UNIPD*.

Solamente dopo la fase di essiccazione la frazione non disciolta è stata pesata con un'apposita bilancia ad alta precisione per calcolare il rendimento di lisciviazione in termini di massa solida:

$$\eta = \left| \frac{m_{finale} - m_{iniziale}}{m_{iniziale}} \right| \cdot 100 \quad . \quad (5.4)$$

La polvere residua è stata quindi caricata sulla piastra portacampioni del microscopio elettronico a scansione, in attesa di essere fotografata e caratterizzata mediante *EDS*. La frazione liquida si è invece conservata all'interno della rispettiva provetta per il prosieguo delle fasi di recupero e separazione del neodimio dagli altri elementi (ferro e boro).

In un periodo di tempo di almeno 24 ÷ 48 h si è potuto osservare come tutte le soluzioni di lisciviazione a grado di acidità finale ottimale ottenute con acido solforico abbiano progressivamente virato il loro colore da violetto ad arancio scuro (figura 5.14), mentre quelle ricavate con acido cloridrico da violetto a giallo.



Figura 5.14 – Frazione liquida di lisciviazione mediante acido solforico dopo un periodo di quiete di 48 h.

In entrambi i casi, dopo semplici misure effettuate con cartine tornasole, tale variazione cromatica non sembra essere stata accompagnata da una variazione del pH delle soluzioni, perlomeno in *range* unitari, tanto che le soluzioni si sono utilizzate comunque per le prove di precipitazione selettiva (descritte nei paragrafi successivi).

5.4.4 – Analisi dei residui di lisciviazione acida

Di seguito si illustrano le prove effettuate con le relative procedure adottate, le immagini *SEM* ad elettroni retrodiffusi di ciascun residuo di lisciviazione e i risultati delle rispettive microanalisi *EDS*.

5.4.4.1 – Test con acido solforico

Si riportano in tabella 5.1 (a pagina seguente) i dati salienti sui test di lisciviazione effettuati con acido solforico. Al fine di classificare agevolmente ciascun esperimento si è adottata una nomenclatura valida per ciascuna prova:

[rapporto acido/polvere] [molarità dell'acido] [ultrasuoni (si/no)] [tempo totale]

Solamente per due test di eguale durata si è aggiunta un'ulteriore notazione dopo le precedenti: NAT per indicare che la prova è stata effettuata senza riscaldare la soluzione, CT per evidenziare che il test è stato condotto con controllo della temperatura. Si riportano anche le rese di lisciviazione in termini di massa di polvere disciolta a partire da quella iniziale (2 g), secondo la formula 5.4.

Tabella 5.1 – Test di lisciviazione con acido solforico.

#	prova	tempo (min)	ultrasuoni	moli H ₂ SO ₄	pH	temperatura (°C)	residuo metallico	massa polvere iniziale (g)	massa residuo finale (g)	rendimento di lisciviazione (η)
1	10:1 1M 1 h	60	no	1	0-5	nc	si	2	/	/
2	10:1 2M 1 h	60	no	2	0	nc	si	2	0.01013	99.49%
3	10:1 2M US 1 h	60	si	2	0	25 (termostata)	si	2	0.00555	99.72%
4	10:1 2M US 1h	60	si	2	0	60-65	si	2	0.00322	99.84%
5	10:1 2M 1:30 h	90	no	2	0	nc	si	2	0.0105	99.48%
6	10:1 2M US 1:30 h	90	si	2	0	nc	si	2	0.0004	99.98%
7	10:1 2M 1:30 h	90	no	2	0	60-65	si	2	0.01278	99.36%
8	10:1 2M US 1:30 h	90	si	2	0	56-76	si	2	0.0003	99.99%
9	10:1 2M US 1 h	60	si	2	0	71-80	si	2	0.00753	99.62%
10	10:1 2M 1 h	60	no	2	0	60-64	si	2	0.01972	99.01%
11	10:1 2M 1:30 h	90	no	2	0	60-71	si	2	0.02539	98.73%
12	10:1 2M US 1:30 h	90	si	2	0	65-73	si	2	0.00824	99.59%
13	10:1 2M US 1 h	60	si	2	0	73-77	no	2	0	100%
14	10:1 2M 30 min	30	no	2	0	63-65	si	2	0.05135	97.43%
15	10:1 2M US 30 min	30	si	2	0	71-78	no	2	0	100%
16	10:1 2M US 45 min	45	si	2	0	75-76	no	2	0	100%
17	10:1 2M 0:45h	45	no	2	0	65-66	si	2	0.0381	98.10%
18	10:1 1.5M US 45 min	45	si	1.5	0-4	63-75	si	2	/	/
19	10:1 2M 10 min NAT	10	no	2	0	35-43	si	2	0.52225	73.89%
20	10:1 2M US 10 min	10	si	2	0	62-69	si	2	0.22038	88.98%
21	10:1 2M 10 min CT	10	no	2	0	58-80	si	2	0.32353	83.82%
22	10:1 2M 20 min	20	no	2	0	61-71	si	2	0.2892	85.54%
23	10:1 2M US 20 min	20	si	2	0	73-78	si	2	0.00775	99.61%

nc : temperatura non controllata.

I test di lisciviazione effettuati in presenza di ultrasuoni non hanno previsto il riscaldamento artificiale del liquido, mentre per le altre prove si è indicato il *range* di temperatura entro il quale si sono mantenute le soluzioni. In questi ultimi casi il riscaldamento è stato effettuato a partire da T_{amb} , non appena si è aggiunta la polvere di rottame all'acido. Non si sono adottate particolari velocità di riscaldamento, sebbene sia stato comunque eseguito un periodico controllo della temperatura: ogni 15 min per i test di 30 min, 45 min, 1 h, 1 h 30 min; ogni 3 min per i test di 10 min; ogni 5 min per i test di 20 min.

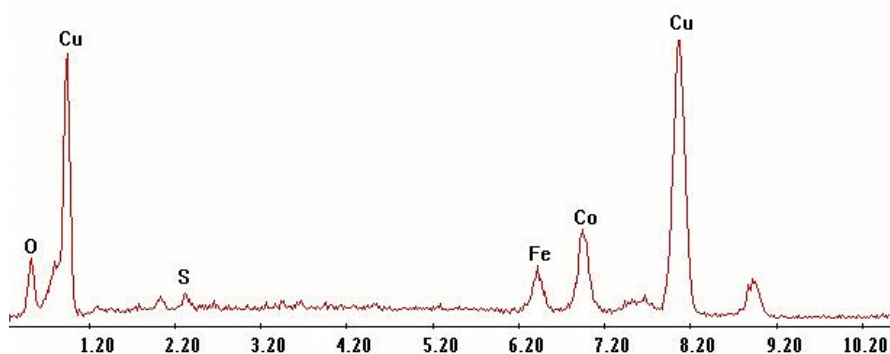
Contestualmente al monitoraggio della T sono state effettuate altrettante misurazioni del pH. Laddove il grado di acidità della soluzione non si è mantenuto pari a zero, o comunque inferiore a 1.0, si sono indicati i valori iniziali e finali.

(1) 10:1 1M 1 h

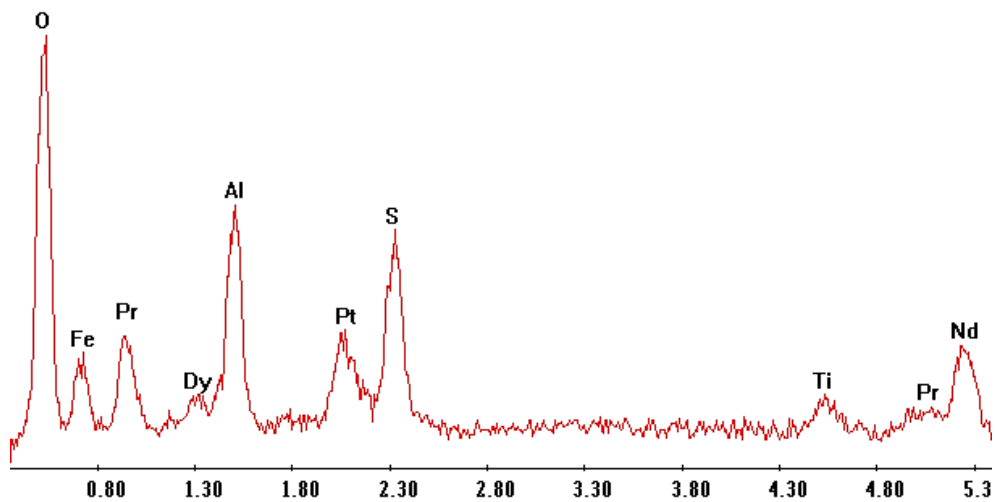
Si sono sciolti 2 g di polvere in una soluzione 1 M di acido solforico per 60 min, mantenendo un rapporto liquido/solido pari a 10:1. La concentrazione di ferro presente nel residuo di lisciviazione registrata dall'analisi *EDS* è molto elevata, assieme ad evidenti tracce di neodimio e praseodimio. Con questo test si conferma che soluzioni acquose di acido solforico più basse di 2 M non consentono di avere sufficiente disponibilità di ioni H^+ all'interno del liquido, con conseguenze negative sull'efficienza di dissoluzione della polvere di magnete permanente ⁽¹⁹⁾. Per questo motivo quasi tutte le restanti prove con H_2SO_4 sono state effettuate adottando la molarità ottimale.

Per di più, durante il test si è riscontrata una variazione del pH da 0 al valore finale di circa 5.0, con precipitazione del ferro sotto forma di idrossido (figura 5.15a). Alcune particelle del residuo contengono rame in elevate quantità, come mostrato dall'analisi estesa.

Label A: Estesacamp10



(a)

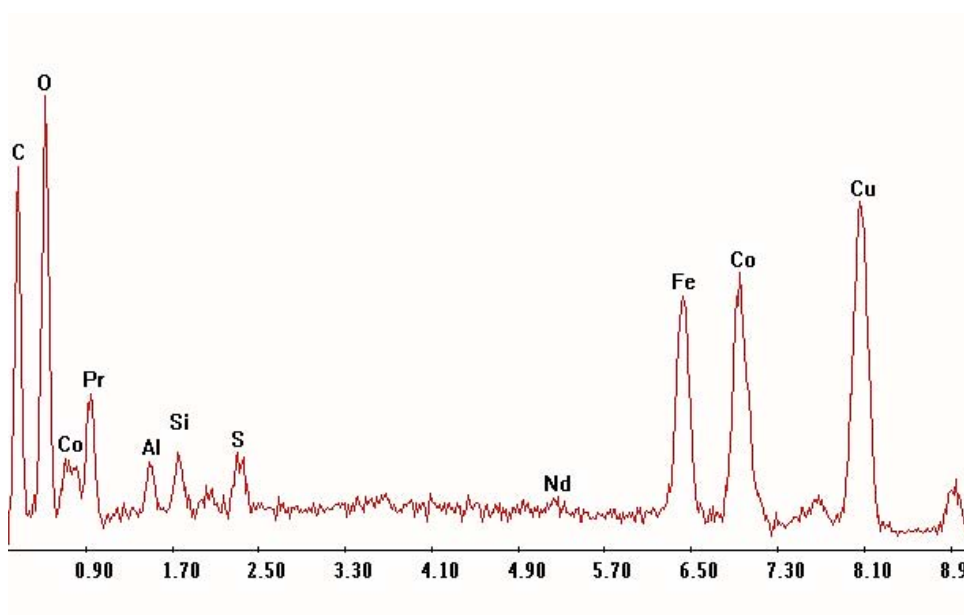


(b)

Figura 5.15 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione ottenuto dal test idrometallurgico con acido solforico (1); analisi estesa (a); analisi puntuale di una particella laminare (b).

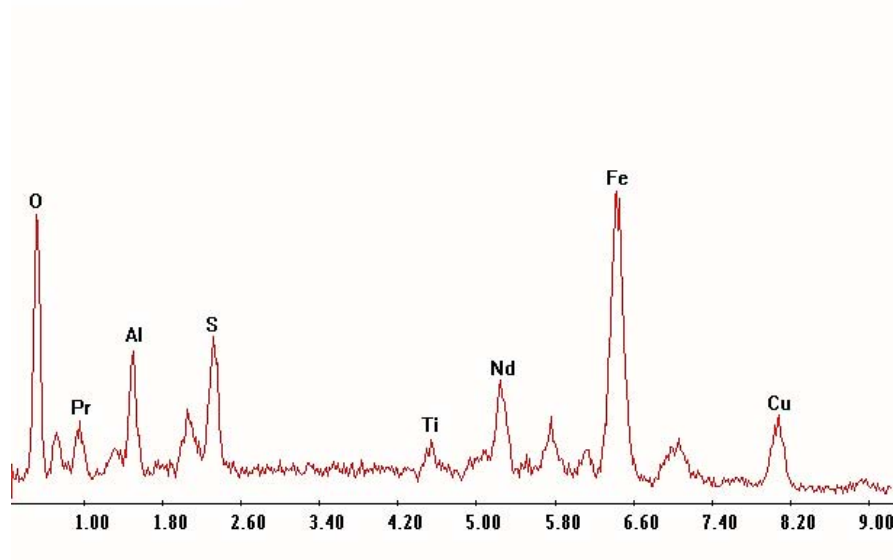
(2) 10:1 2M 1 h

Questo test, del tutto simile al precedente ma effettuato con acido solforico a molarità doppia, ha prodotto un residuo complessivamente povero in neodimio, il quale sembra essersi sciolto abbondantemente all'interno della soluzione di lisciviazione. Le particelle contengono ancora ferro e contaminazioni di carbonio, cobalto, alluminio, rame e silicio (figure 5.16a, b a pagina seguente). In corrispondenza di un frammento più grossolano il *software EDS* ha rilevato la presenza di neodimio (figura 5.16c).



(a)

Label A: Estesacamp10



(b)

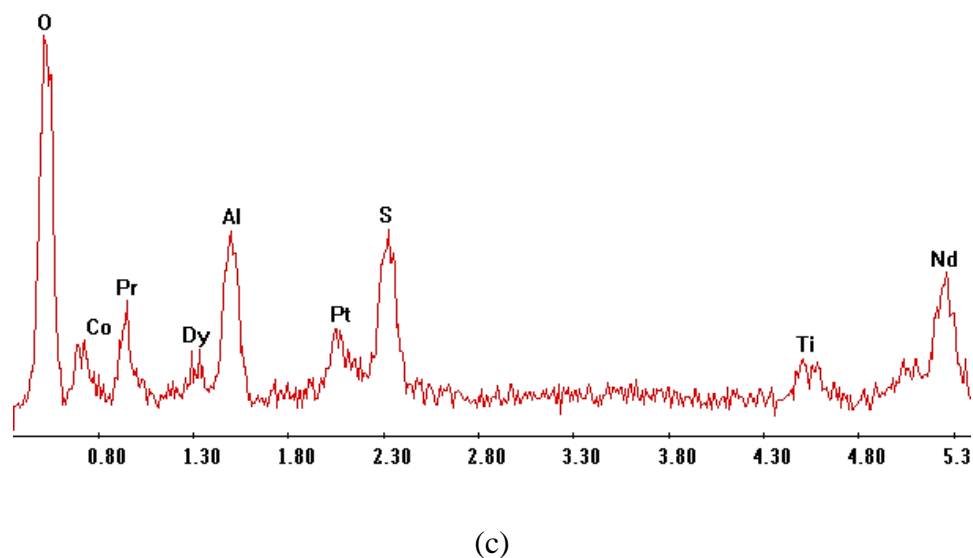


Figura 5.16 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione ottenuto dal test idrometallurgico con acido solforico (2); analisi estese (a), (b); analisi puntuale di una particella grossolana (c).

(3) 10:1 2M US 1 h

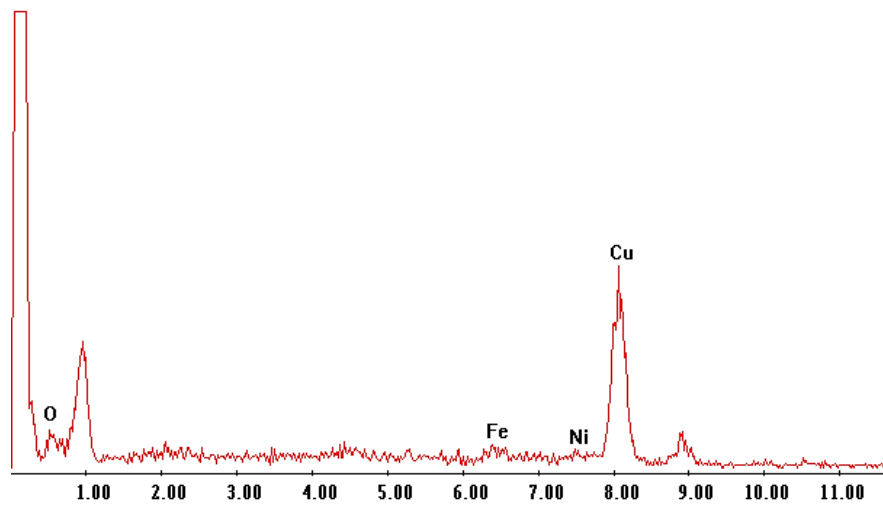
Il primo test ad ultrasuoni effettuato per l'intero lotto di prove di lisciviazione mediante acido solforico è stato condotto mantenendo il *becker* all'interno di un bagno termostato alla temperatura di 25 °C, mantenuta costante durante la prova. Dopo 60 min si è depositato un residuo contenente ferro, rame e una modesta concentrazione di cobalto. Questi ultimi due elementi sono comunque presenti sotto forma di contaminazione. Si ritiene che la presenza di rame e nichel in molti dei residui analizzati sia legata alla non perfetta lappatura eseguita a livello della superficie corrispondente al diametro interno dei magneti permanenti non ancora frantumati. Ad ogni modo il neodimio non figura fra gli elementi presenti nell'analisi spettrale *EDS*, per cui l'obiettivo primario di lisciviazione si è ritenuto comunque raggiunto con questa prova.

(4) 10:1 2M US 1 h

Il seguente test è del tutto simile al precedente ma condotto a temperatura non termostata, lasciando quindi procedere la lisciviazione naturalmente. Anche in questo caso il *report EDS* del residuo indica la presenza di rame e nichel, tuttavia sembra che sia il ferro che il neodimio

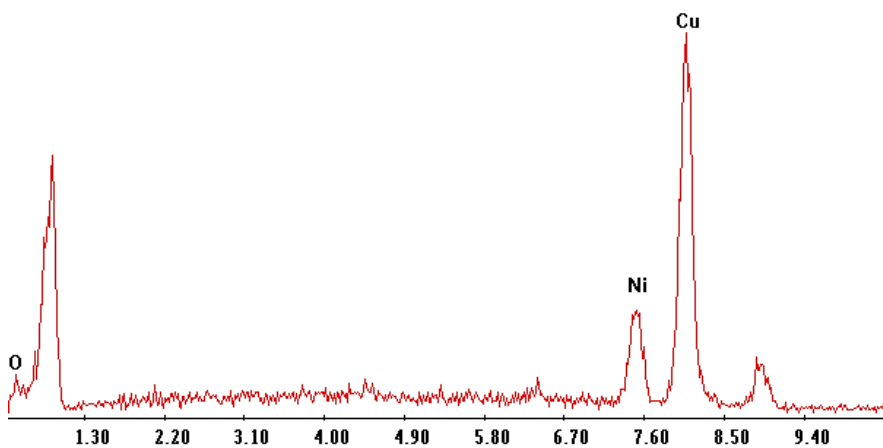
si siano sciolti pressoché completamente all'interno della soluzione. Ciò viene confermato sia dall'analisi estesa che da quella relativa a particelle di colore più chiaro rispetto alle altre (figure 5.17a, b).

Label A: 2MUS1oraanalisiestesa



(a)

Label A: 2MUS1oraanalipartebianca



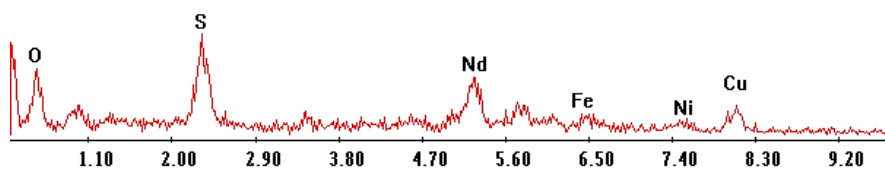
(b)

Figura 5.17 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione ottenuto dal test idrometallurgico con acido solforico (4); analisi estesa (a); analisi puntuale di una particella bianca (b).

(6) 10:1 2M US 1:30 h

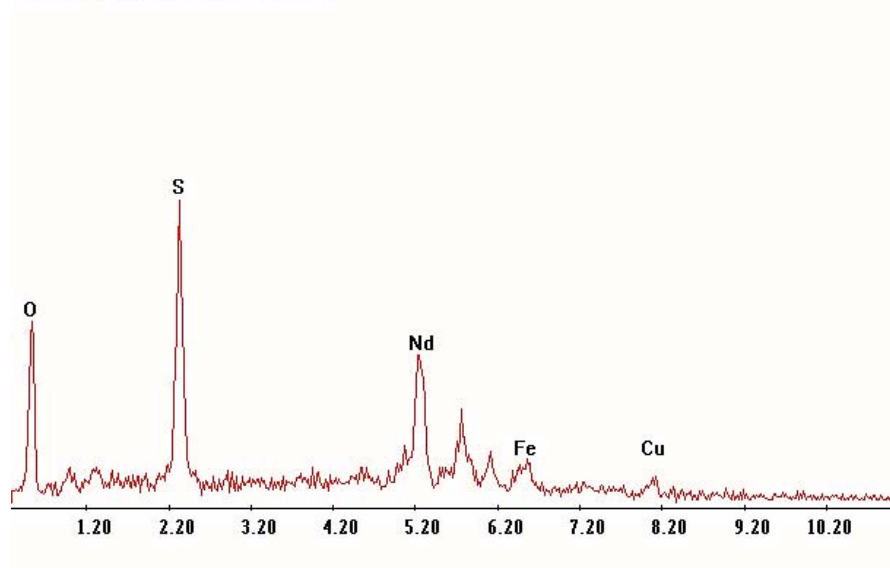
Nel tentativo di verificare in quanto tempo si sciolgono 2 g di polvere, questa prova ad ultrasuoni è stata condotta per ben 90 min. Tuttavia il sonicatore utilizzato per il test ha subito un improvviso calo della potenza d'onda, durato circa la metà della durata totale dell'esperimento. Si presume quindi che la polvere residua sia stata ottenuta in quantità relativamente elevate rispetto agli altri test a causa di tale inconveniente (per questo motivo si è deciso di effettuare a posteriori un nuovo test (8), mantenendo la potenza ultrasonora corretta di $56 \div 59.5$ W). Ad ogni modo si è eseguita l'analisi *EDS* estesa della polvere residua ricavata da questa prova, la quale ha rivelato la presenza di tracce di neodimio e zolfo (figure 5.18a, d). In particolare, si riscontra che lo zolfo è presente nella maggior parte dei residui analizzati, molto probabilmente a causa delle poco efficienti operazioni di lavaggio con acqua deionizzata effettuate dopo preliminare centrifugazione del lisciviato. In tal caso, però, la concentrazione registrata in corrispondenza della polvere è talmente elevata che si suppone possa essere avvenuta la parziale precipitazione di un sale durante il test, presumibilmente solfato di neodimio: il ferro infatti non figura nell'analisi spettrale, di conseguenza si è considerato completamente sciolto nel liquido acido. Le particelle saline figurano sotto forma di piccole lamine. È presente anche una particella più chiara, contenente solamente nichel e rame (figura 5.18c).

Label A: 2MUSmedio1e30oraanalisiestesa



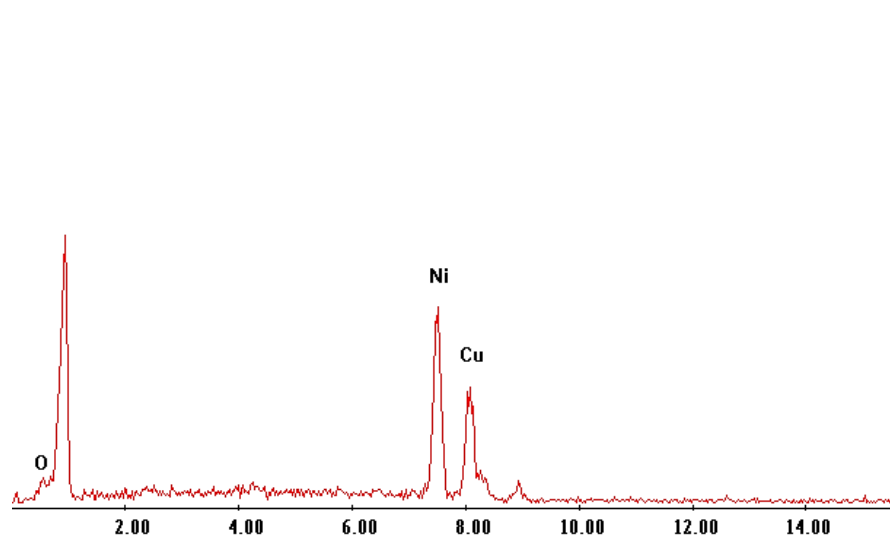
(a)

Label A: 2MUSmedio1e30oralastre



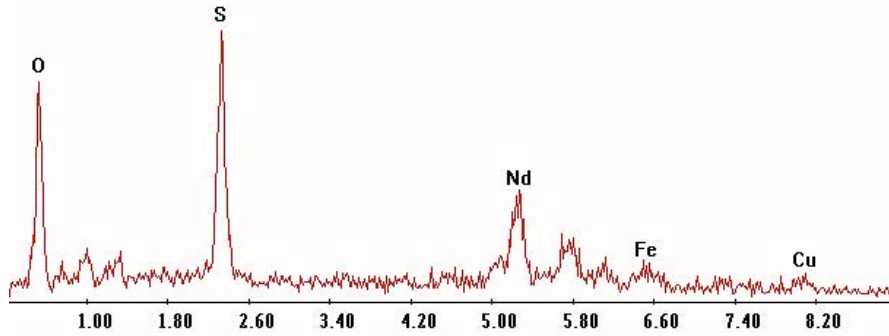
(b)

Label A: 2MUSmedio1e30orabianca



(c)

Label A: 2MUSmedio1e30orapolvere



(d)

Figura 5.18 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione ottenuto dal test idrometallurgico con acido solforico (6); analisi estesa dell'intero residuo (a); analisi puntuale di una particella salina (b); analisi puntuale di una particella chiara (c); analisi estesa della frazione più fine (d).

(7) 10:1 2M 1:30 h

Lo spettro EDS esteso del residuo prodotto dal seguente test di lisciviazione di 90 min senza impiego di onde ultrasonore indica l'assenza di ferro e neodimio, i quali si sono quindi sciolti ottimamente nel liquido.

Label A: campione2estesa

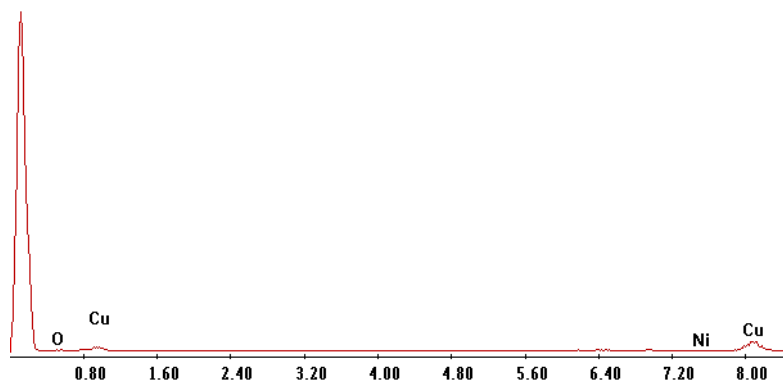


Figura 5.19 – Spettro EDS esteso del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (7).

(8) 10:1 2M US 1:30 h

La presente prova ripropone il tentativo di dissoluzione dei magneti permanenti dismessi frantumati in presenza di ultrasuoni per 90 min descritto per il test (6), mantenendo costante la potenza di erogazione delle onde pulsate. L'esperimento si distingue dagli altri effettuati per alcune particolarità: si è riscontrato ad esempio che il residuo prodotto, di colore marrone chiaro, non si è presentato polverulento come quello tipicamente ottenuto con le altre prove, bensì come una graniglia gelatinosa a prima vista insolubile. A seguito della preliminare centrifugazione del lisciviato a 3000 rpm per 10 min e della separazione del liquido dal residuo, una semplice agitazione manuale della provetta ha provocato il rilascio di nuovo liquido violaceo ricco in neodimio, contenuto dapprima nella frazione gelatinosa. Si è quindi proceduto ad un'ulteriore separazione di tale liquido dal resto del residuo (il quale quindi sembra sciogliersi a poco a poco a seguito di scuotimento manuale), al doppio lavaggio con H₂O distillata e all'essiccazione dell'insoluto rimanente a 40 °C. Dopo lavaggio la frazione gelatinosa è completamente scomparsa, lasciando solamente qualche particella di polvere.

Nel frattempo, dopo un periodo di quiete di circa 1 h, il liquido violaceo rilasciato dalla dissoluzione parziale della graniglia ha presentato una precipitazione spontanea di nuova frazione gelatinosa. Al fine di poter analizzare il contenuto del liquido al *SEM* si è depositato quest'ultimo su un vetrino ed essiccato direttamente per riscaldamento su piastra conduttrice a circa 70 °C per almeno 30 min. Nel mentre si è effettuata una nuova centrifuga del liquido di lisciviazione ottenuto per primo a 3000 rpm per 10 min, a seguito della quale si è verificata una nuova precipitazione spontanea di composto gelatinoso. Quest'ultimo è stato separato dal liquido, depositato su un vetrino ed essiccato su piastra conduttrice a 70 °C per almeno 30 min. Di seguito sono riportati gli spettri *EDS* dei precipitati e del liquido di lisciviazione essiccato. La frazione non gelatinosa del residuo presenta ferro, ossigeno (ma non neodimio) e una discreta concentrazione di cloro (contaminante). Si presume quindi che il neodimio si sia comunque separato completamente dalla polvere di magnete permanente (figura 5.20, a pagina seguente).

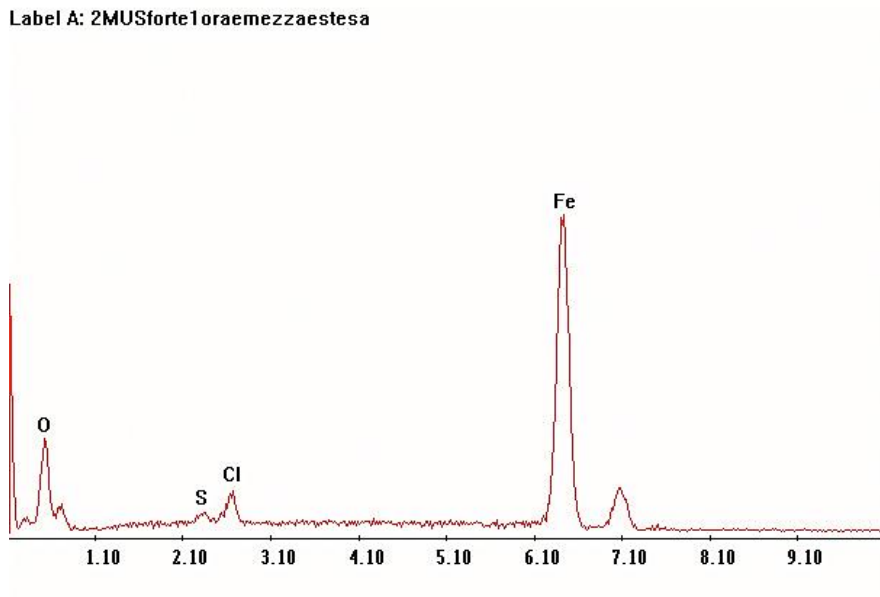
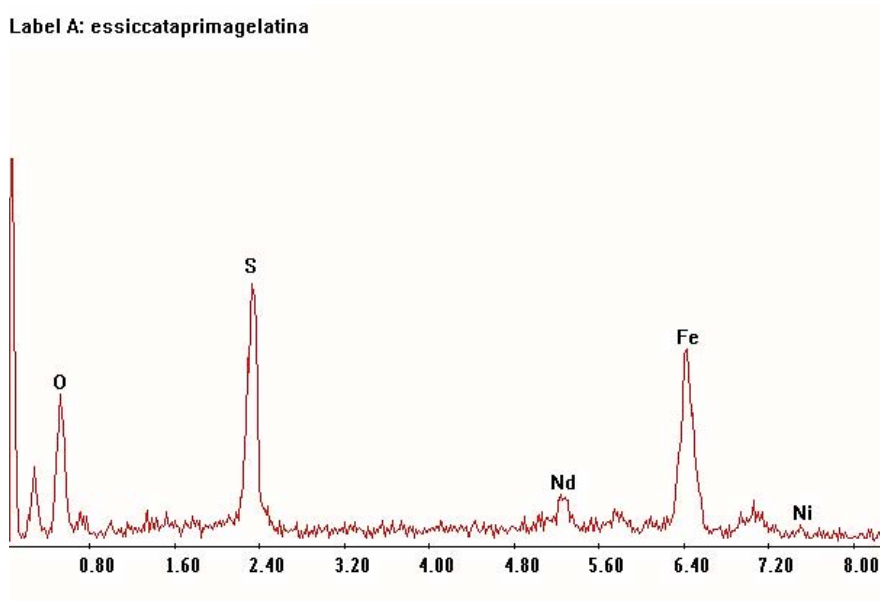


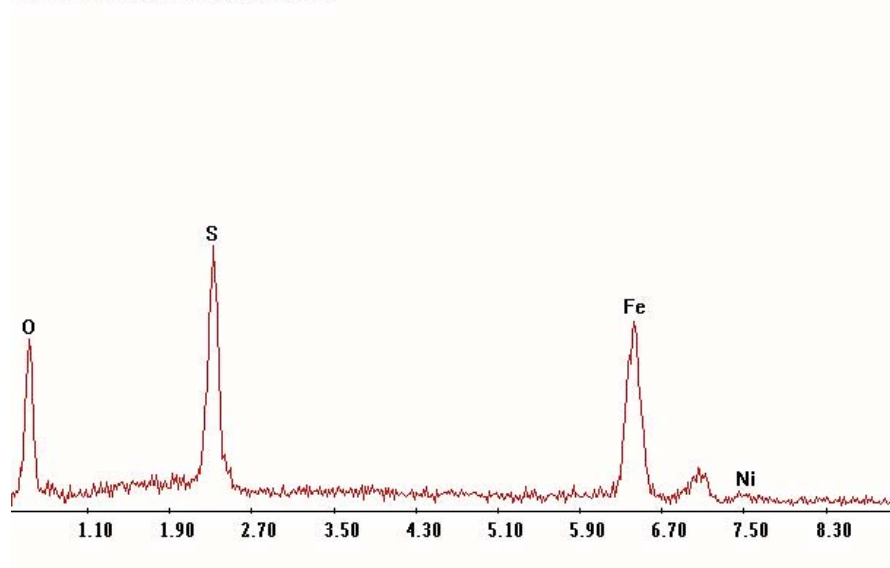
Figura 5.20 – Spettro EDS esteso del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (8).

Sia la frazione gelatinosa ottenuta per prima centrifugazione del lisciviato che la graniglia essiccata dopo precipitazione secondaria contengono soprattutto ferro, zolfo e ossigeno (figura 5.21a, b). Nel primo caso si è registrata una bassa concentrazione di neodimio.



(a)

Label A: essiccatasecondagelatina



(b)

Figura 5.21 – Spettri EDS delle graniglie gelatinose derivate dal liquido di lisciviazione ottenuto dal test idrometallurgico con acido solforico (8); residuo ottenuto per centrifugazione diretta del lisciviato (a); precipitato secondario (b).

Il liquido essiccato dopo l'ultima filtrazione di residuo gelatinoso presenta anch'esso basse concentrazioni di neodimio (figura 5.22).

Label A: liquidoessiccato1e30h2MUS

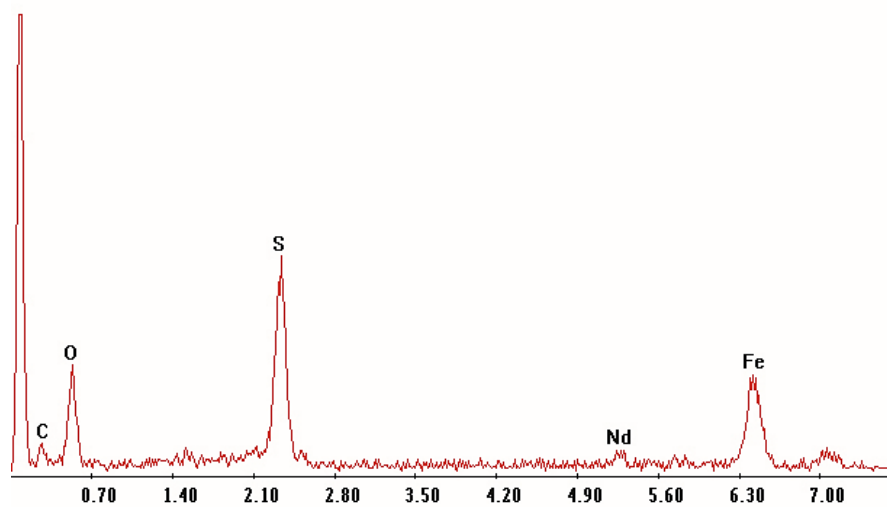


Figura 5.22 – Spettro EDS del residuo di liquido essiccato dopo filtrazione.

(9) 10:1 2M US 1 h

Il residuo di polvere generato per progressiva dissoluzione dei magneti dismessi in presenza di ultrasuoni per 60 min è stato ritenuto poco attendibile in quanto già da un preliminare esame ad occhio nudo si sono notate tracce di rame sulla superficie delle particelle. Ancora una volta si evidenzia la necessità di poter rimuovere lo strato protettivo anticorrosione dei magneti permanenti mediante tecniche migliori di una semplice lappatura meccanica, specialmente se la pezzatura di partenza è fin da principio molto piccola e di forma complessa. Ad ogni modo, anche per questo test il rendimento in termini di massa disciolta si è comunque rivelato molto elevato.

(10) 10:1 2M 1 h

Questo test, condotto senza l'impiego delle onde ultrasonore, ha generato nell'arco di 60 min un residuo caratterizzato dalla forte presenza di rame (oltre che di ferro). Come si può notare dalla foto scattata al *SEM* (figura 5.23 a pagina seguente) si notano particelle più grossolane ed altre più fini (di colore biancastro). L'analisi spettrale *EDS* ha evidenziato per entrambe le frazioni solide l'assenza di neodimio, il quale si è ottimamente separato dalla polvere originaria sciogliendosi nel liquido di lisciviazione (figure 5.24a, b a pagina seguente).

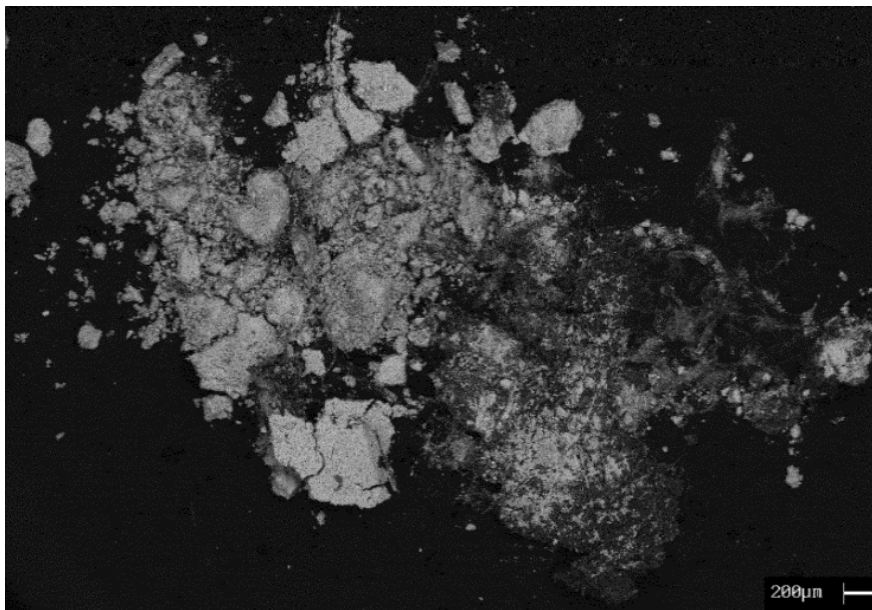
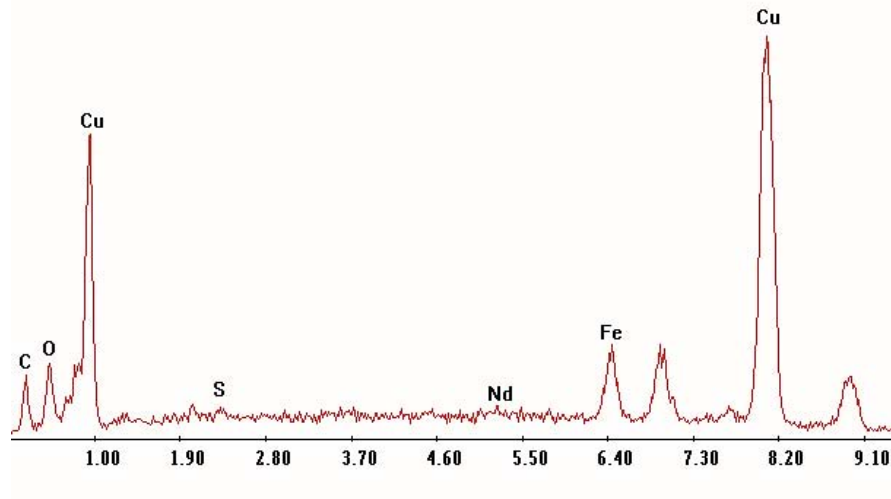


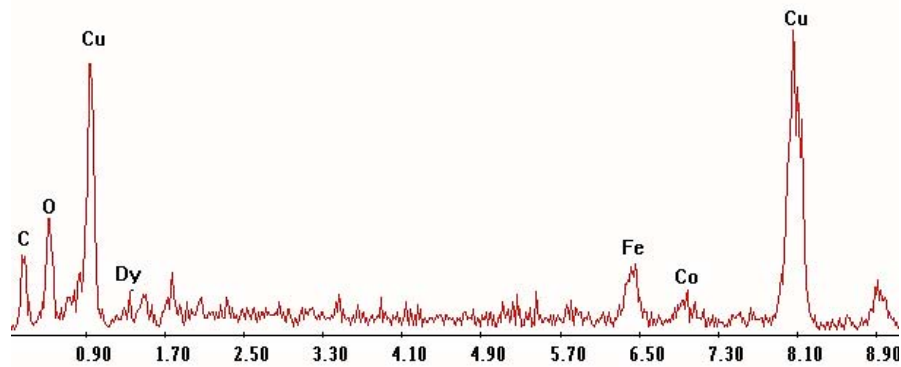
Figura 5.23 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (10).

Label A: polvere428maggionous1h



(a)

Label A: polvere428maggionous1hbis



(b)

Figura 5.24 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione ottenuto dal test idrometallurgico con acido solforico (10); particella grossolana (a); particella fine (b).

(11) 10:1 2M 1:30 h

Dopo 90 min senza l'impiego di *US*, il seguente test di lisciviazione dei magneti dismessi in lega NdFeB ha prodotto un residuo ad elevata concentrazione di neodimio. Lo spettro *EDS* evidenzia anche la presenza di ferro e rame contaminante (figura 5.26 a pagina seguente). Inoltre anche lo zolfo figura in grande quantità, dato insolito in quanto si è notato che tipicamente per i test senza ultrasuoni non dovrebbe precipitare alcun composto salino. Si ritiene quindi che il doppio lavaggio del residuo mediante acqua deionizzata non sia stato sufficiente ad eliminare lo zolfo del liquido di lisciviazione adsorbitosi sulla superficie del residuo.



Figura 5.25 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (11).

Label A: polvere329maggionous1e30h

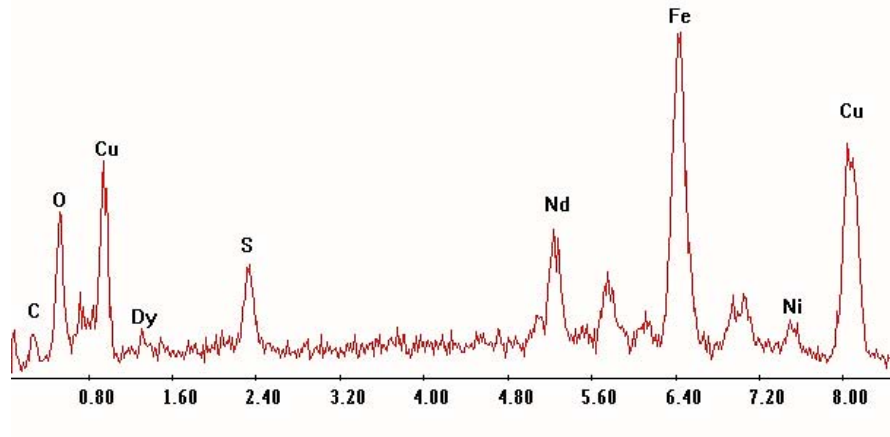


Figura 5.26 – Spettro EDS esteso del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (11).

Alcune particelle grossolane di forma laminare presentano invece bassa concentrazione di neodimio e zolfo, bensì elevata in termini di contaminanti (figura 5.27).

Label A: polvere329maggionous1e30h1am

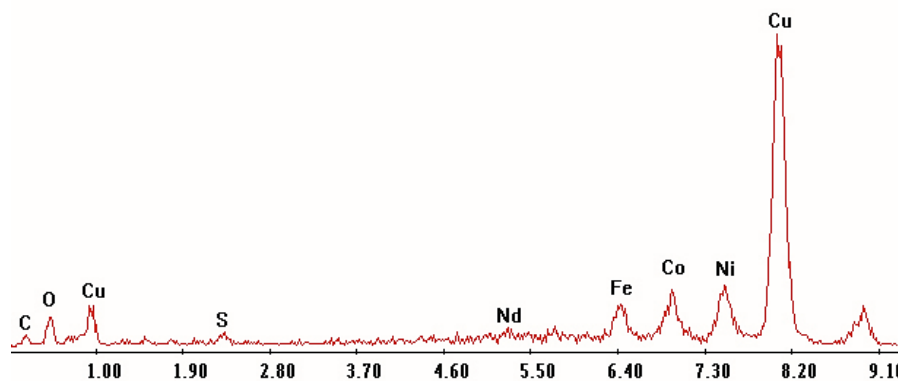


Figura 5.27 – Spettro EDS delle particelle grossolane caratterizzanti il residuo di lisciviazione ottenuto dal test idrometallurgico con acido solforico (11).

(12) 10:1 2M US 1:30 h

Il test, simile al precedente, è stato sempre effettuato mediante H_2SO_4 2 M ma in presenza di ultrasuoni. A prima vista sembra che il residuo ottenuto non sia completamente metallico, con sola presenza di particelle scure, bensì parzialmente salino, data la presenza di frammenti di colore più chiaro (figura 5.28). La microanalisi *EDS* estesa del campione evidenzia la completa dissoluzione del ferro. Si riscontrano inoltre particelle contenenti zolfo, ossigeno in elevate concentrazioni, nonché neodimio (figure 5.29a, b). Si sospetta quindi che durante la prova sia precipitato solfato di neodimio, probabilmente assieme ad altri ossidi o solfati misti di *REEs* come Dy e Pr.

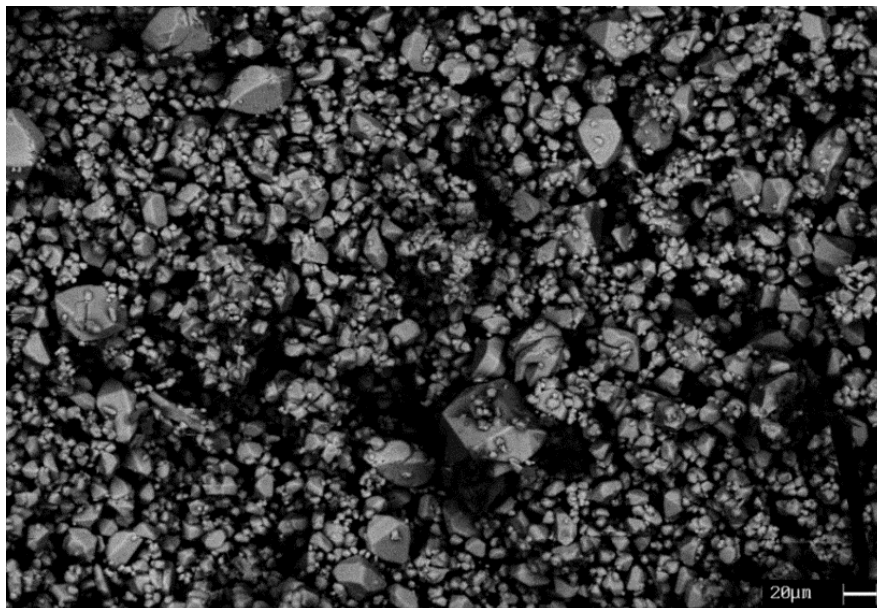
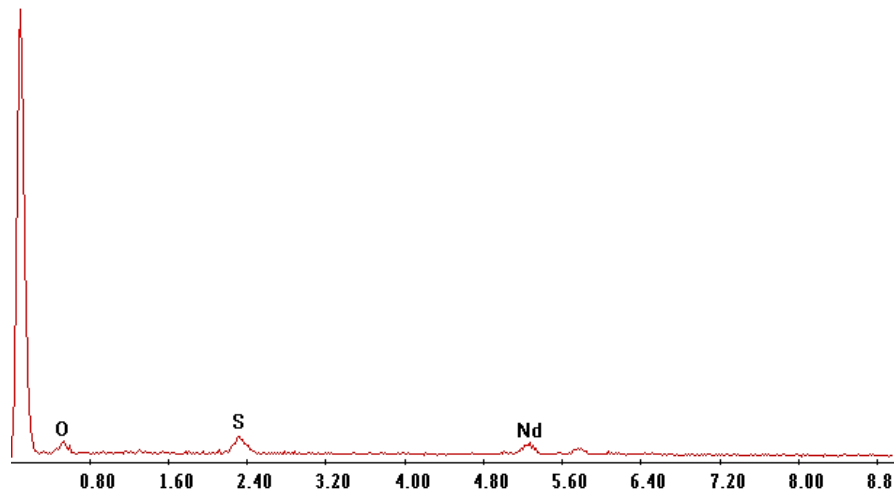


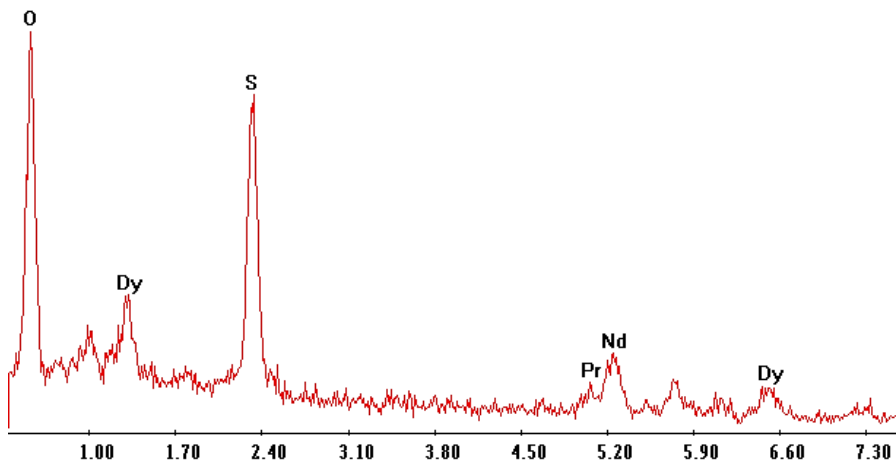
Figura 5.28 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (12).

Label A: campione1



(a)

Label A: campione1 ossido



(b)

Figura 5.29 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (12); analisi estesa (a); analisi puntuale di una particella laminare (b).

(13) 10:1 2M US 1 h

Questo test di lisciviazione è stato effettuato in presenza di ultrasuoni per 60 min. Il residuo prodotto dall'esperimento è caratterizzato dalla presenza di neodimio, assieme a zolfo e ossigeno, come mostrato dall'analisi EDS (figura 5.30, a pagina seguente). Tuttavia la polvere ottenuta non presenta a prima vista il tipico aspetto metallico, bensì sembra più probabilmente di natura salina, dato il colore biancastro delle sue particelle. Ciò significa che dopo aver effettuato la completa dissoluzione dei magneti frantumati nel liquido di lisciviazione, mediante il seguente test si è ottenuta con tutta probabilità la precipitazione di un sale di neodimio (solfato semplice).

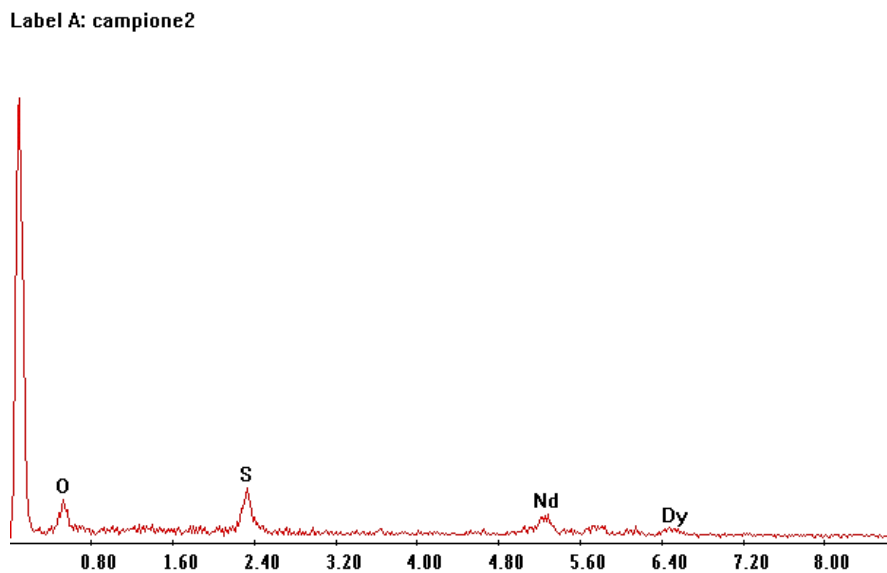


Figura 5.30 – Spettro EDS esteso del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (13).

(14) 10:1 2M 30 min

A partire dal test (14) si è cercato di diminuire i tempi totali di prova, in quanto i rendimenti di lisciviazione si sono mantenuti stabilmente al di sopra del 95% in tutti gli esperimenti precedenti indipendentemente dall'impiego degli ultrasuoni, senza riscontrare differenze significative. Si è quindi voluto verificare se con tempistiche più rapide si possa effettivamente ottenere una differenza più marcata in termini di efficienza di lisciviazione. Caratterizzando mediante SEM-EDS il residuo ottenuto con acido solforico 2 M in soli 30 min di prova, si

notano particelle di colore grigio caratterizzate da forte presenza di ferro, rame e in parte di cobalto (figure 5.31 e 5.32). Sono comunque assenti sia zolfo che neodimio, i quali sono pertanto rimasti in soluzione, soddisfacendo l'obiettivo primario di lisciviazione.

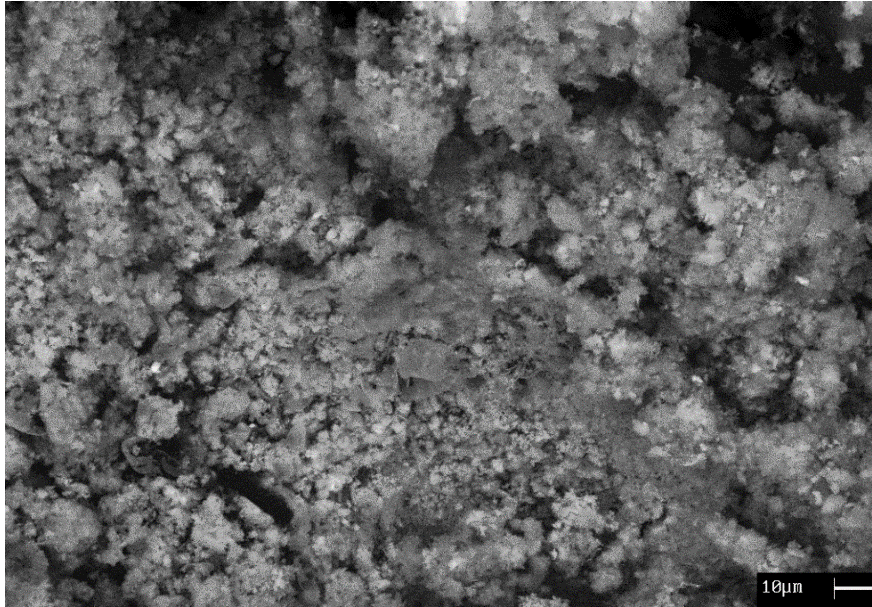


Figura 5.31 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (14).

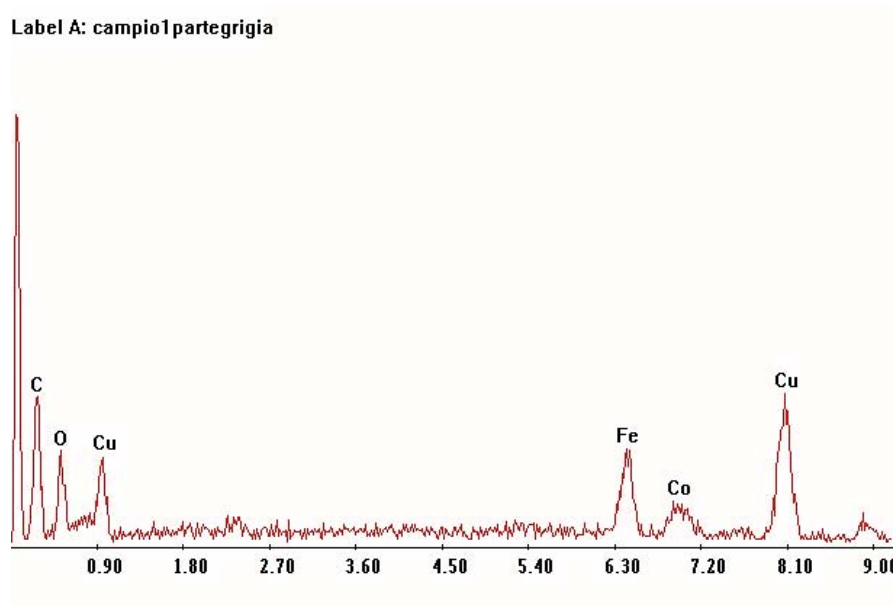


Figura 5.32 – Spettro EDS puntuale di una particella del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (14).

(15) 10:1 2M US 30 min

Il test ad ultrasuoni affine al precedente ha prodotto a parità di tempo un residuo caratterizzato da una frazione metallica (visibile in figura 5.33, a sinistra) ed una salina (a destra); in corrispondenza della prima, l'analisi spettrale ha riscontrato la presenza di zolfo, ferro e neodimio (figura 5.34a), mentre la polvere biancastra costituente il sale contiene S, Nd e contaminazioni di carbonio (figure 5.34b, c a pagina seguente). All'interno della frazione salina si notano particelle più scure, contenenti a loro volta Fe e S (figura 5.34d).

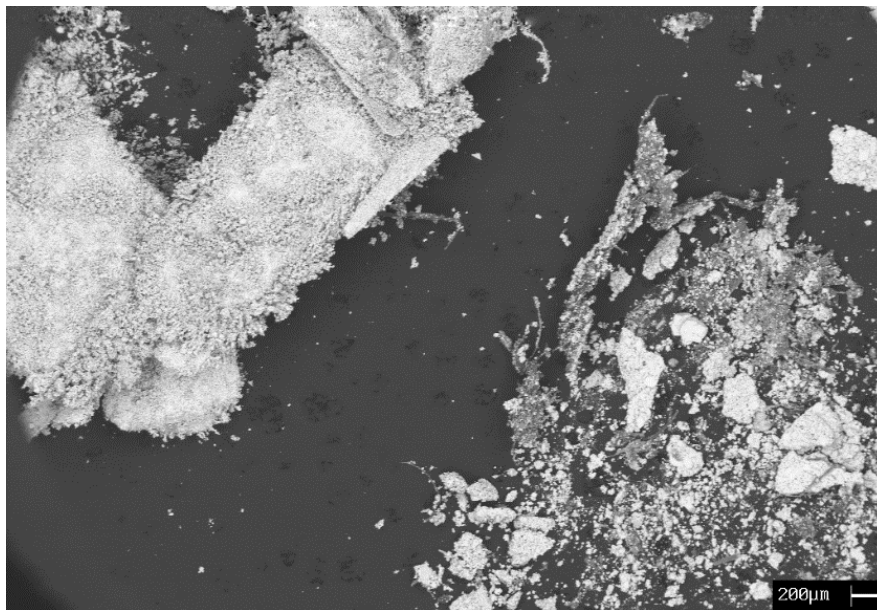
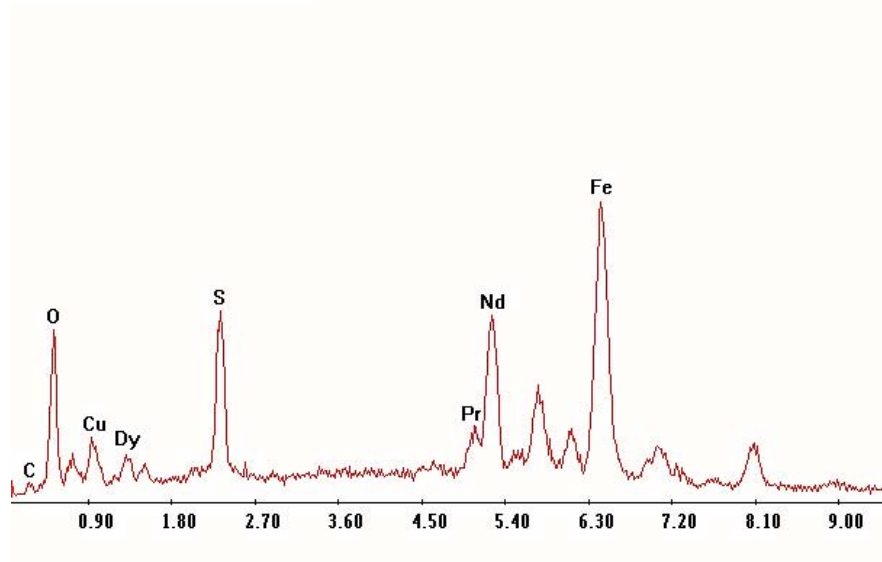


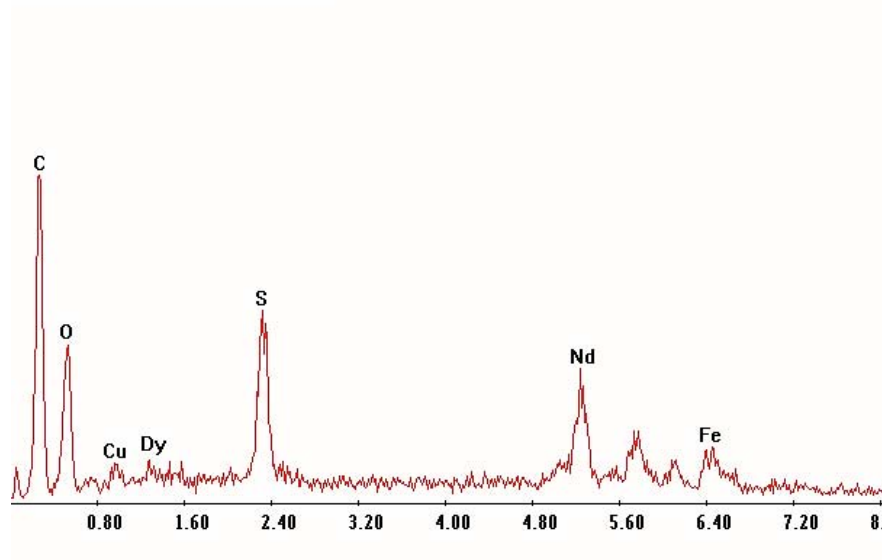
Figura 5.33 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione ottenuto dal test idrometallurgico con acido solforico (15): frazione metallica (a sinistra) e salina (a destra).

Label A: polvere24giug30minus



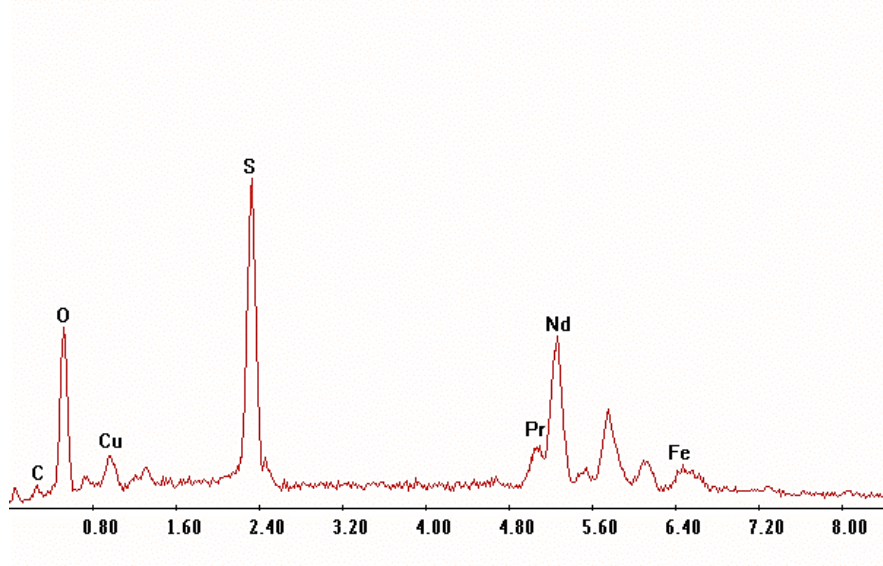
(a)

Label A: polvere24giug30minussale



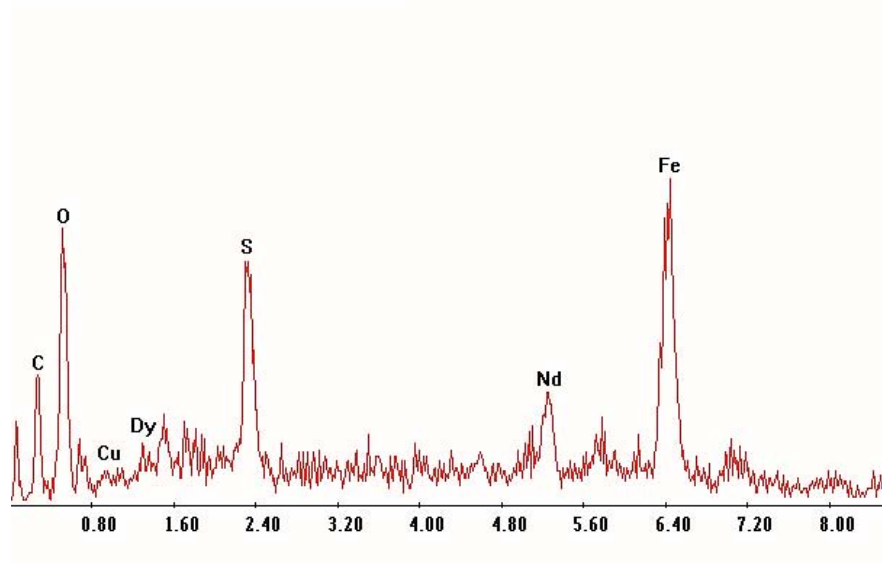
(b)

Label A: polvere24giug30minussale2



(c)

Label A: polvere24giug30minussalescuro



(d)

Figura 5.34 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (15): analisi estesa dell'intero campione (a); analisi estesa della frazione salina (b); analisi puntuali di particelle chiare (c) e scure (d) della frazione salina.

(16) 10:1 2M US 45 min

L'analisi estesa al *SEM-EDS* del residuo ottenuto con questo test ad ultrasuoni mostra la presenza di carbonio (contaminazione) e di una modesta quantità di titanio, probabilmente derivato dalla punta cilindrica del sonicatore (figura 5.36a, b a pagina seguente). Dalla micrografia scattata al residuo (figura 5.35) si notano anche piccole particelle sferiche di colore bianco, la cui analisi evidenzia la presenza di neodimio non disciolto. Tuttavia non si presume che il residuo possa essere un sale, dato che il pH si è comunque mantenuto molto basso e non si riscontra una forte presenza di zolfo o altri elementi in grado di formare composti salini. È quindi più probabile che sia un residuo di polvere di lega madre non completamente lisciviato.

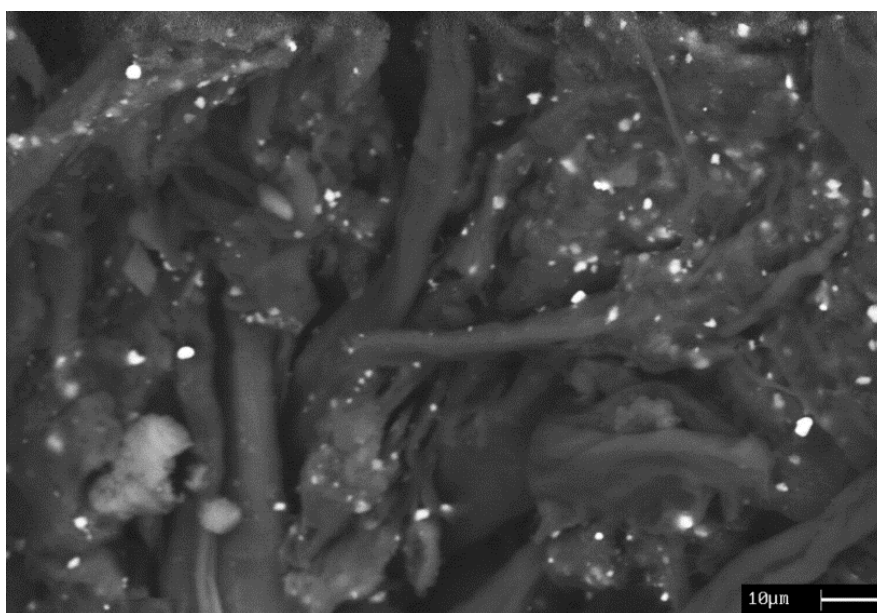
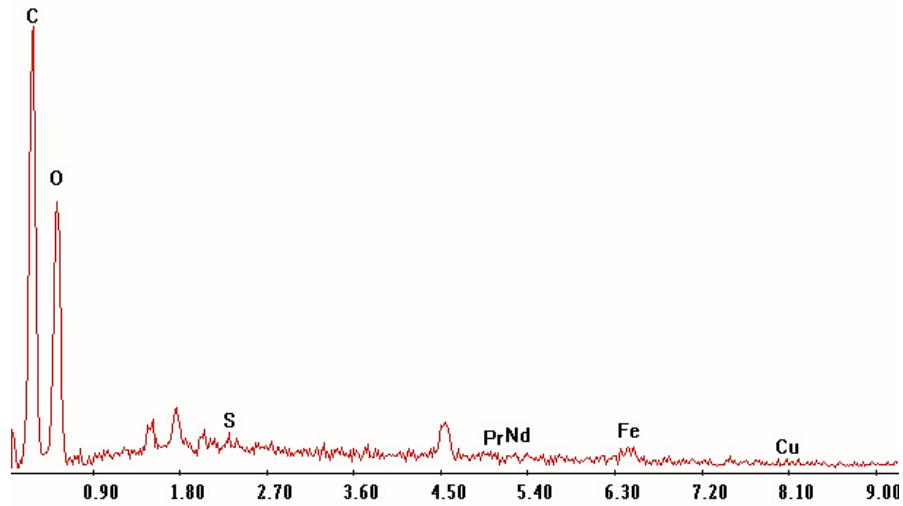


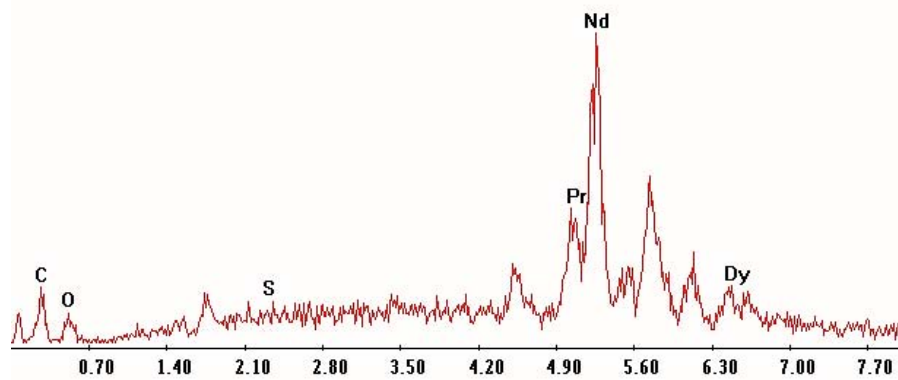
Figura 5.35 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (16).

Label A: polvere3bis4giug45minus



(a)

Label A: polvere3bis4giug45minuspovbianca



(b)

Figura 5.36 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido solforico (16); analisi estesa (a); analisi puntuale di una particella della frazione più chiara (b).

(18) 10:1 1.5 M 45 min

L'impiego di una soluzione di acido solforico lievemente più concentrato rispetto al test di lisciviazione (1) non si è rivelato una scelta particolarmente efficace. Il pH ha subito un rialzo brusco già in occasione del primo monitoraggio, con conseguente repentina diminuzione della reattività del liquido nei confronti dei frammenti di magnete dismesso, a riprova del fatto che una buona dissoluzione della polvere è possibile solamente a partire da molarità pari o superiori a 2. A causa di tale abbassamento del grado di acidità, le particelle ottenute a fine prova non hanno presentato significative riduzioni delle dimensioni e della massa, pertanto non si è nemmeno calcolato il rendimento di processo per questo test.

(19) 10:1 2M 10 min NAT ; (20) 10:1 2M US 10 min ; (21) 10:1 2M 10 min CT ;

(22) 10:1 2M 20 min ; (23) 10:1 2M US 20 min

Gli ultimi esperimenti del lotto di lisciviazione con acido solforico sono stati condotti per tempi totali più brevi rispetto ai precedenti, indipendentemente dall'utilizzo delle onde ultrasonore per mezzo del sonicatore. I residui metallici ottenuti per ciascuno di questi test sono stati più abbondanti in termini di massa, dato che si è proceduto alla separazione del liquido dal solido ancora quando le reazioni di ossidazione erano ben lungi dallo sciogliere completamente i frammenti di magnete permanente. Tuttavia ciò si è riflettuto in una differenza più marcata (attorno al 15%) nelle rese di lisciviazione fra prove con o senza *US* a parità di tempo, dato che indica una particolare efficacia degli impulsi ultrasonori nell'accelerare la dissoluzione della polvere già nei primi minuti di test. In ogni caso, comunque, anche senza lo sfruttamento degli ultrasuoni il rendimento dopo 10 min si è presentato piuttosto elevato, come mostrato in tabella 5.1.

5.4.4.2 – Test con acido cloridrico

Parallelamente alle prove di lisciviazione con acido solforico si è tentato di sciogliere la polvere dei magneti permanenti dismessi anche mediante acido cloridrico, adottando la procedura generale già descritta nei § 5.4.1 ÷ 5.4.3. In tabella 5.2 si riportano i test effettuati, ciascuno denominato secondo la nomenclatura vista per gli esperimenti precedenti:

Tabella 5.2 – Test di lisciviazione con acido cloridrico.

#	prova	ultrasuoni	tempo (min)	moli HCl	pH	temperatura (°C)	residuo metallico	massa polvere iniziale (g)	massa residuo finale (g)	rendimento di lisciviazione (η)
1	10:1 → 30:1 2M 2:45 h	no	165	2	0	*	no	2	0	100%
2	30:1 2M 30 min	no	30	2	0	nc	si	1.5	0.20653	86.23%
3	30:1 2M US 30 min	si	30	2	0	79-80	si	1.5	0.00647	99.57%
4	30:1 2M 30 min	no	30	2	0	80	si	1.5	0.00106	99.93%
5	10:1 1M 45 min	no	45	1	6-7	nc	non filtrato	2	/	/
6	10:1 2M 45 min	no	45	2	6-7	nc	non filtrato	2	/	/
7	10:1 3M 45 min	no	45	3	6-7	nc	non filtrato	2	/	/
8	50:1 3M 45 min PF	no	45	3	0	nc	si	1	0.00226	99.77%
9	10:1 6M 45 min PF	no	45	6	0	nc	si	2	0.00759	99.62%
10	30:1 2M 45min PF	no	45	2	0	70	si	1.5	0.00212	99.86%
11	30:1 2M 45 min PF	no	45	2	0	nc	si	1.5	0.00695	99.54%
12	30:1 2M US 45 min PF	si	45	2	0	74-79	si	1.5	0.01113	99.26%
13	10:1 2M US 45 min PF	si	45	2	4-5	59-76	si	2	/	/

nc: non controllata (dissoluzione dei magneti frantumati condotta senza riscaldamento artificiale).

***** : temperatura alzata a 52 °C dopo 2 h 10 min ; a 66 °C dopo 2 h 20 min ; a 80 °C dopo 2 h e 25 min ; a 91 °C dopo 2 h 29 min.

Laddove indicata, la sigla PF significa che è stata impiegato un rottame frantumato più finemente (diametro medio dei frammenti pari a 0.2 ÷ 0.5 mm) allo scopo di rendere più rapida ed efficiente la dissoluzione del rottame in virtù di un aumento della superficie specifica (e quindi della reattività) delle particelle.

Si nota fin da subito che le prove eseguite in presenza di ultrasuoni sono in numero inferiore rispetto a quelle effettuate mediante acido solforico: la ragione per cui si è deciso di sfruttare soltanto parzialmente le onde ultrasonore risiede nel fatto che generalmente, per i test precedenti condotti mediante acido solforico, a parità di tempi totali di prova e di molarità di acido le differenze di rendimento registrate fra prove ad ultrasuoni e prove senza *US* sono ridotte. Non sembra quindi che l'utilizzo degli ultrasuoni possa mostrarsi altamente incisivo in termini di resa di lisciviazione, se non per tempi totali brevi (10 ÷ 30 min). Anche per le prove più rapide, tuttavia, il massimo scarto ottenuto con i test mediante H_2SO_4 si è attestato al 10 ÷ 15%; come si può notare dalla tabella 5.2, anche per alcune prove con acido cloridrico si ottengono differenze percentuali piuttosto simili a parità di parametri di processo. Per quanto riguarda il recupero del neodimio, comunque, laddove l'acidità si è mantenuta sufficientemente bassa per l'intero periodo di prova si è caratterizzato ciascun residuo di lisciviazione ottenuto mediante *SEM-EDS*, al fine di verificare la parziale o totale dissoluzione della terra rara al variare del pH, del rapporto liquido/solido e della concentrazione dell'acido.

Le condizioni ottimali di dissoluzione previste per la lisciviazione del rottame con HCl consistono nell'adottare un rapporto liquido/solido di 10:1 e una molarità pari a 3 (¹⁹). D'altra parte, pur avendo effettuato il test (7) impostando tali parametri, il pH della soluzione è drasticamente aumentato, raggiungendo valori molto alti già dalla prima misurazione e vanificando la dissoluzione di ferro e neodimio. Per questo motivo la maggior parte dei test effettuati è stata condotta in condizioni più favorevoli ad una più efficiente dissoluzione dei frammenti di magnete, adottando rapporti liquido/solido più elevati a parità di molarità, oppure concentrazioni di acido maggiori mantenendo un determinato rapporto liquido/solido.

Nel corso dei test effettuati con acido cloridrico, la temperatura di lisciviazione è sembrata essere un fattore poco influente sul rendimento. Osservando il complesso delle prove, si nota ad esempio che a parità degli altri parametri, per i test (10) e (11) la conduzione del processo a 70 °C oppure sfruttando il riscaldamento naturale provocato dalla reazione fra acido e polvere ha in entrambi i casi indotto la dissoluzione di più del 99% della polvere di magnete permanente dismesso.

In altri esperimenti, a causa del più elevato grado di diluizione dell'acido cloridrico rispetto all'acido solforico si è voluta verificare l'aggressività nei confronti della polvere di lega NdFeB tentando di variarne maggiormente la molarità e il rapporto liquido/solido. Osservando nuovamente la tabella, in ben 4 prove (5, 6, 7, 13) si è verificato un innalzamento repentino del pH a valori maggiori di 1.0, fin dalla prima misurazione. I residui dei primi tre non sono pertanto stati

analizzati, mentre quello relativo alla prova (13) è servito per confrontare con il test (12) gli effetti di una diminuzione del rapporto liquido/solido in presenza di ultrasuoni, a parità di tempo.

(1) 10:1 → 30:1 2M 2:45 h

Con il primo test di lisciviazione condotto mediante l'impiego di HCl si è tentato di sciogliere completamente i frammenti di magnete permanente variando sia il rapporto liquido/solido che la temperatura durante la prova. Inizialmente si sono trattati 2 g di frantumato con 20 mL di HCl, agitando moderatamente la soluzione senza riscaldare artificialmente il sistema. Seppure il pH del liquido si sia mantenuto inferiore a 1.0 per le prime 2 h di test, il rapporto adottato di 10:1 non ha consentito una rapida dissoluzione della polvere in quanto l'acido, puro solamente al 37%, non si è dimostrato particolarmente aggressivo. Per tale motivo si è deciso di prolungare il test aggiungendo a più riprese maggiori quantità di soluzione acida, modificando il rapporto liquido/solido a 20:1 dopo 10 min, e a 30:1 dopo 80 min, mantenendolo costante fino al termine del test. Nel contempo, si è effettuato un rialzo della temperatura tramite l'apposita piastra conduttrice, dapprima a 52 °C dopo 2 h e 10 min dall'inizio della prova; da 52 °C a 66 °C dopo 2 ore 21 min; da 66 °C a 80 °C dopo 2 h e 25 min; da 80 °C a 91 °C dopo 2 h e 29 min, mantenendo quest'ultima T fino al termine. La polvere si è sciolta completamente dopo 165 min complessivi. Il rendimento di lisciviazione è quindi pari a 100%.

Dopo circa 72 h di quiete all'interno di una provetta a fondo conico, il liquido di lisciviazione ha presentato la precipitazione spontanea di un solido giallastro, fin da principio sospettato di essere un sale. Si è pertanto proceduto alla separazione del composto dalla frazione liquida e all'essiccazione diretta all'aria ambiente su un vetrino concavo, in attesa di essere analizzato al microscopio elettronico a scansione. La microanalisi *EDS* sembra confermare che si tratti di cloruro di ferro (figura 5.38, a pagina seguente).

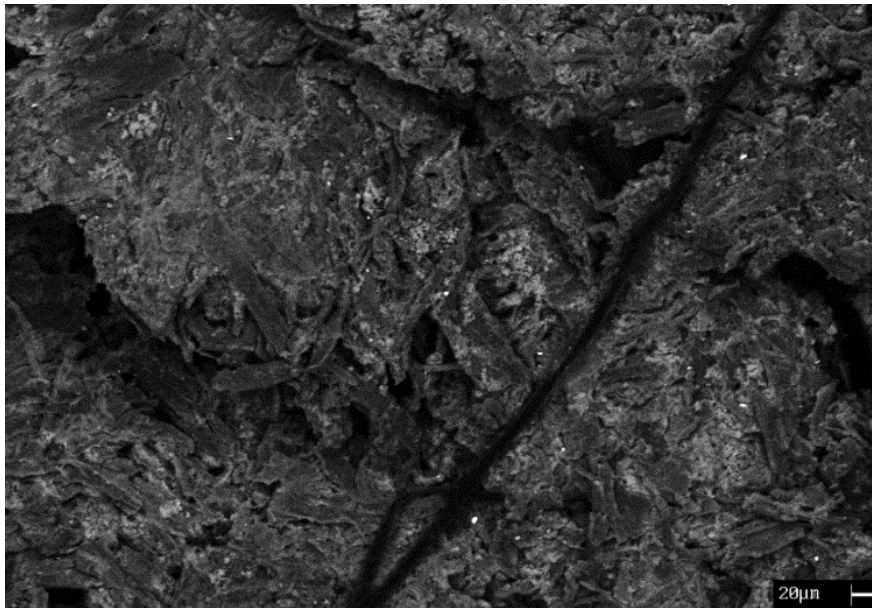


Figura 5.37 – Micrografia SEM del sale ferroso spontaneamente precipitato dal liquido di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (1).

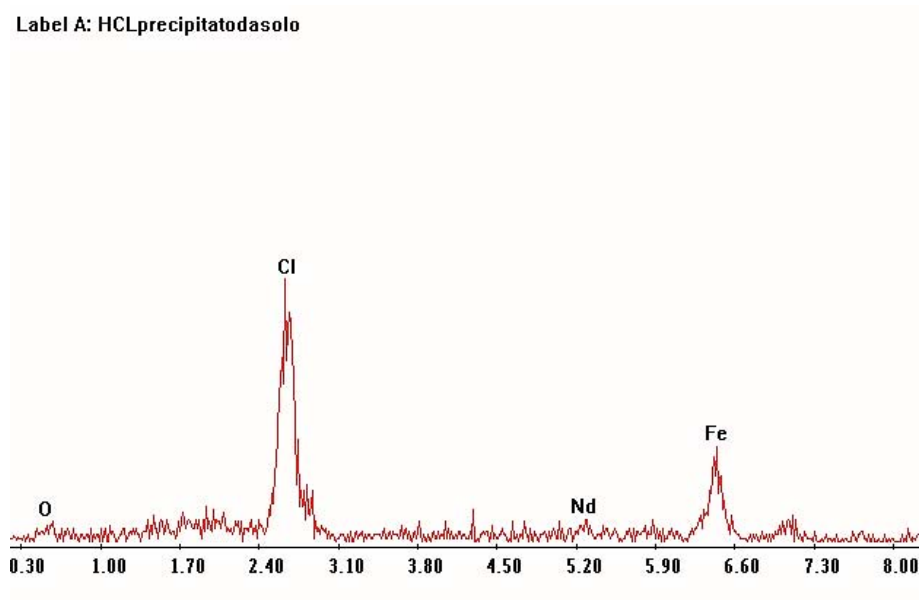


Figura 5.38 – Spettro EDS del precipitato spontaneo ricavato dal liquido di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (1).

(2) 30:1 2M 30 min

Con questa prova si è testata l'efficacia di lisciviazione adottando direttamente un rapporto liquido/solido di 30:1, senza effettuare un riscaldamento artificiale della soluzione. Lasciando procedere naturalmente la dissoluzione della polvere, si è ottenuto un rendimento in massa sul residuo superiore all'85% già dopo 30 min complessivi. Un risultato simile si è raggiunto con impiego di acido solforico per un tempo di prova più breve (20 min, test (22)), tuttavia con aumento artificiale della temperatura e con risparmio di reagente liquido a parità di molarità della soluzione di lisciviazione (rapporto 10:1).

(3) 30:1 2M US 30 min

Il residuo prodotto da questo test ad ultrasuoni parallelo al precedente, è caratterizzato da contaminazioni di rame e titanio; non è chiaro se queste ultime siano derivate da una possibile erosione della punta del sonicatore o da carte smeriglio inquinate durante la fase di lappatura dei magneti permanenti. In corrispondenza delle particelle più chiare, l'analisi spettrale *EDS* ha registrato anche la presenza di ferro e neodimio non completamente disciolti, sebbene il corrispondente rendimento di lisciviazione ottenuto sia comunque molto elevato (figura 5.40a e b, a pagina seguente).

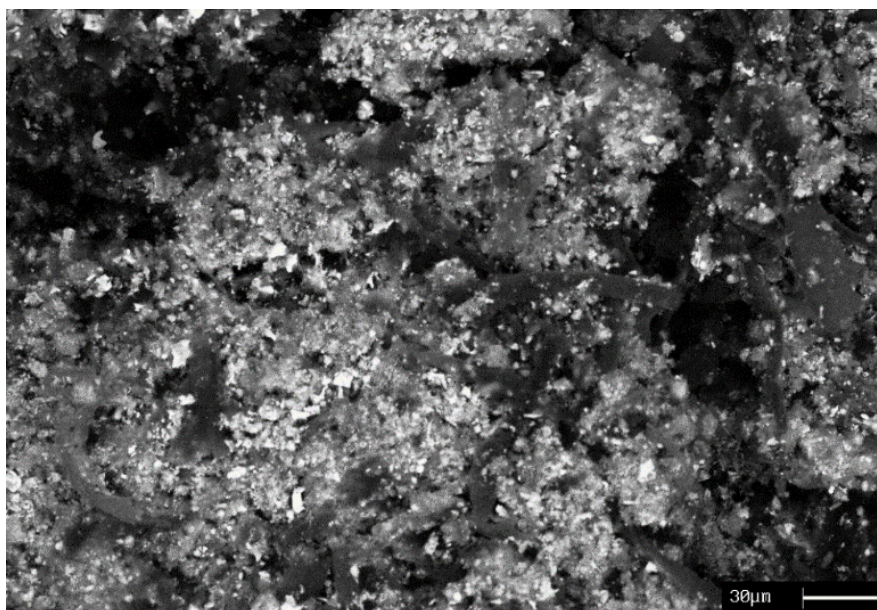
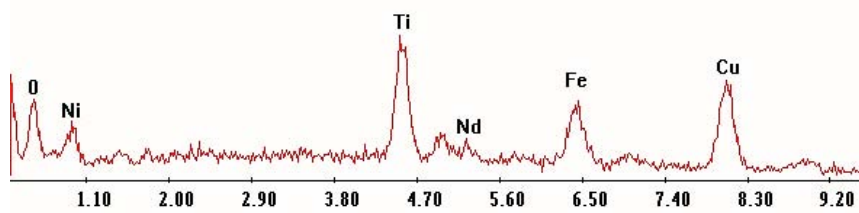


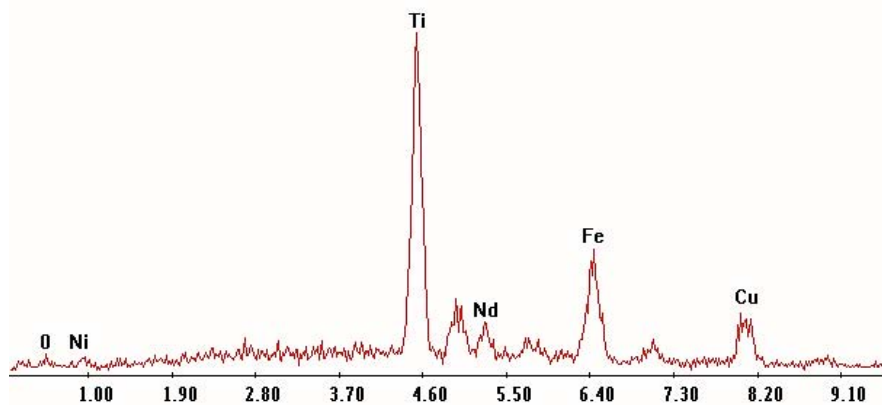
Figura 5.39 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (3).

Label A: campione1



(a)

Label A: campione1puntobianco



(b)

Figura 5.40 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (3); analisi estesa (a); analisi puntuale di una particella chiara (b).

(4) 30:1 2M 30 min

Dopo mezz'ora di lisciviazione mediante HCl alla temperatura circa costante di 80 °C, questa prova ha prodotto un residuo scevro da evidenti contaminazioni ma caratterizzato anch'esso dalla presenza di ferro e neodimio, specialmente in corrispondenza delle zone più chiare della polvere (figura 5.42a e b). Si suppone che le particelle a più elevata concentrazione di questi elementi siano frammenti di lega madre NdFeB debolmente attaccati dall'acido cloridrico.

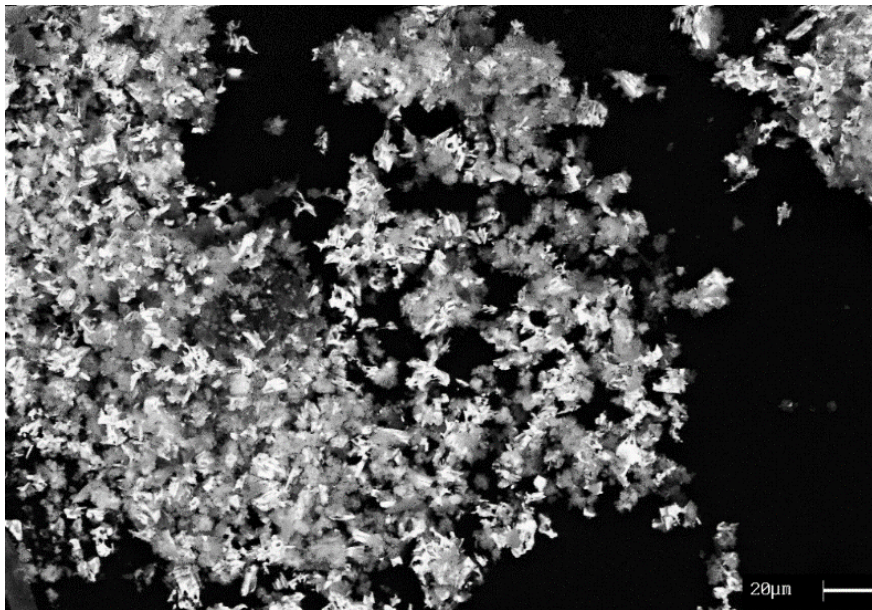
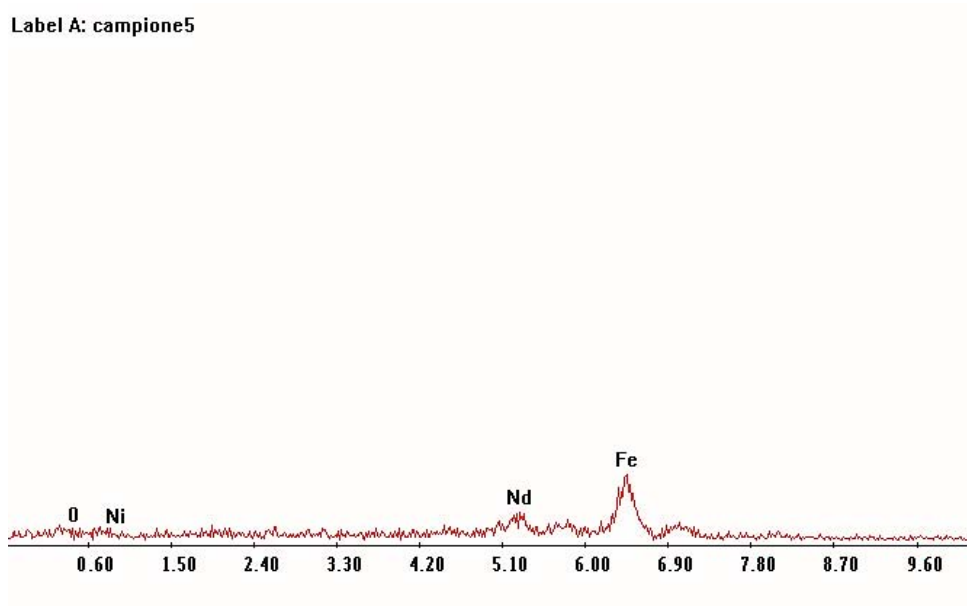
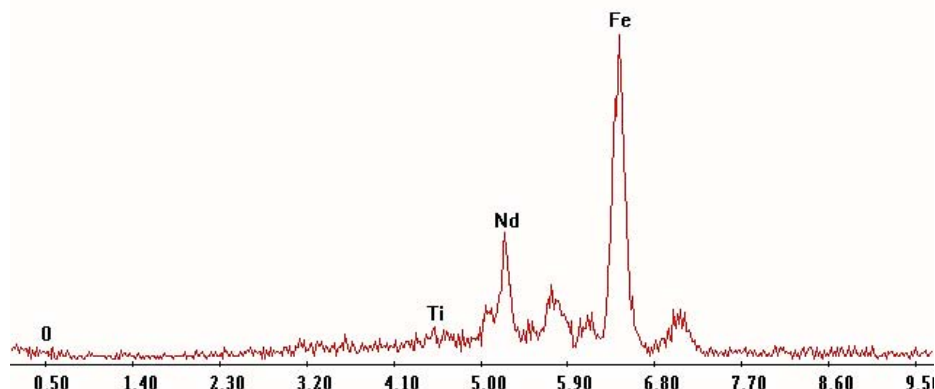


Figura 5.41 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (4).



(a)

Label A: campione5partebianca



(b)

Figura 5.42 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (4); analisi estesa (a); analisi puntuale di una particella bianca (b).

(5) 10:1 1M 45 min ; (6) 10:1 2M 45 min ; (7) 10:1 3M 45 min

I suddetti test sono stati effettuati a differenti molarità acide, a parità di tempo e rapporto liquido/solido. Lo scopo di queste prove è stato quello di individuare la molarità ottimale di dissoluzione dei magneti permanenti frantumati adottando un rapporto liquido/solido del tutto simile a quello delle prove condotte mediante acido solforico, con evidente risparmio di reagente liquido rispetto ai test con rapporto 30:1. Tuttavia tutte le prove effettuate hanno presentato un rialzo repentino del pH di lisciviazione a valori maggiori di 1.0 fin dai primi minuti, indipendentemente dal grado di concentrazione dell'acido cloridrico. Per questo motivo non è stata effettuata alcuna analisi al *SEM-EDS* dei residui (peraltro blandamente aggrediti dall'agente di lisciviazione) e nemmeno la stima del rendimento.

(8) 50:1 3M 45 min PF

Con la seguente prova si è voluto aumentare il rapporto liquido/solido a valori molto elevati, utilizzando nel contempo una polvere di rottame finemente frantumata. Com'era del resto prevedibile, in tali condizioni di processo la grande quantità di acido cloridrico a concentrazione ottimale ha consentito alla lisciviazione di completarsi con successo nell'arco di tempo stabilito, producendo un residuo metallico davvero esiguo e conseguendo un rendimento prossimo al 100%.

(9) 10:1 6M 45 min PF

In questo test si è tentato di sciogliere completamente la polvere di magnete mantenendo un rapporto liquido/solido basso (simile a quello delle prove (5), (6), (7) e dei test effettuati con H₂SO₄) ma raddoppiando la concentrazione della soluzione di acido cloridrico. Il rendimento di lisciviazione ottenuto dopo 45 min è circa pari a quello raggiunto dal test (8) con un risparmio notevole di liquido, sebbene la molarità sia molto elevata. Operando un confronto con le prove di dissoluzione della polvere effettuate con acido solforico, si può affermare che a parità di tempo e di rapporto liquido/solido è necessaria una concentrazione tripla per ottenere rendimenti simili.

(10) 30:1 2M 45 min PF

La polvere metallica residua relativa a questa prova di dissoluzione con acido cloridrico 2 M, effettuata alla temperatura controllata e costante di 70 °C e con rapporto liquido/solido di 30:1, non presenta né ferro né neodimio, ma solamente esigue tracce di alluminio e silicio, probabilmente alliganti dei frammenti di partenza (figura 5.43, a pagina seguente).

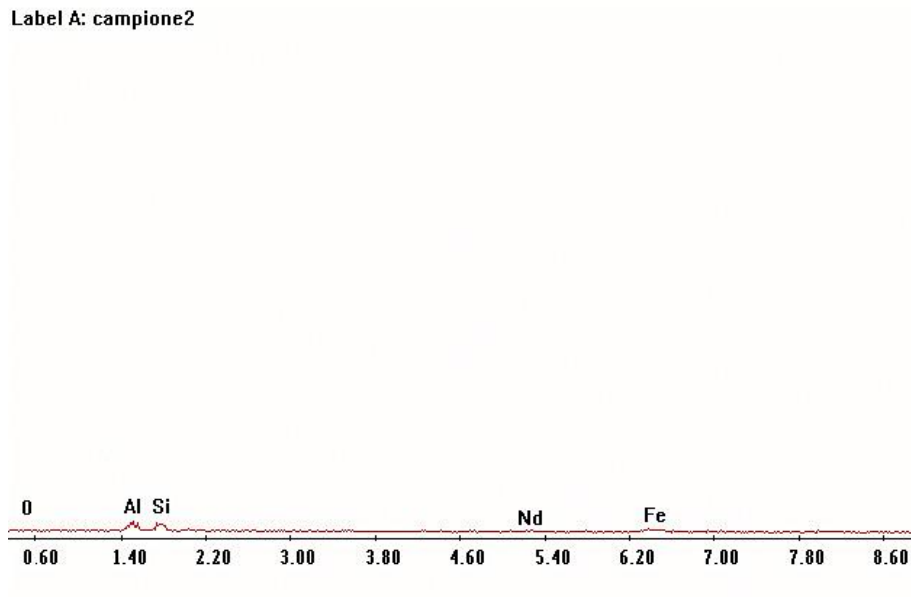


Figura 5.43 – Spettro EDS esteso del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (10);

(11) 30:1 2M 45 min PF

La seguente prova di lisciviazione, simile alla precedente ma effettuata senza riscaldamento artificiale del liquido, ha prodotto un residuo caratterizzato soprattutto da deboli tracce di nichel e silicio. Nelle zone più chiare della polvere si registra la presenza di rame, nichel, nonché di ferro e neodimio (figura 5.45b, a pagina seguente). Come già accennato, quindi, sembra verificato il fatto che la temperatura non influisca molto sul rendimento di lisciviazione, il quale rimane sempre molto elevato; tuttavia in questo test il neodimio e il ferro non si sono completamente disciolti, a parità di parametri rispetto a quello precedente.

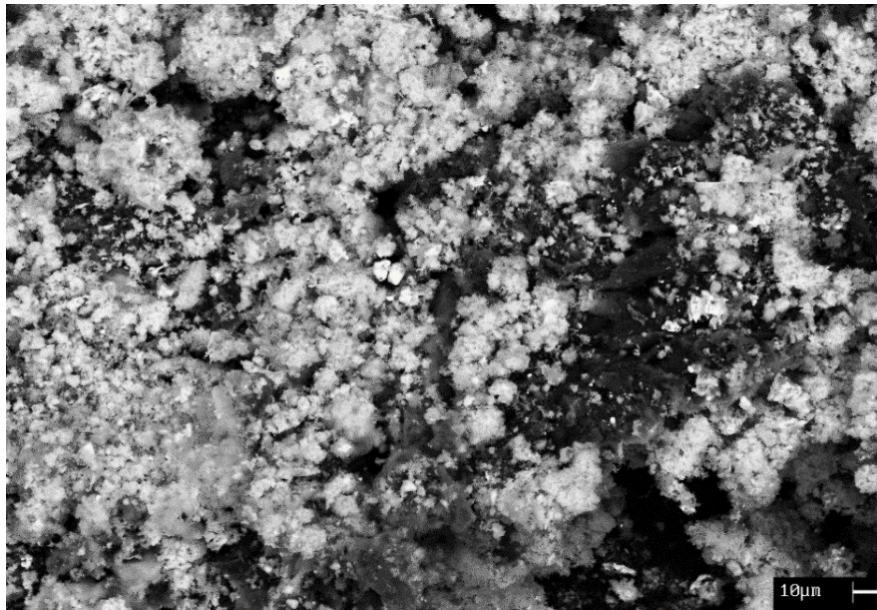
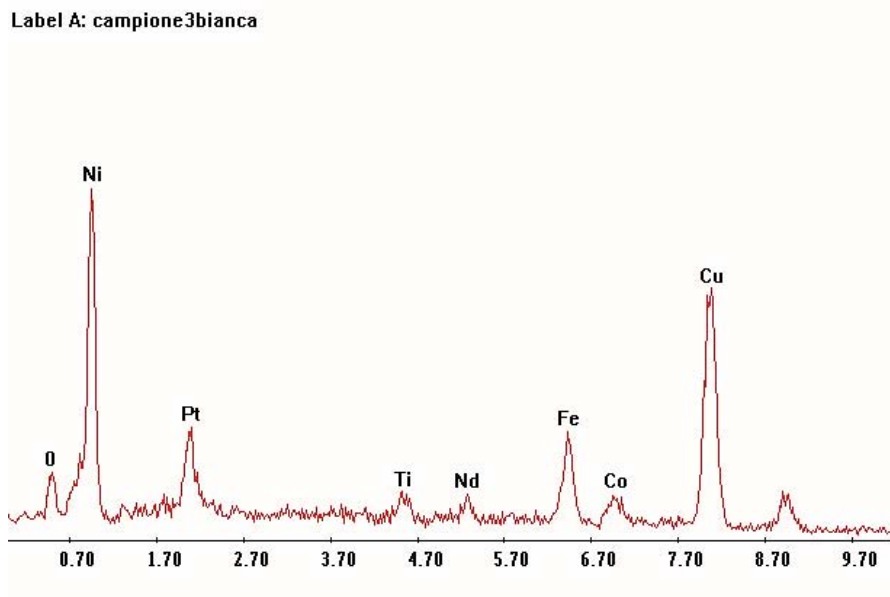


Figura 5.44 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (11).

Label A: campione3



(a)



(b)

Figura 5.45 – Spettri EDS del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (11): analisi estesa (a); analisi puntuale di una particella chiara (b).

(12) 30:1 2M US 45 min PF

Nonostante l'utilizzo delle onde ultrasonore e l'impiego di polvere frantumata più finemente, anche per questo test si è riscontrata la presenza di ferro e neodimio, seppur in concentrazioni assai modeste. La microanalisi *EDS* evidenzia anche lievi contaminazioni di titanio e rame (figura 5.47 a pagina seguente).

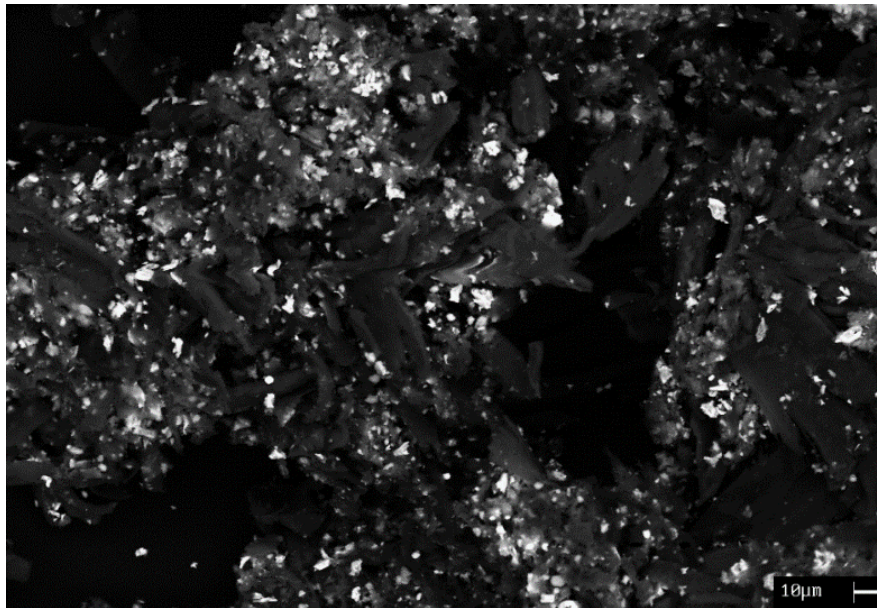


Figura 5.46 – Micrografia SEM del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (12);

Label A: campione4ok

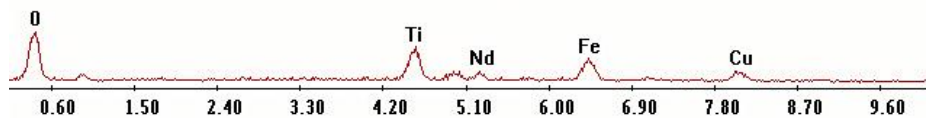


Figura 5.47 – Spettro EDS esteso del residuo di lisciviazione del test idrometallurgico con acido cloridrico (12).

(13) 10:1 2M US 45 min PF

Adottando un rapporto liquido/solido minimo rispetto alla precedente prova, seppur a parità di molarità, si è verificato un aumento repentino del pH della soluzione di lisciviazione a valori compresi fra 4.0 e 5.0 fin dai primi minuti. Dato che l'acidità del liquido non si è mantenuta sufficientemente bassa per poter effettuare le successive prove di precipitazione selettiva, non si è calcolata la resa di processo. L'adozione di una bassa concentrazione di HCl e un rapporto di lisciviazione di 10:1 non ha quindi comportato una corretta dissoluzione della polvere di magneti dismessi, nemmeno con l'ausilio delle onde ultrasonore.

5.4.5 – *Analisi dei composti di precipitazione*

5.4.5.1 - Precipitazione da liquidi di lisciviazione con acido solforico

È noto che aggiungendo determinate quantità di reagenti basici è possibile provocare la precipitazione di composti salini a partire da una soluzione sufficientemente acida. Per i soli test di lisciviazione effettuati con H_2SO_4 si è deciso di recuperare il neodimio contenuto nel liquido sotto forma di sale, variando il pH della soluzione mediante esperimenti di precipitazione selettiva. Contemporaneamente il ferro rimane all'interno della soluzione, separandosi quindi dalla terra rara.

A partire da determinati volumi di soluzione acida sono state effettuate alcune prove di precipitazione di Nd sotto forma di sale semplice o doppio (solfato di sodio e neodimio) mediante l'aggiunta di opportune quantità di idrossido di sodio (NaOH, Sigma-Aldrich, 65%). L'idrossido si presenta sotto forma di granuli deliquescenti come illustrato in figura 5.48:



Figura 5.48 – *Idrossido di sodio (NaOH).*

L'idrossido è stato sciolto in acqua deionizzata al fine di ottenere una soluzione satura, successivamente diluita adottando un rapporto 1:10 (25 mL di NaOH satura in 250 mL di H₂O). La fase di aggiunta della soda diluita nella soluzione primaria di lisciviazione è consistita nell'iniezione diretta di una serie di gocce, effettuata stilla per stilla mediante una pipetta micrometrica (modello Mettler-Toledo VoluMate in dotazione al *DII-UNIPD*, figura 5.49 a pagina seguente). Si è deciso di settare il volume di ciascuna goccia introdotta a 50 µL al fine di non generare brusche variazioni di acidità del liquido.



Figura 5.49 – Pipetta micrometrica in dotazione al *DII-UNIPD*.

La misura del pH è stata effettuata in continuo, immergendo l'elettrodo di un piaccametro (modello Mettler Toledo Seveneasy in dotazione al *DII-UNIPD*, figura 5.50) all'interno del liquido meccanicamente agitato mediante *stirrer* magnetico, a temperatura ambiente. L'agitazione della soluzione è cruciale per una corretta omogeneizzazione della soluzione durante la formazione del sale di neodimio; nel caso in cui si formino due fasi separate, una successiva miscelazione comporterebbe la repentina dissoluzione della frazione solida, con elevate probabilità di incorrere in brusche variazioni del pH, inaccettabili ai fini dell'esperimento.

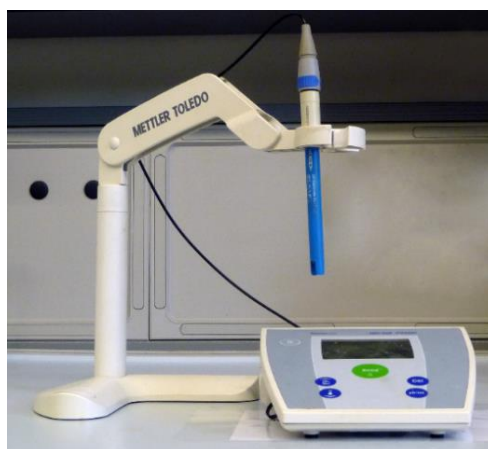


Figura 5.50 – Piaccametro in dotazione al *DII-UNIPD*.

Ad ogni goccia introdotta nella soluzione si è attentamente verificata la variazione del grado di acidità attendendo un tempo opportuno per la stabilizzazione di tale parametro (almeno 30 s), al fine di evitare bruschi rialzi e fenomeni di precipitazione non previsti. Durante il processo, il pH è stato progressivamente aumentato fino a raggiungere valori inferiori a 3.0, onde evitare la contemporanea precipitazione del ferro.

Durante la prova, dopo un certo numero di gocce di soda diluita (generalmente variabile tra 60 e 100 in funzione dell'acidità iniziale) si osserva la rapida formazione di un composto salino a particelle fini di colore chiaro, che si raccoglie sul fondo del *becker* (figura 5.51).

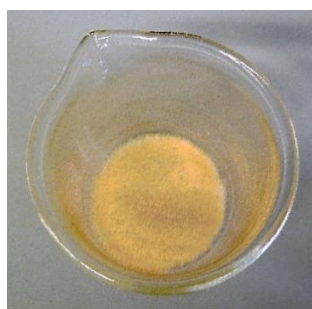


Figura 5.51 – Precipitato ottenuto per aggiunta di NaOH diluita 1:10 alla soluzione di lisciviazione.

Non è stato posto un limite temporale per la conduzione dei test di precipitazione: le prove si sono ritenute concluse nel momento in cui si è depositata una quantità di sale sufficiente per le analisi al *SEM-EDS* e la caratterizzazione mediante *XRD*. In ogni caso, una volta atteso il tempo necessario per il deposito del composto salino e la stabilizzazione finale del pH (circa 20 min) si è proceduto al versamento della soluzione ottenuta in una provetta a fondo conico di volume 50 mL, alla centrifugazione a 3000 rpm per 10 min e al doppio lavaggio del composto precipitato mediante H₂O distillata, alle medesime condizioni di centrifugazione. È stata infine rimossa l'acqua di lavaggio per mezzo di una pipetta, e si è depositato il sale su un vetrino concavo. Quest'ultimo è stato caricato all'interno dell'essiccatore e ivi mantenuto a 40 °C per almeno 4 h, in attesa di essere caratterizzato.

In un classico processo di riciclo il sale può essere successivamente fluorurato per poi essere ridotto con calcio metallico ad alta temperatura.

La frazione liquida rimanente dopo il deposito del sale di neodimio contiene ancora ferro. Si è quindi proceduto anche al recupero di questo elemento, anch'esso effettuato mediante test di

precipitazione selettiva del corrispondente idrossido o ossi-idrossido. Fatta eccezione per la prima prova di precipitazione del ferro (nella quale si è fin da subito elevato il pH a valori superiori a 3.0), allo scopo di convertire gli ioni ferrosi in ferrici è stato necessario dapprima aumentare l'acidità della soluzione mediante aggiunta di gocce di acido nitrico concentrato (HNO_3 , Sigma-Aldrich, > 65%) alla temperatura di 80 °C. Il riscaldamento è stato condotto con il liquido moderatamente agitato. La fase di aggiunta goccia dopo goccia è consistita nell'utilizzo di una pipetta, fino al raggiungimento del pH desiderato, misurato con cartine tornasole a 4 indicatori.

Il liquido acidificato, una volta raffreddato naturalmente fino a T_{amb} , è quindi pronto per il test di precipitazione selettiva vero e proprio, condotto per aggiunta di gocce di NaOH diluita 1:10 seguendo la medesima procedura vista in precedenza, fino al raggiungimento di un pH maggiore o uguale di 3.0 (stavolta misurato accuratamente per mezzo del piaccametro, in continuo e con il liquido costantemente agitato mediante *stirrer* magnetico). In tali condizioni di acidità si verifica il deposito di un composto di colore bruno, presumibilmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Allo scopo di preparare il precipitato all'analisi *SEM-EDS* è stato necessario centrifugare l'intera soluzione in una provetta da 50 mL per 10 min a 3000 rpm, separare la frazione liquida dal composto e lavare 2 volte quest'ultimo con acqua deionizzata mantenendo i medesimi parametri di centrifugazione. È stata eseguita infine l'essiccazione a 40 °C per almeno 4 h.

A pagina seguente in tabella 5.3 si riportano le prove di precipitazione effettuate a partire da liquidi di lisciviazione ottenuti con i test mediante acido solforico. Fra parentesi si indicano i liquidi relativi ai test di dissoluzione con H_2SO_4 prescelti.

Tabella 5.3 – Prove di precipitazione di ferro e neodimio da liquidi di lisciviazione ottenuti con acido solforico.

#	prova	liquido di partenza	volume (mL)	pH finale	n° di gocce NaOH (50 µL)	n° di gocce HNO ₃
1	PP 1	10:1 2M 1:30 h (9)	15	>> 2.0	105	/
Prove di precipitazione di sali di neodimio						
2	PP 2 - S	10:1 2M 1 h (15)	10	1.45	53	/
3	PP 3 - S	10:1 2M US 1 h (13)	10	2.02	97	/
4	PP 4 - S	10:1 2M 10 min NAT (19)	10	2.34	29 (NH ₃)	/
Prove di precipitazione di idrossido di ferro						
5	PP 2 - Fe	PP 2 - S	/	3.54	37	/
6	PP 2 - Fe 2	PP 2 - Fe	/	≈ 4.0	72	22
7	PP 3 - Fe	PP 3 - S	/	5.15	220	15
Prove di precipitazione prolungata						
8	PPP	nuova lisciviazione	20	2.20	/	/

Fra i principali costituenti della lega magnetica, rimane ancora il boro in soluzione. Esso può eventualmente essere fatto precipitare sotto forma di borato di zinco o di calcio in una fase successiva del processo, completando il recupero selettivo di ciascun componente.

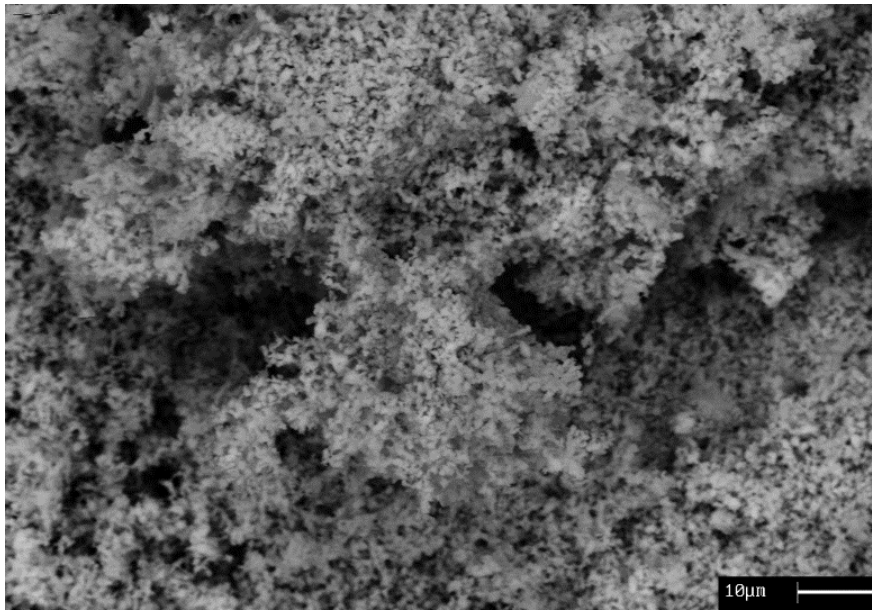
(1) PP 1

Il primo test di precipitazione è consistito nel prelievo di 15 mL dal liquido di lisciviazione ottenuto con la prova (9), al quale sono state aggiunte 105 gocce di soluzione di NaOH diluita con rapporto 1:10, a temperatura ambiente.

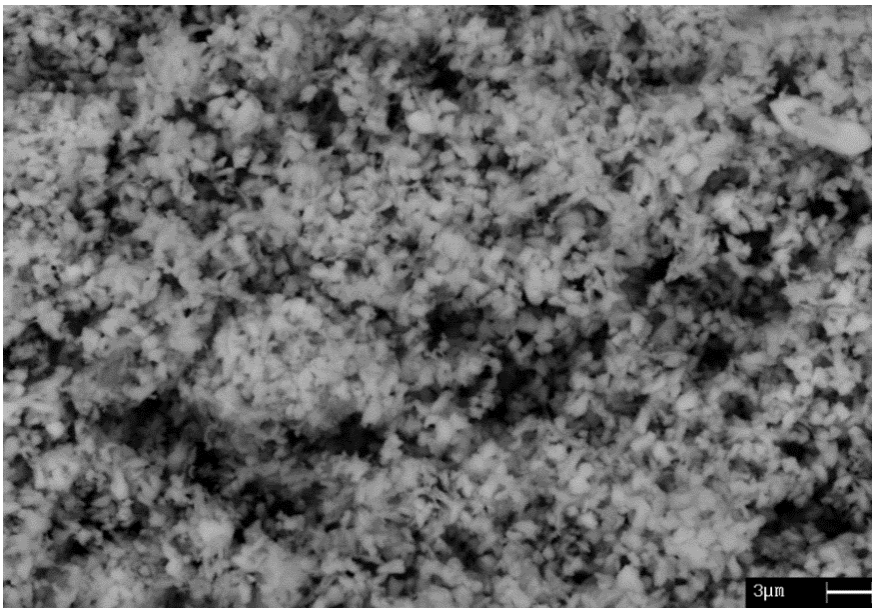
Durante la fase di aggiunta progressiva delle gocce di soda si sono formate due fasi separate, la prima semisolido di colore verde scuro sopra all'altra, costituita da un precipitato biancastro (con tutta probabilità salino) e liquido di lisciviazione. L'intera soluzione non è stata agitata in maniera sufficientemente omogenea, tanto che un lieve scuotimento manuale del recipiente ha provocato lo scioglimento repentino della fase superiore nel liquido di lisciviazione, con brusco aumento del pH al di sopra del valore limite di 2.0. Il test si è quindi sospeso per eccesso di basicità, compromettendo la corretta precipitazione del sale di neodimio.

(2) PP 2 – S

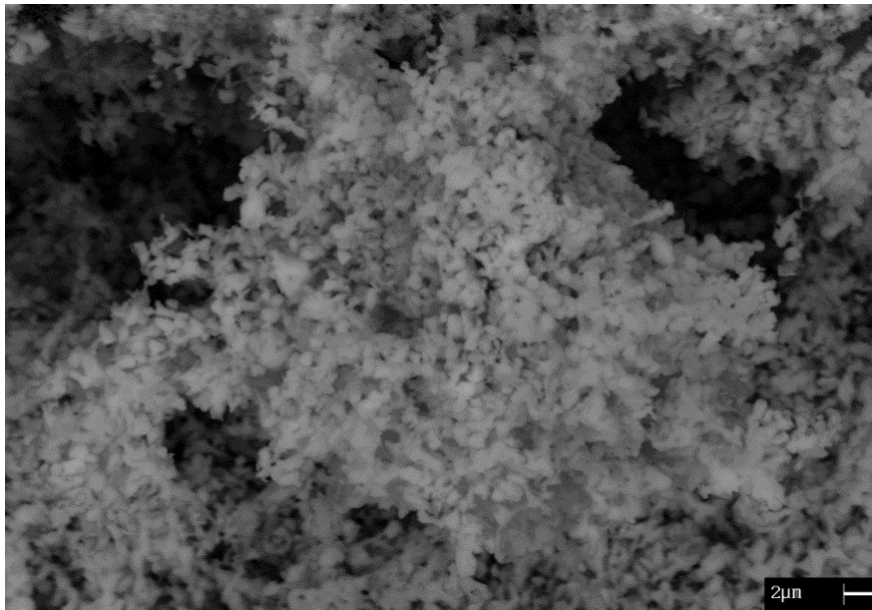
Le seguenti micrografie *SEM* (figura 5.52a, b, c) evidenziano i dettagli della polvere salina precipitata mediante l'aggiunta di 53 gocce di soluzione di NaOH diluita 1:10 al liquido di lisciviazione derivato dal test (15). Il pH finale del liquido a seguito della formazione del sale è di circa 1.5. La presenza di sodio, neodimio, zolfo e ossigeno nella polvere evidenziate dallo spettro *EDS* (figura 5.53) lasciano supporre che si tratti di particelle di sale doppio di sodio e neodimio.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.52 – Micrografie SEM del composto salino di neodimio precipitato durante il test PP2 – S: estesa (a), particolari (b, c).

Label A: salidoppioprecipitato

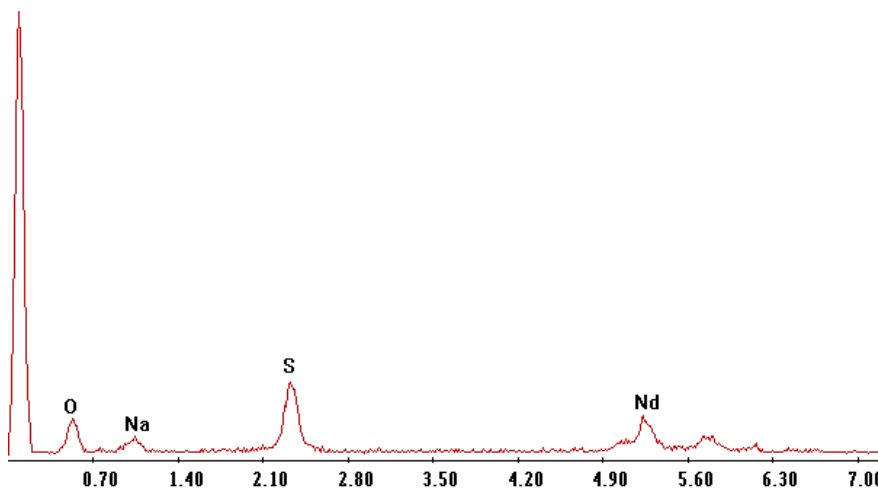


Figura 5.53 – Spettro EDS esteso del composto salino di neodimio precipitato durante il test PP2 – S.

(3) PP 3 – S

Il presente test è stato effettuato a partire dal liquido di lisciviazione ottenuto con la prova di dissoluzione mediante acido solforico (13). Si sono aggiunte gocce di NaOH diluita 1:10 alla soluzione. Al fine di recuperare tutto il neodimio in soluzione, per questa prova di precipitazione si è deciso di elevare il pH del liquido a valori prossimi a 2.0 invece che a 1.5. L'esperimento sembra aver fornito i risultati sperati in quanto la microanalisi *EDS* ha rivelato la presenza di neodimio, zolfo e ossigeno (figura 5.55 a pagina seguente). Si ritiene quindi che sia precipitato sale doppio di sodio e neodimio; inoltre con questo test non si nota la presenza di ferro.

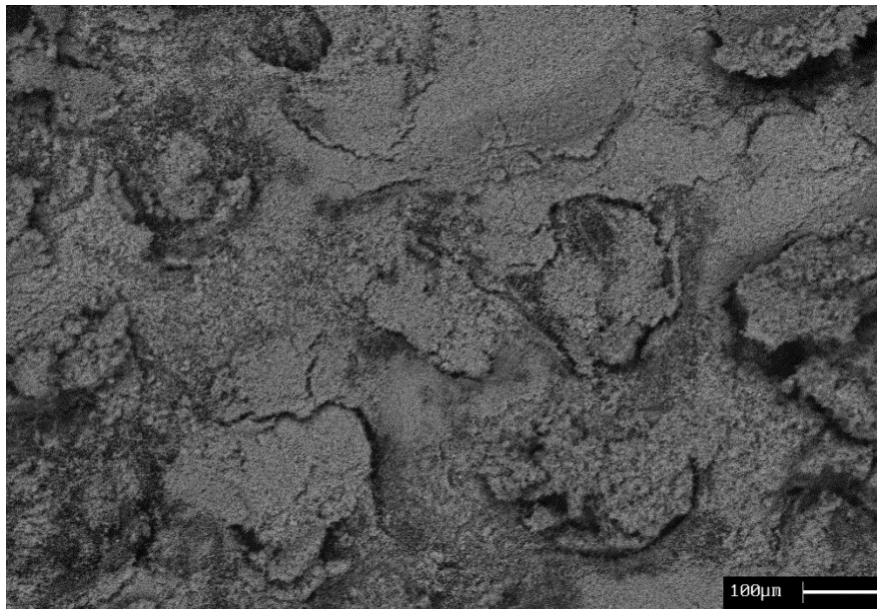


Figura 5.54 – Micrografia SEM del composto salino di neodimio precipitato durante il test PP3 – S: estesa (a), particolari (b, c).

Label A: Ndprecipitato

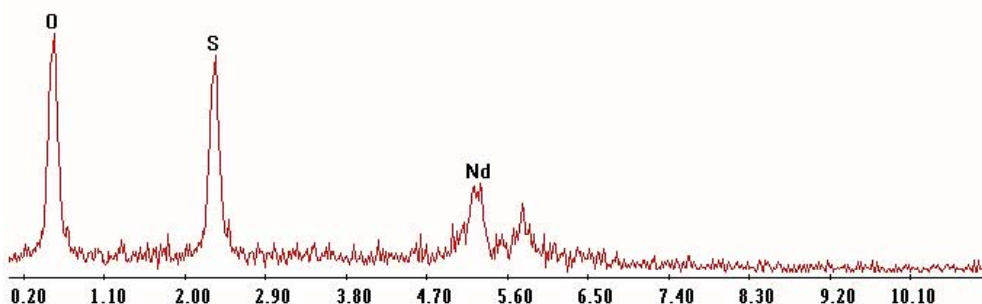


Figura 5.55 – Spettro EDS esteso del composto salino di neodimio precipitato durante il test PP3 – S.

(4) PP 4 – S

10 mL del liquido di lisciviazione con acido solforico della prova (19) sono stati trattati con gocce di ammoniaca concentrata (soluzione di idrossido di ammonio, Sigma-Aldrich, 33%) invece che con NaOH. Il pH, inizialmente inferiore a 1.0, è stato aumentato progressivamente fino a 2.34 con conseguente formazione di un precipitato. Dopo la filtrazione e un doppio lavaggio del residuo con acqua distillata, la successiva microanalisi *EDS* ha evidenziato che solamente il ferro è con ottima probabilità precipitato sotto forma di solfato, mentre il neodimio non è praticamente presente (figura 5.57, a pagina seguente).

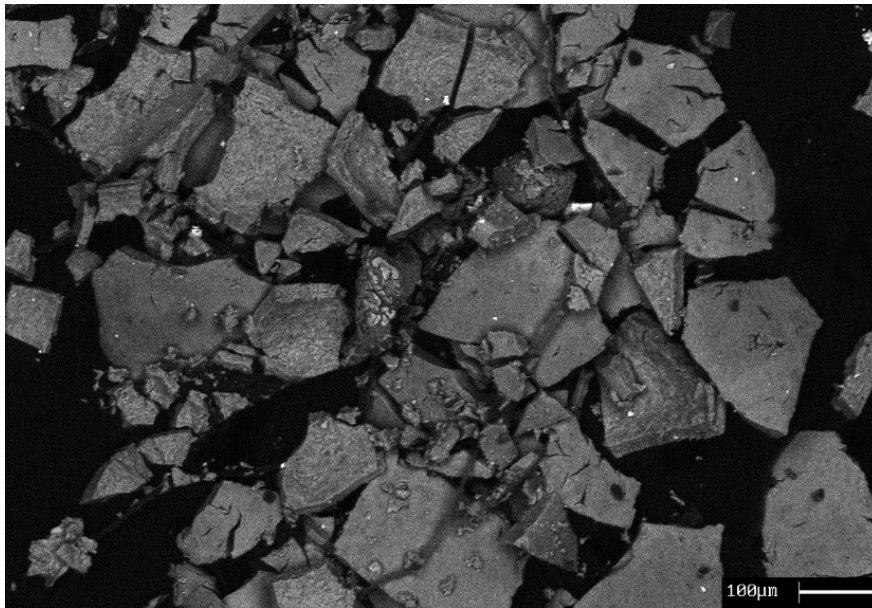


Figura 5.56 – Micrografia SEM del composto salino di neodimio precipitato durante il test PP4 – S.

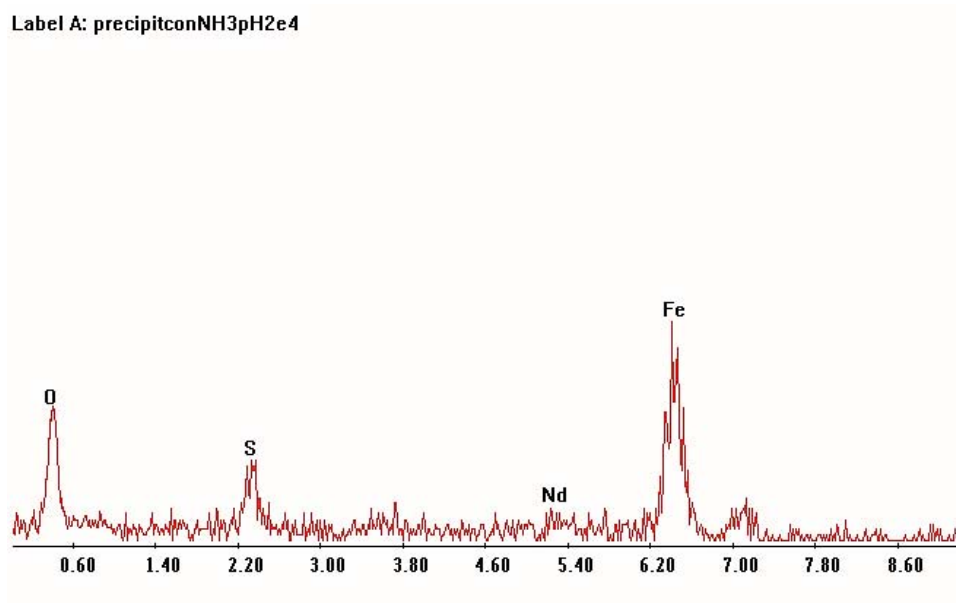


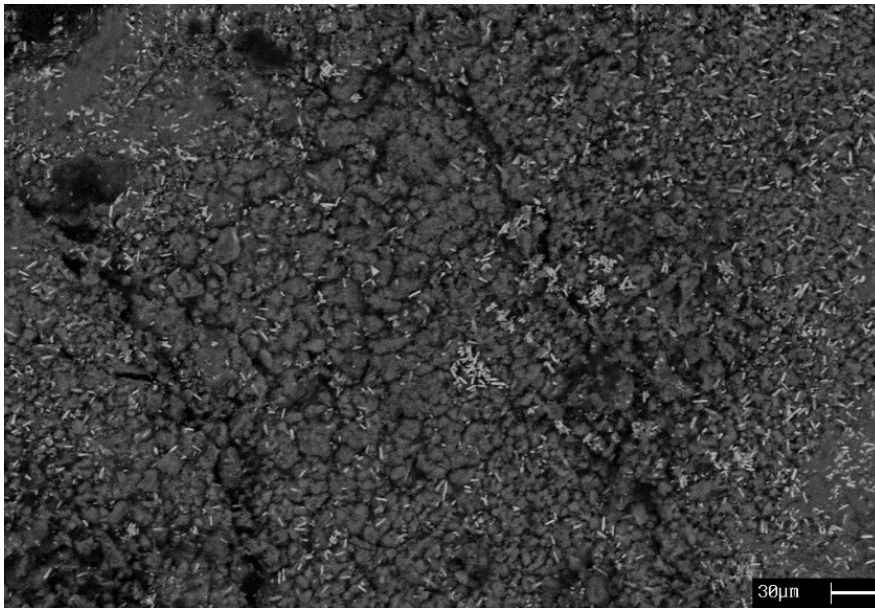
Figura 5.57 – Spettro EDS esteso del composto salino di ferro precipitato durante il test PP4 – S.

(5) PP 2 – Fe

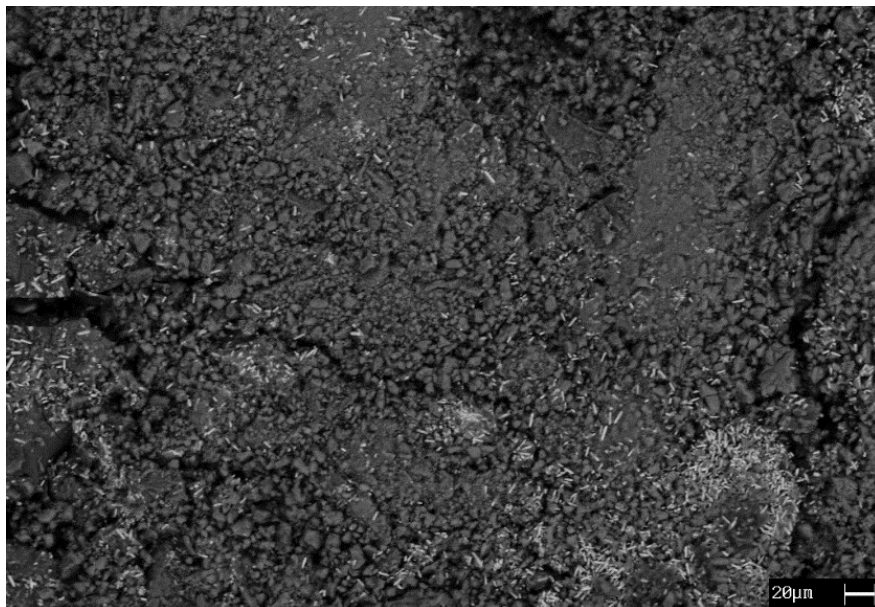
La prova PP2 – Fe, primo fra gli esperimenti di precipitazione selettivi del ferro dalle soluzioni di lisciviazione ottenute con acido solforico, è consistita nel prelievo di 15 mL del liquido ottenuto mediante la prova PP2 – S, innalzando direttamente il suo pH con gocce di soda diluita 1:10 da circa 1.5 fino a poco più di 3.5. Il precipitato ottenuto, di colore tendente al marrone scuro e punteggiato da aggregati salini visibili già ad occhio nudo, è stato filtrato e lavato due volte con acqua distillata prima di essere depositato su un vetrino ed essiccato a 40 °C per almeno 4 h.

(6) PP 2 – Fe 2

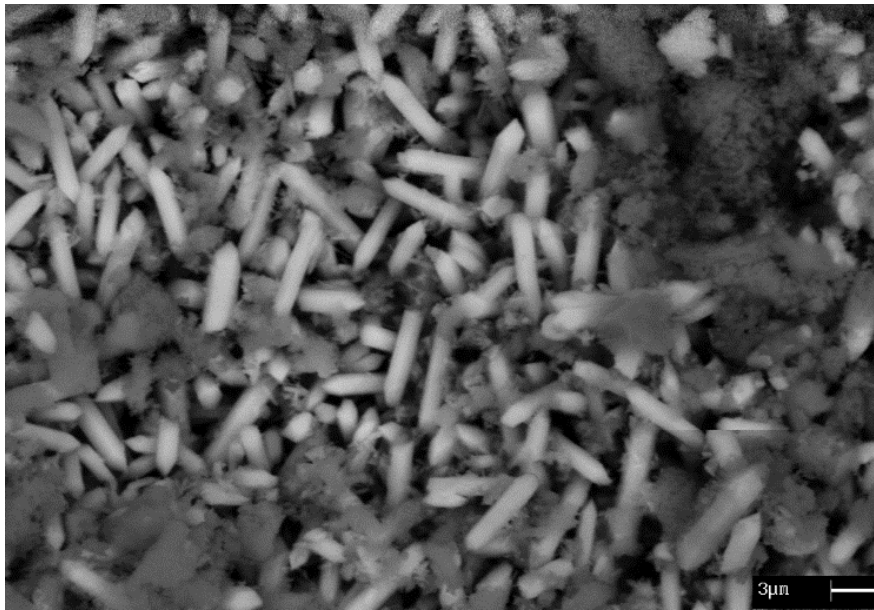
Questa prova è stata condotta in successione alla precedente, correggendo il grado di acidità del liquido ottenuto dalla prova PP 2 – S a circa 0.6 mediante acido nitrico a 80 °C, raffreddando il liquido fino a T_{amb} e aggiungendo gocce di soda diluita 1:10 per innalzare il pH a circa 4.0. Durante quest'ultima fase si è progressivamente formato un precipitato di colore marrone scuro, che suggerisce la presenza di idrossido di ferro. La microanalisi *EDS* estesa effettuata sull'intero residuo (figura 5.59a, b) registra deboli picchi di ossigeno e ferro, in presenza di zolfo il che lascia pochi dubbi che si tratti di idrossido di ferro. In particolare, lo zolfo è presente sotto forma di contaminante, probabilmente a causa del lavaggio poco efficace del composto con acqua distillata. Le micrografie *SEM* evidenziano tuttavia anche grandi assembramenti di particelle chiare a forma di bastoncelli, caratterizzate dalla presenza di elevate quantità di zolfo, sodio e neodimio (figura 5.58a, b, c a pagina seguente). Si può quindi affermare che assieme all'idrossido di ferro sia precipitato anche del sale doppio di sodio e neodimio. Ciò lascia presagire che il neodimio in soluzione non sia stato completamente recuperato durante la prova PP2 – S, tuttavia le concentrazioni residue sono certamente inferiori di quelle osservate per il test precedente (PP2 - Fe, per il quale i depositi salini erano visibili perfino ad occhio nudo, anche senza l'impiego del *SEM*).



(a)



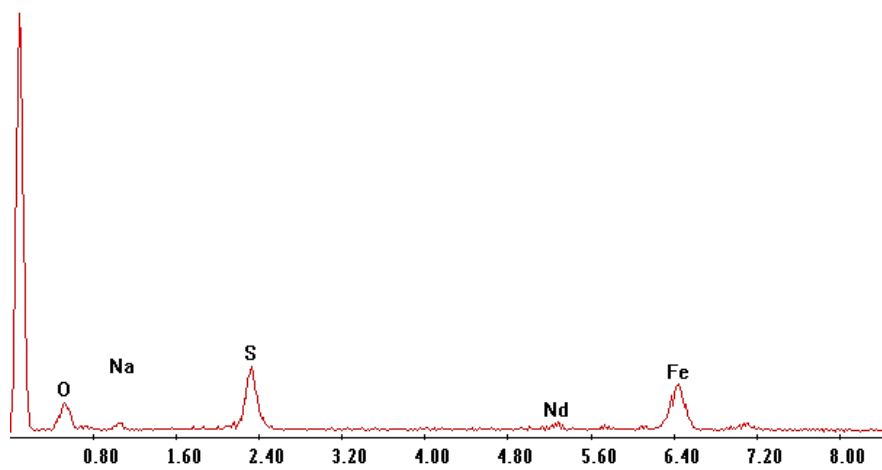
(b)



(c)

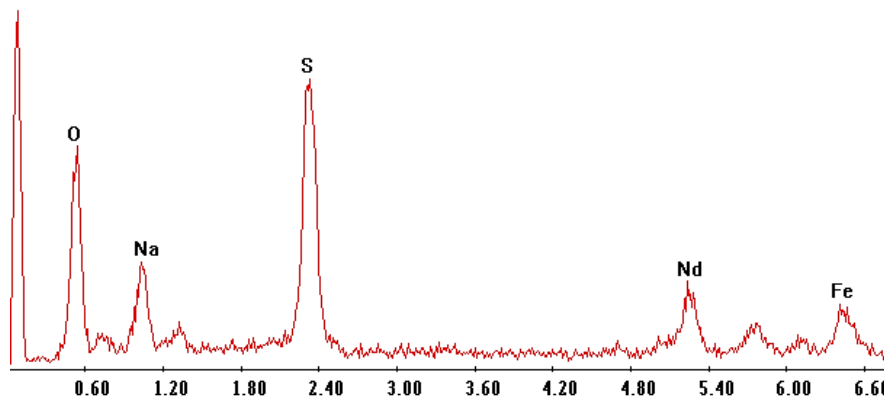
Figura 5.58 – Micrografie SEM del composto salino di neodimio precipitato durante il test PP2 – Fe 2: estesa (a), particolari delle particelle saline (b, c).

Label A: feoprecipodoposalidoppio



(a)

Label A: bastonciniassiemeferro



(b)

Figura 5.59 – Spettro EDS esteso del composto salino di neodimio precipitato durante il test PP2 – Fe 2: analisi estesa (a); analisi puntuale delle particelle saline (b).

(7) PP 3 – Fe

Il test PP 3 – Fe segue quello di precipitazione PP 3 – S: a partire dal corrispondente liquido, rimanente a seguito della precipitazione del sale di neodimio, si è proceduto al riscaldamento della soluzione fino a 80 °C a all’abbassamento del pH mediante gocce di acido nitrico concentrato fino ad un valore di circa 0.6. Trascorso il tempo necessario alla stabilizzazione dell’acidità e al raffreddamento fino a T_{amb} , si sono aggiunte gocce di soda diluita 10:1, innalzando il pH a fino a 5.15. Si è formato un precipitato di color ruggine la cui microanalisi EDS ha rivelato la presenza sia di ferro che di ossigeno, oltre che di zolfo (figura 5.61 a pagina seguente). Si può quindi affermare che si sia depositato $Fe(OH)_3$, seppur contaminato da zolfo. Dall’analisi effettuata al SEM sfruttando gli elettroni retrodiffusi si nota ancora la presenza di una fase chiara, che è risultato essere costituita dal sale doppio di neodimio (figura 5.60, a pagina seguente).

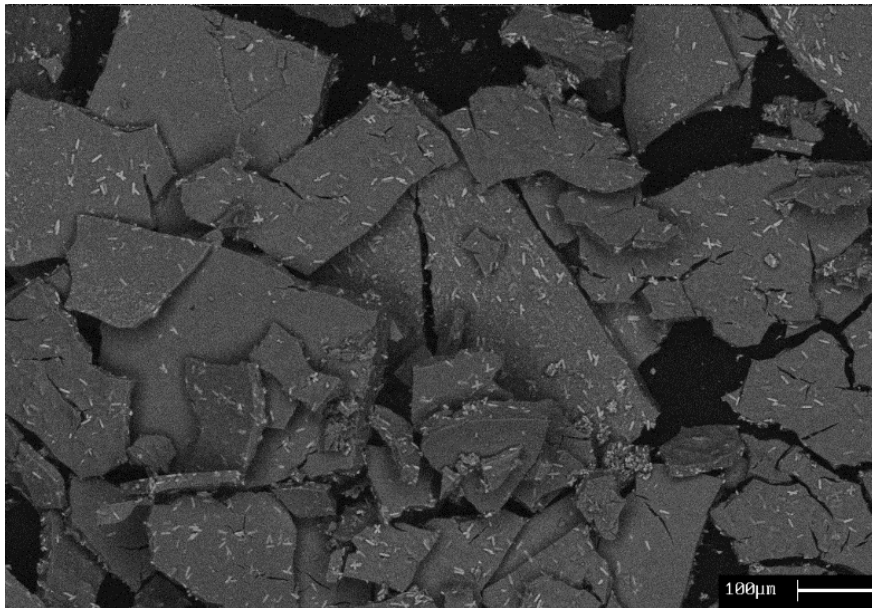


Figura 5.60 – Micrografia SEM del precipitato ferroso del test PP2 – S.

Label A: ferroprecipitato

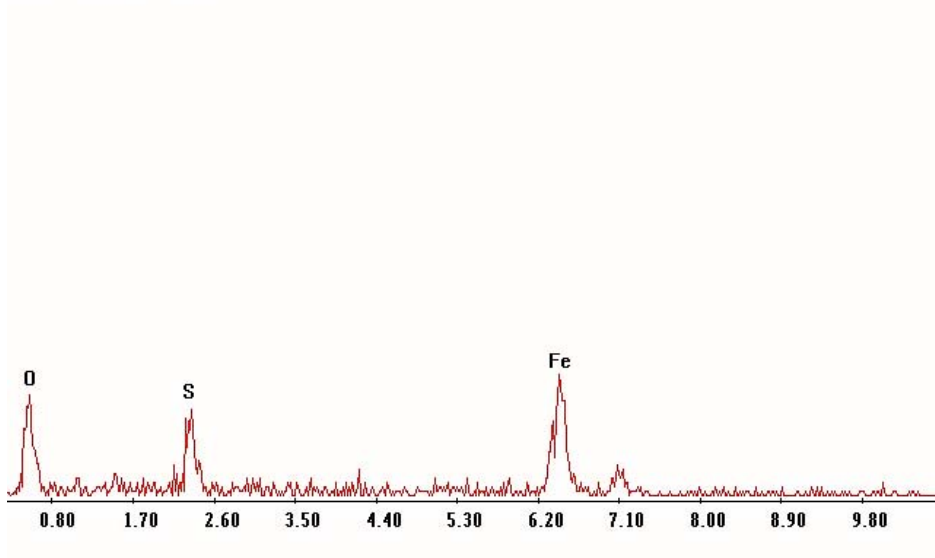


Figura 5.61 – Spettro EDS esteso del precipitato durante il test PP2 – Fe 2.

(8) PPP

Durante l'esecuzione dei test di precipitazione selettiva di neodimio e ferro ci si è accorti che nella maggior parte dei casi non si è riusciti a recuperare la totalità del neodimio in soluzione sotto forma di sale in un unico passaggio. Si è ipotizzato che con tutta probabilità le cinetiche legate alla precipitazione dei composti salini di neodimio siano più lente rispetto ai tempi di prova adottati per i test precedenti, rendendosi pertanto necessario eseguire un'ulteriore prova di precipitazione prolungata in maniera tale da completare il recupero della terra rara. In questo modo è stato possibile verificare il tempo totale di formazione del sale e successivamente la sua composizione esatta mediante *XRD*.

La soluzione di lisciviazione di partenza utilizzata per questo test non è stata direttamente derivata dalle precedenti prove con acido solforico, bensì ottenuta *ex novo* sciogliendo 2 g di magneti dismessi frantumati in 20 mL di H₂SO₄ 2 M fino a dissoluzione completa, senza effettuare un riscaldamento artificiale del sistema. Il pH del liquido si è attestato prossimo allo zero a lisciviazione completata. Analogamente a quanto già descritto in precedenza, si è proceduto all'aggiunta diretta di gocce di NaOH diluita con rapporto 1:10 per mezzo di una pipetta micrometrica, monitorando continuamente mediante il piaccmetro il grado di acidità della soluzione agitata con *stirrer* magnetico, fino al raggiungimento di un pH pari a 2.2. Atteso un tempo sufficiente per la stabilizzazione di quest'ultimo parametro (circa 20 min), il liquido è stato lasciato a riposo per 72 h prima di separare la spessa coltre salina di colore bianco depositatasi sul fondo del *becker* dal liquido rimanente. A riguardo, si sono adottate le medesime procedure di filtrazione e lavaggio viste per le prove precedenti, con la differenza di utilizzare etanolo al posto dell'acqua deionizzata, al fine di evitare parziali fenomeni di dissoluzione del sale precipitato.

Si è fin da subito notato che il colore della soluzione, dapprima violetto, è virato all'arancio dopo il periodo di quiete. Una misura del pH del liquido prima di effettuare la separazione del precipitato ha rilevato un leggero rialzo a valori compresi fra 2.5 e 3.0; si sospetta quindi che durante il riposo possa essersi formata una lieve quantità di precipitato ferroso; ad ogni modo si è filtrato e lavato due volte il residuo nell'intento di eliminare eventuali contaminazioni. Dopo essiccazione della polvere a 40 °C per almeno 4 h si è proceduto alla preparazione di un campione per l'analisi diffrattometrica a raggi X, seguendo la procedura già descritta nel § 5.2.4. Il diffrattogramma ottenuto a seguito dell'analisi di caratterizzazione è stato confrontato automaticamente con gli spettri dei composti noti contenuti nel *database* del dispositivo. Si conferma che il precipitato corrisponde ad un sale doppio di sodio e neodimio, seppur in forma

idratata, avente formula chimica $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ come previsto da *Lyman* e *Palmer* (figura 5.62).

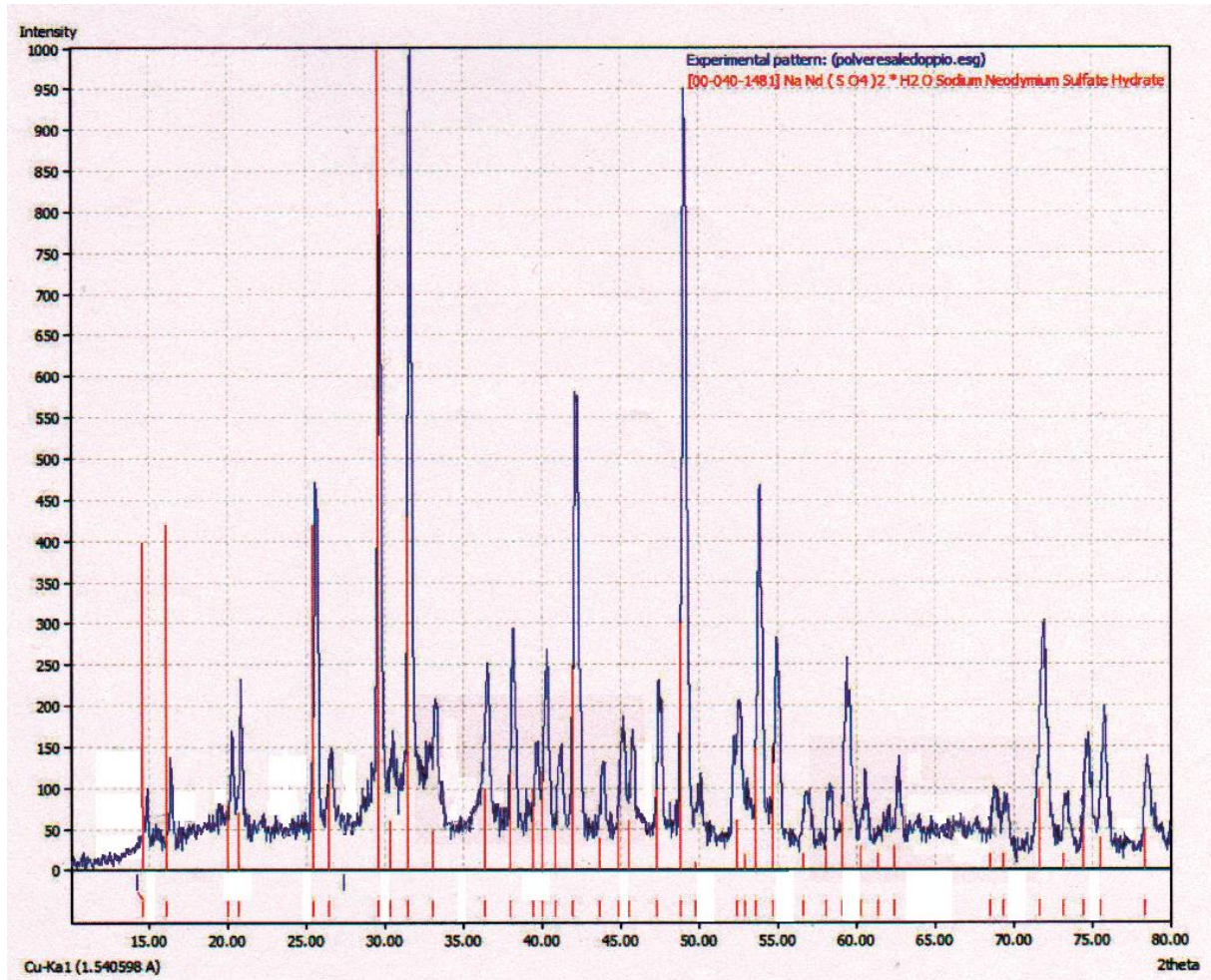


Figura 5.62 – Spettro di diffrazione del solfato doppio idrato di Na e Nd, precipitato durante il test PPP.

5.4.5.2 – Tentativi di riduzione diretta di sali di neodimio a Nd metallico

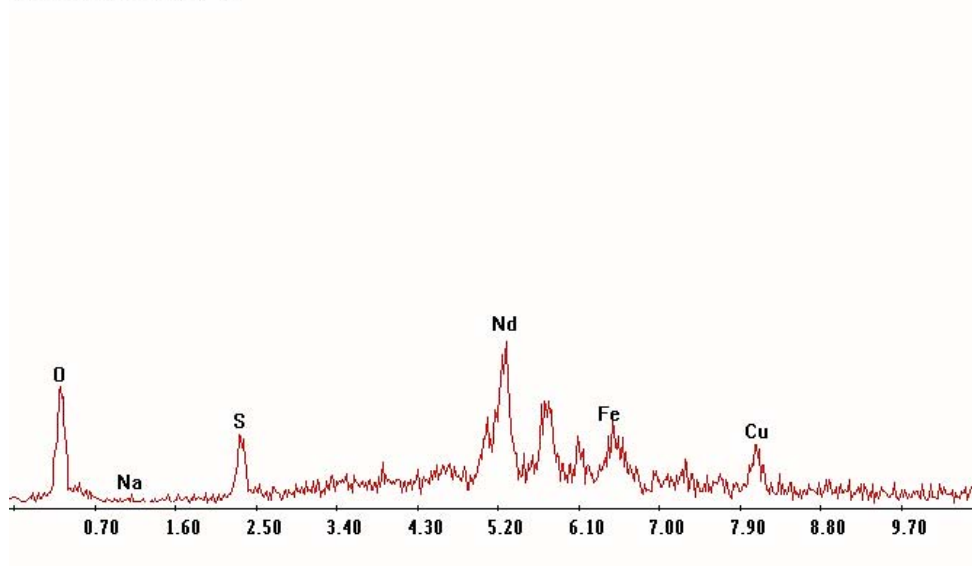
Due residui di lisciviazione ottenuti da test con acido solforico hanno presentato frazioni saline contenenti neodimio, oltre che metalliche ricche in ferro. Si è tentato di sciogliere tali sali in etanolo per poi trattare il soluto con soluzioni di acqua distillata, etanolo e sodio boroidruro (NaBH_4 , Sigma-Aldrich, 99%) a differenti concentrazioni, allo scopo di ottenere neodimio metallico mediante riduzione. Il processo potrebbe presentare il notevole vantaggio di ricavare direttamente la terra rara senza effettuare operazioni di precipitazione intermedie.

ETH + NaBH_4 1

Il sale doppio di sodio e neodimio, ottenuto in seguito alla precipitazione dalla soluzione di acido solforico mediante aggiunta di NaOH (6), è stato direttamente sciolto in 10 mL di etanolo. La soluzione ottenuta, mantenuta moderatamente agitata mediante *stirrer* magnetico, è stata poi trattata con gocce di un liquido costituito da 0.1 g di NaBH_4 sciolti in 10 mL di etanolo. In circa 15 min si è formato un precipitato di colore bruno, poi filtrato per centrifugazione a 3000 rpm per 10 min, lavato una sola volta con etanolo, depositato su un vetrino concavo e conservato sotto vuoto all'interno di un'apposita campana per almeno 4 h.

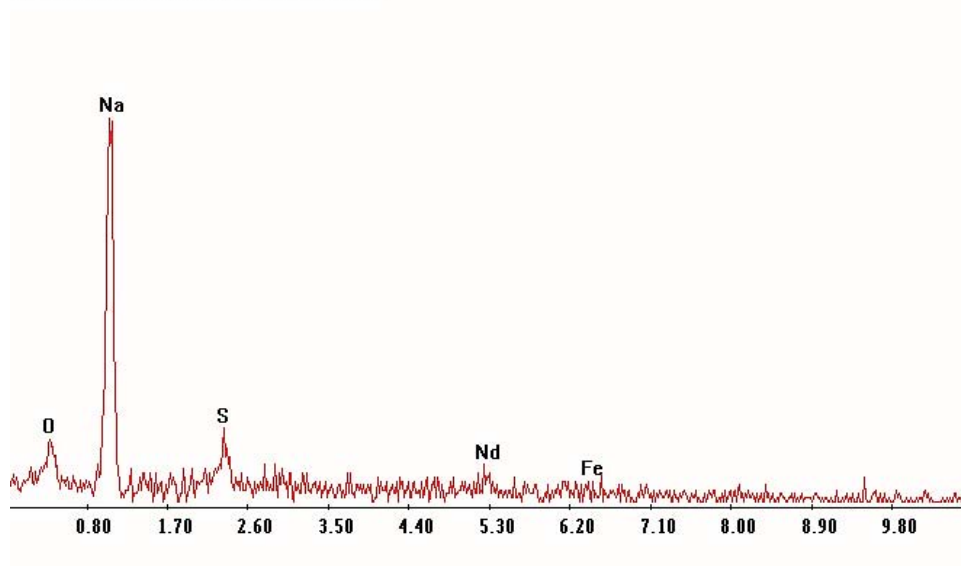
Le particelle più chiare del deposito contengono sia zolfo che ferro e neodimio, con una lieve contaminazione di rame contaminante (figura 5.63a). In corrispondenza delle parti più scure del residuo si registra la presenza di elevate concentrazioni di sodio direttamente derivato dal trattamento con il boroidruro alcalino (figura 5.63b a pagina seguente). Sembra quindi che siano precipitati nuovamente sali semplici o complessi di neodimio, invece che Nd allo stato metallico.

Label A: particellabianca



(a)

Label A: partescura ridusodioboroidruru



(b)

Figura 5.63 – Spettri EDS del precipitato ottenuto durante il test $ETH + NaBH_4$ 1: analisi puntuale di una particella chiara (a); analisi puntuale di una particella scura (b).

ETH + NaBH₄ 2

Il sale doppio di sodio e neodimio è stato dapprima essiccato per circa 1 h a 100 °C, per poi essere sciolto in 10 mL di etanolo. Alla soluzione così ottenuta, mantenuta moderatamente agitata mediante *stirrer* magnetico, si sono aggiunte gocce di un liquido formato da 1.7 g di NaBH₄ sciolti in 50 mL di etanolo. Dopo 15 min si è formato un precipitato di colore scuro, poi filtrato, dilavato due volte con etanolo ed essiccato all'aria ambiente. Dalle analisi spettrali EDS (figura 5.65a e b, a pagina seguente) si nota che nelle frazioni più chiare la presenza di sodio è assai evidente, assieme a zolfo ed una discreta concentrazione di neodimio. In corrispondenza delle particelle più scure del residuo si riscontrano lievi concentrazioni di tali elementi.

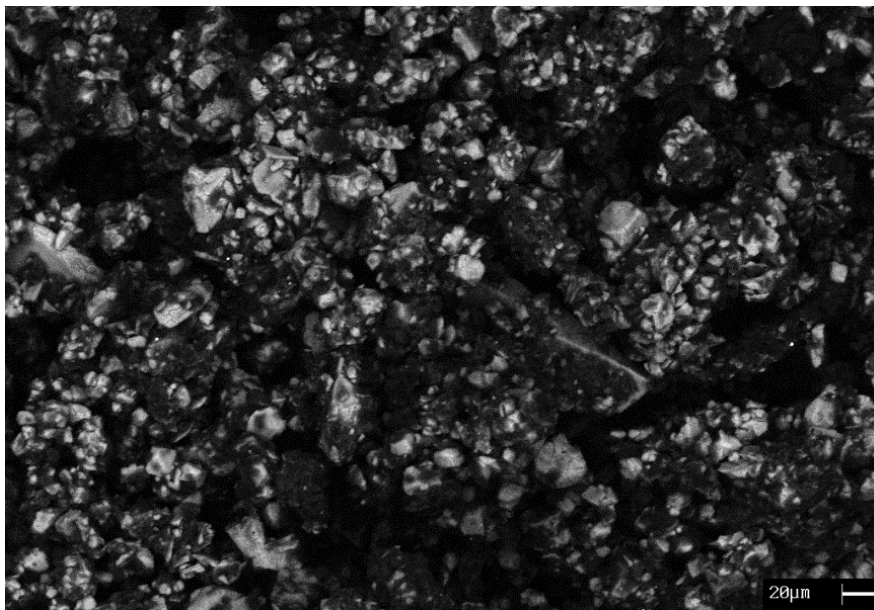
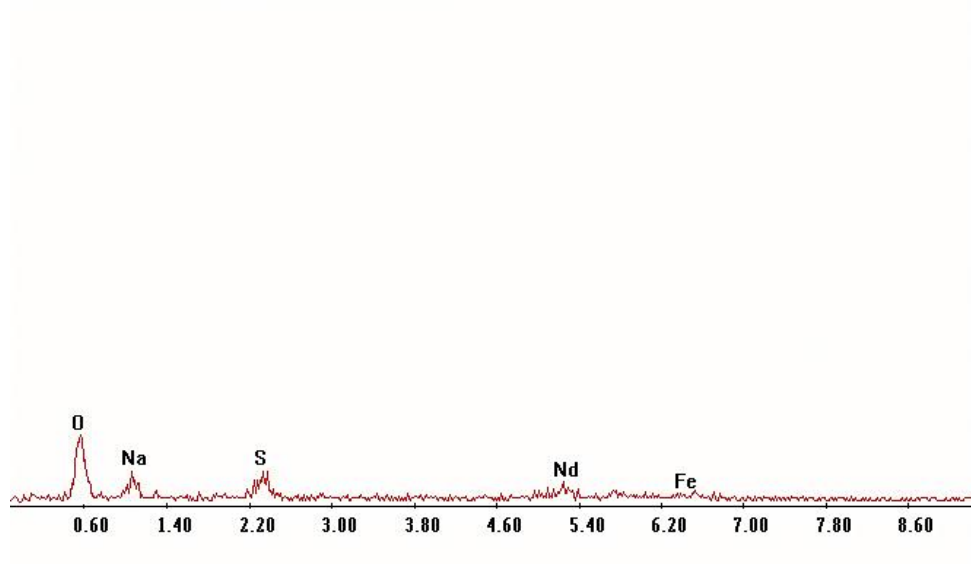


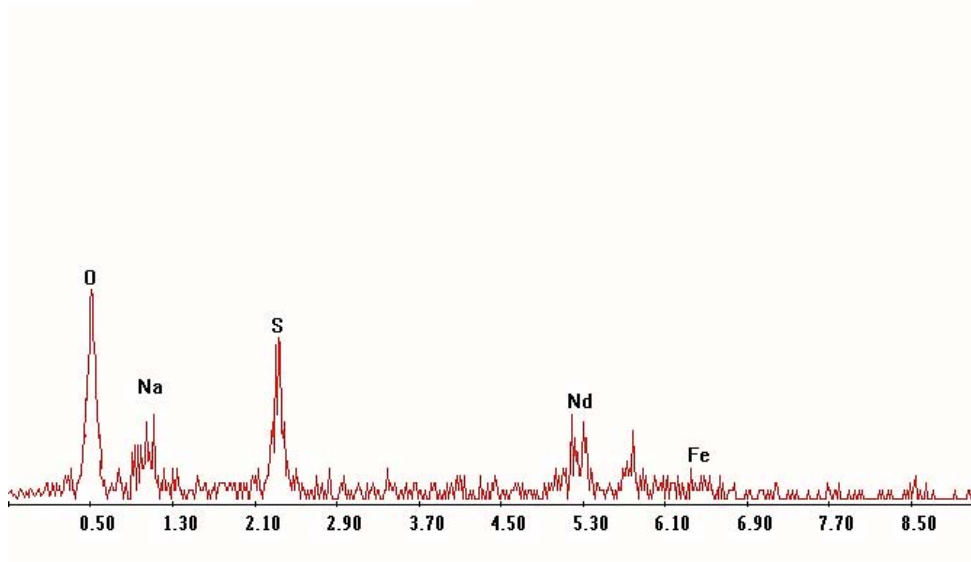
Figura 5.64 – Micrografia SEM del precipitato ottenuto durante il test ETH + NaBH₄ 2.

Label A: precipitato sale grigio trattato con NaBH_4



(a)

Label A: pB precipitato sale grigio trattato con NaBH_4



(b)

Figura 5.65 – Spettri EDS del precipitato ottenuto durante il test $\text{ETH} + \text{NaBH}_4$ 2: analisi estesa (a); analisi puntuale di una particella chiara (b).

5.4.5.3 – Produzione di nanoparticelle di ferro

20 mL di liquido di lisciviazione ottenuto con acido solforico in presenza di *US* e separato dal sale di neodimio dopo precipitazione selettiva sono stati trattati con gocce di acido nitrico alla temperatura di 80 °C, al fine di ossidare gli ioni ferrosi a ferrici. Il pH, sceso così a valori prossimi allo zero, è stato successivamente aumentato fino a 3.5 per aggiunta progressiva di gocce di una soluzione di ammoniaca concentrata al 33%. Si è provocata in questo modo la precipitazione dell'ossi-idrossido di ferro $\text{FeO}(\text{OH})$, il quale può essere facilmente separato per centrifugazione dal liquido rimanente, lavato con acqua deionizzata e ri-centrifugato per 4 volte allo scopo di rimuovere eventuali contaminazioni, adottando la stessa procedura vista per i normali test di precipitazione. Per sintetizzare le nanoparticelle di ferro è stato necessario sciogliere il precipitato idratato in HCl 0.5 M, operazione seguita dall'aggiunta di sodio boroidruro (soluzione di 1.7 g di NaBH_4 in 50 mL di H_2O distillata) in regime di sonicazione pulsata all'80 ÷ 85% della potenza di *output* del generatore di ultrasuoni. La polvere così ottenuta ha subito un nuovo processo di centrifugazione, separazione dal liquido, lavaggio con acqua deionizzata ed essiccazione per almeno 4 h a 40 °C, per poi essere preparata per l'analisi al *TEM* in accordo con la procedura descritta nel § 5.2.3.

La micrografia scattata al microscopio elettronico a trasmissione mette in evidenza che le nanoparticelle prodotte con questo esperimento hanno dimensioni pari a circa 10 nm (figura 5.66).

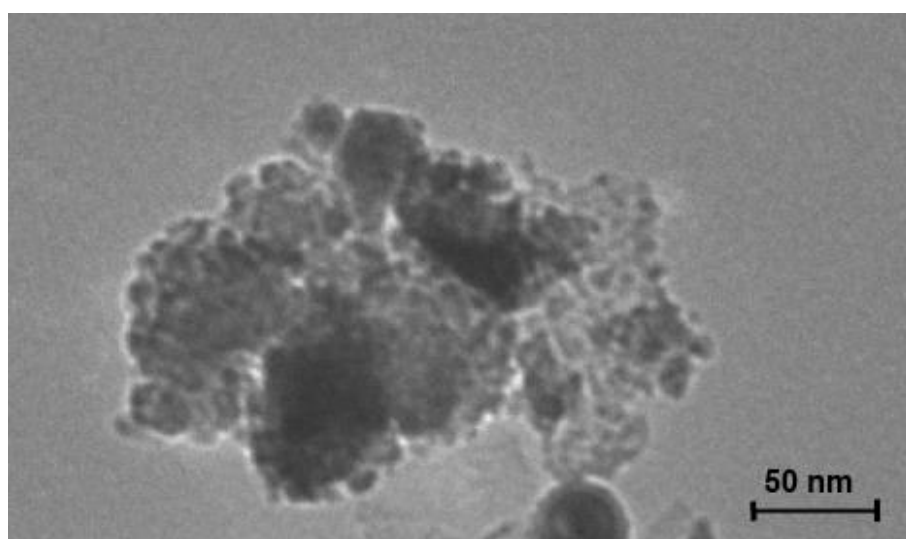


Figura 5.66 – Immagine TEM di un aggregato di nanoparticelle di Fe.

5.4.5.4 – Precipitazione da liquidi di lisciviazione con acido cloridrico

Secondo un interessante brevetto presentato da *P. e V. Rao et al.* (²⁰), un liquido formato dalla miscelazione di tre soluzioni acquose (la prima e la seconda contenenti rispettivamente un sale di neodimio e di ferro, a concentrazioni variabili fra 0.25 e 2 M; la terza un boroidruro alcalino, con concentrazione 1 ÷ 5 M) può essere agitato costantemente alla temperatura di 5 ÷ 15 °C con pH compreso fra 1.5 e 2.5. Si forma un precipitato di colore scuro contenente ferro, boro e neodimio, filtrabile e lavabile. Un trattamento termico del composto così ottenuto a temperature di 500 ÷ 750 °C è in grado di convertire quest'ultimo in polvere di lega NdFeB. I sali metallici di partenza possono essere cloruri, fluoruri, solfati semplici o doppi di Nd/Fe.

Nel tentativo di ottenere la separazione di ferro e neodimio in un unico passaggio (e in secondo luogo i composti salini di partenza necessari alle fasi successive della produzione della polvere previste dal brevetto sopra citato), alcune frazioni liquide di lisciviazione del rottame mediante HCl sono state sfruttate per provocare la precipitazione contemporanea di sali di ferro e neodimio mediante NaOH o sodio boroidruro.

In alternativa al processo di produzione della polvere NdFeB a partire dai composti salini, è possibile effettuare la riduzione di ciascun precipitato a neodimio o ferro metallico secondo le classiche tecniche idrometallurgiche di estrazione per ricavare le rispettive polveri monoelemento, le quali si possono poi riutilizzare per la produzione di nuovi magneti permanenti.

In quest'ottica sono stati effettuati due esperimenti di precipitazione di sali di ferro e neodimio a partire da una soluzione di lisciviazione ottenuta da test con acido cloridrico. Anche in questo caso i precipitati ottenuti mediante ciascun test sono stati opportunamente centrifugati, lavati e separati dai rispettivi liquidi, in attesa di essere analizzati mediante *SEM-EDS*.

HCl + NaOH

Una parte della frazione liquida di lisciviazione ottenuta mediante il test con HCl (1) è stata trattata con gocce di NaOH diluita 1:10, aggiunte direttamente al liquido una alla volta per mezzo di una pipetta micrometrica. Nell'arco di 15 min si è osservata la precipitazione di un composto di colore giallo scuro. Il pH finale della soluzione si è attestato a poco più di 5.0. Dopo centrifugazione a 3000 rpm per 10 min, filtrazione ed essiccazione a 40 °C del residuo per almeno 4 h, si è proceduto alla caratterizzazione via *SEM-EDS*. I dati spettrali (illustrati in figura 5.68 a pagina seguente) mostrano elevata presenza sia di cloro che di ferro nel precipitato,

il quale con ottima probabilità non è idrossido, bensì cloruro di ferro (FeCl_3). Il neodimio è presente in concentrazioni tali da non poter ritenere di averlo recuperato per mezzo di tale prova.

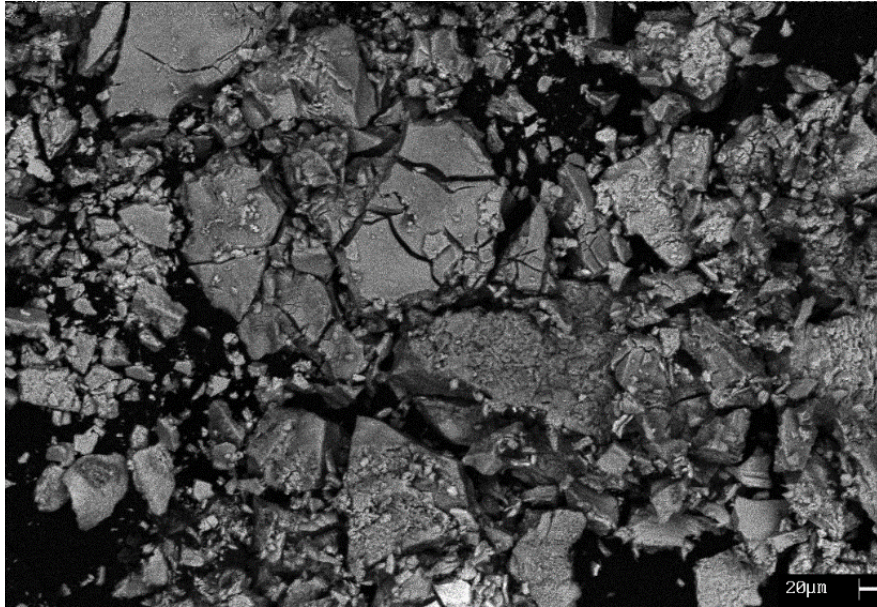


Figura 5.67 – Micrografia SEM del precipitato ottenuto durante il test HCl + NaOH.

Label A: HCLprecipitatoapH5

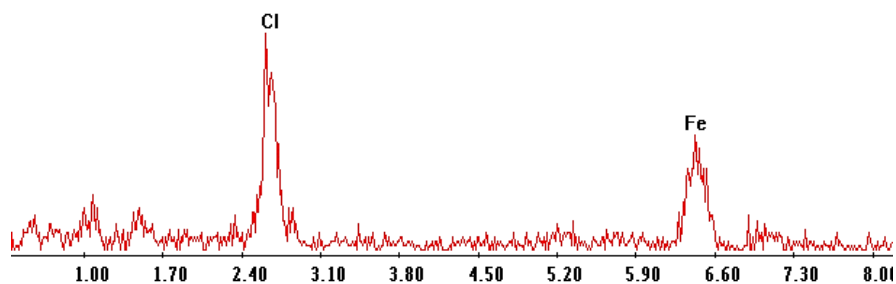


Figura 5.68 – Spettro EDS esteso del precipitato ottenuto durante il test HCl + NaOH.

NaOH + NaBH₄

Nel tentativo di recuperare solamente il neodimio e non il ferro, una seconda frazione del liquido di lisciviazione ottenuto con il test mediante acido cloridrico (1) è stata trattata con 15 gocce di una soluzione formata da 1.7 g NaBH₄ sciolti in 50 mL di H₂O distillata (preparata a parte). La basicità del liquido risultante è aumentata progressivamente fino a pH prossimi a 5.0. Anche in questo caso è avvenuta la precipitazione di un composto giallo scuro, successivamente filtrato per centrifugazione e lavato 2 volte con etanolo. Il composto è stato depositato su un vetrino ed essiccato a 40 °C per non meno di 4 h. La caratterizzazione mediante *SEM-EDS* evidenzia la presenza di ferro, neodimio e cloro in corrispondenza delle zone più chiare del residuo, indicando la probabile formazione di cloruri misti di Fe e Nd (figura 5.70a, b, c, d a pagina seguente). A livello delle zone più scure del precipitato, invece, sembra essere presente solamente FeCl₃. In ogni caso si può affermare che si è ottenuto un residuo prevalentemente ferroso, come dimostrano gli spettri *EDS* della polvere. Tuttavia la concentrazione di neodimio sotto forma di sale è superiore rispetto a quella ottenuta con il test di precipitazione precedente.

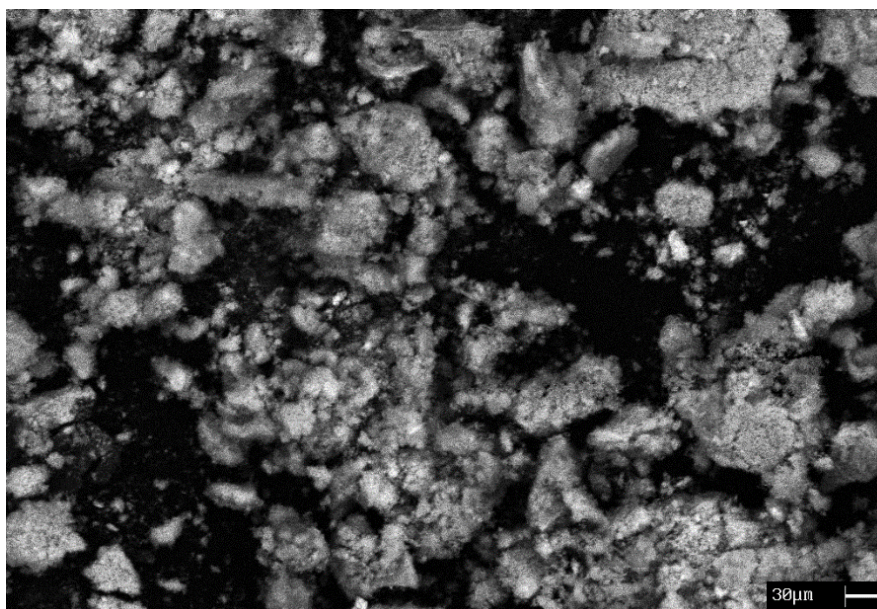
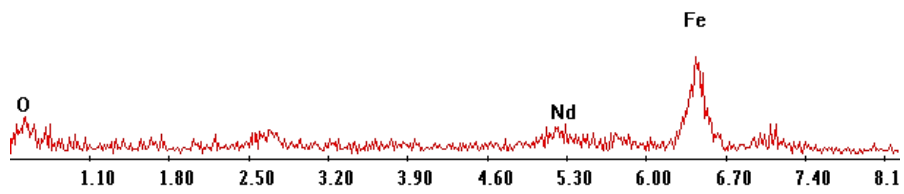


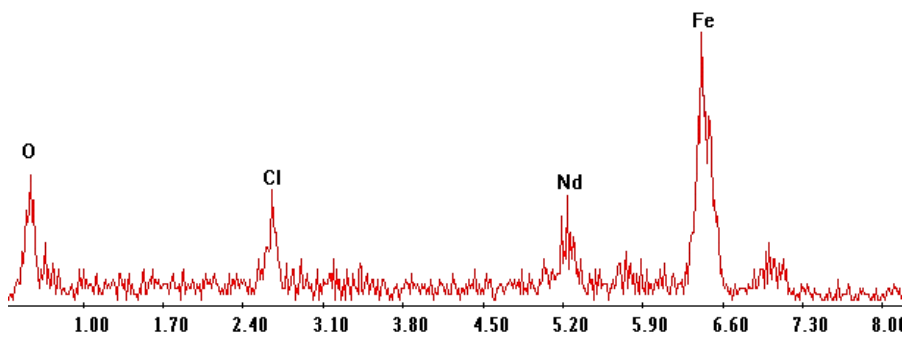
Figura 5.69 – Micrografia SEM del precipitato ottenuto durante il test NaOH + NaBH₄.

Label A: HCLsoluph5strattaconNaBH4



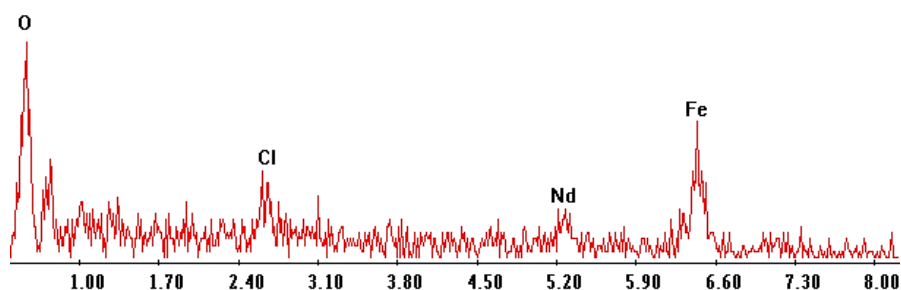
(a)

Label A: HCLsoluph5strattaconNaBH4zonachiara



(b)

Label A: HCLsoluph5strattaconNaBH4zonascur



(c)

Figura 5.70 – Spettri EDS del precipitato ottenuto durante il test NaOH + NaBH₄: analisi estesa (a); analisi puntuale di una particella chiara (b); analisi puntuale di una particella scura (c).

I risultati di un'analisi *IR* tuttavia evidenziano come in realtà il precipitato non sia un sale, bensì un ossido/idrossido di neodimio e ferro. In figura 5.71a (a pagina seguente), sono cerchiati in rosso i segnali della matrice utilizzata per la misura, (il *nujol*, ovvero una paraffina liquida), mentre nella zona compresa tra 800 e 1200 cm⁻¹ si possono vedere picchi attribuibili a legami Nd-O, indicando la presenza di ossidi o idrossidi del metallo. Nella porzione di spettro corrispondente al lontano *IR* si notano invece segnali molto deboli e non riconducibili a legami diretti Nd-Cl o Fe-Cl (figura 5.72b).

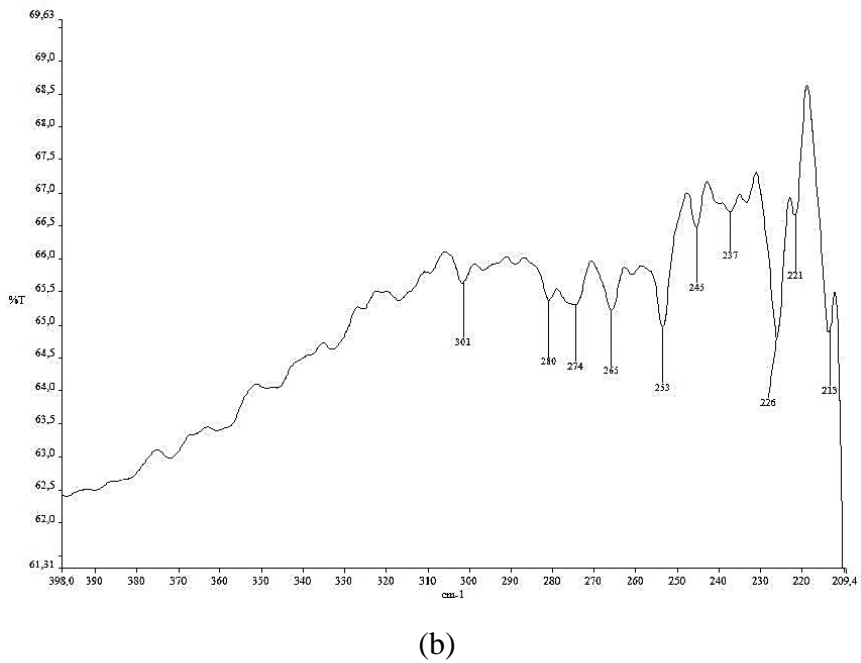
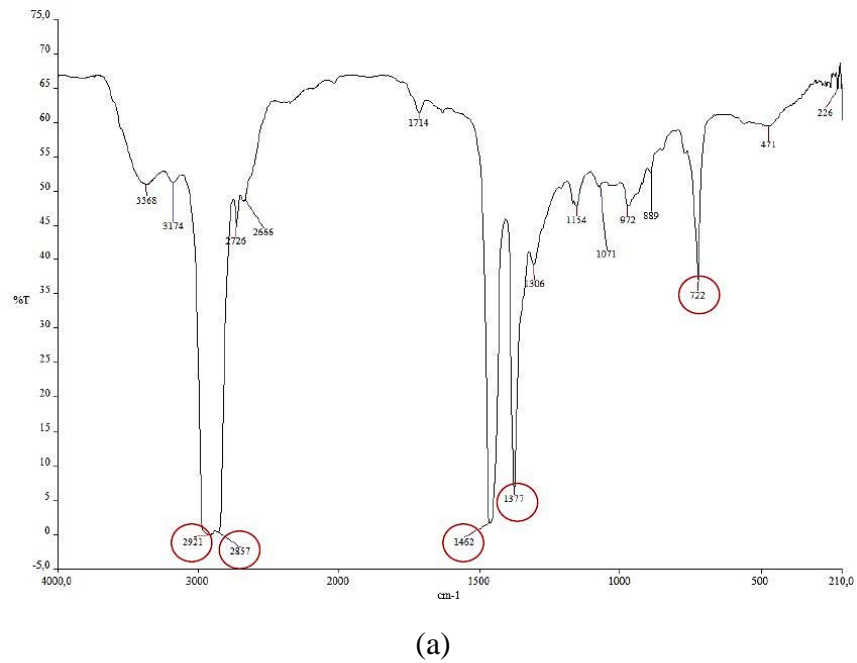


Figura 5.71 – Spettro FT-IR del precipitato spontaneo del test NaOH + NaBH₄: vicino IR (a); lontano IR (b).

5.5 – Test pirometallurgici

Parallelamente alle prove di idrometallurgia, si sono eseguiti anche alcuni test pirometallurgici mediante l'utilizzo di scoria silicea, a partire dai magneti dismessi in lega NdFeB smagnetizzati e frantumati preliminarmente come già descritto nei § 5.1.1 ÷ 5.1.3. L'obiettivo che ci si è preposti con tali prove è stato quello di ottenere un'efficace recupero del ferro dal neodimio sfruttando la maggiore tendenza di quest'ultimo all'ossidazione ad elevate temperature. Contemporaneamente il ferro, ancora solido alla T di processo, permane nella fase metallica separandosi dalla terra rara. Il processo è del tutto simile a quello illustrato nel § 3.2.2.3 (*glass slag method*), con limitazione alla sola fase di scorificazione.

5.5.1 – Selezione della scoria

Per gli esperimenti di pirometallurgia si è preparata un'opportuna quantità di scoria silicea in qualità di fonte di ossigeno. Il neodimio in lega, una volta fuso, può reagire con la scoria liquida formando silicati complessi galleggianti sopra la fase metallica ancora solida (costituita da solo ferro). La scoria arricchita in terre rare, una volta separata dal metallo, può quindi essere successivamente sfruttata in processi di lisciviazione acida eseguendo le procedure dei medesimi test già descritti nei precedenti paragrafi, e poi convertita in ossidi o fluoruri di *REEs*. Il ferro rimanente può invece essere inviato agli impianti siderurgici in qualità di risorsa ad elevato grado di purezza.

A tal proposito, *Yang, Abrahams et al.* hanno verificato la composizione iniziale e finale del sistema rottame-scoria dopo test di trattamento termico in forno ad atmosfera inerte per 3 h a 1500 °C (²¹), variando la composizione dello *slag* e il rapporto di massa scoria/rottame. Gli autori hanno dimostrato che per un rottame di lega NdFeB frantumato in maniera grossolana (diametro medio delle particelle > 1 mm) e per un rapporto $m_{scoria}/m_{polvere}$ pari 0.4 si può ottenere un recupero del ferro del 99%. La composizione iniziale ottimale della scoria prevista è 40% SiO₂, 40% CaO, 20% Al₂O₃, avente temperatura di fusione pari a circa 1300 °C, come mostrato nel diagramma ternario di figura 5.72 (a pagina seguente):

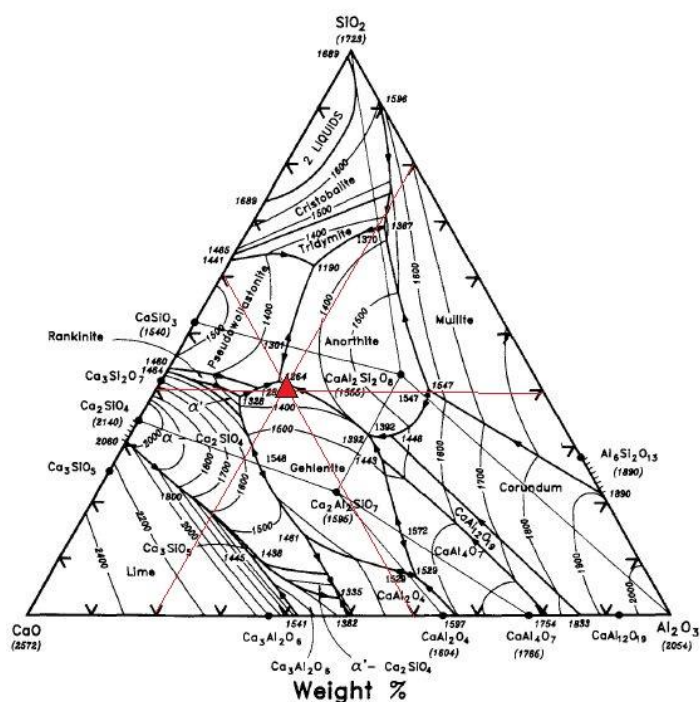


Figura 5.72 – Diagramma ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e individuazione del punto di scoria (in rosso) ⁽²²⁾.

5.5.2 – Preparazione dei campioni

Una volta miscelati assieme i componenti della scoria per mezzo di una bacchetta, si è proceduto al travaso della polvere ottenuta sul fondo di opportuni crogioli di allumina (figura 5.73a). Successivamente i frammenti di magnete dismesso sono stati adagiati e disteso sul letto di scoria in maniera tale da ricoprirla completamente (figura 5.74b), oppure mescolati assieme.

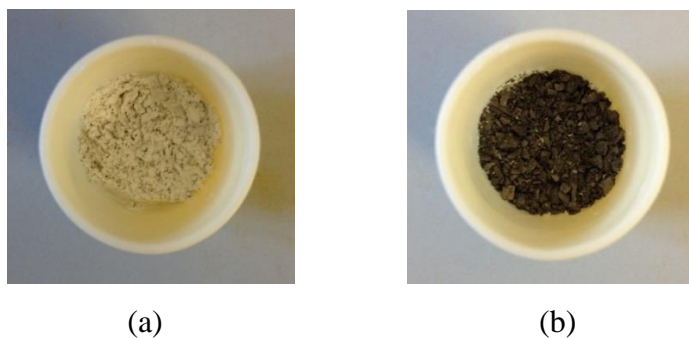
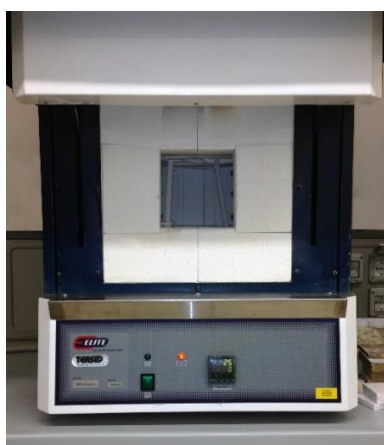


Figura 5.73 – Letto di scoria (a) e strato superiore di polvere di rottame (b).

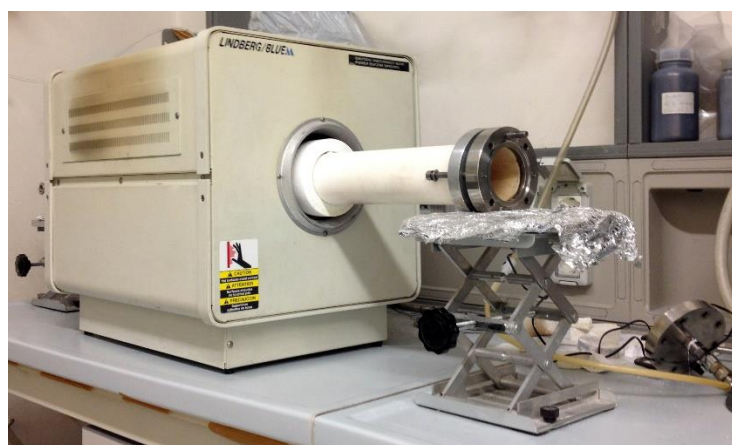
5.5.3 – Trattamento termico

I campioni sono quindi pronti per il riscaldamento in forno. Per valutare la necessità di un ambiente privo di ossigeno allo scopo di recuperare maggiori quantità di neodimio evitando la contemporanea ossidazione del ferro, si sono condotti 5 diversi test pirometallurgici utilizzando sia un forno a muffola (per le prove in presenza di eccesso di ossigeno), sia un forno a tubo predisposto al funzionamento in atmosfera inerte (argon, insufflato in continuo alla pressione di 1 atm). I forni utilizzati per i test pirometallurgici della presente attività di Tesi sono:

- modello Elite BRF 16/5/2416CG (dispositivo a muffola, figura 5.74a);
- modello Lindberg/Blue M (dispositivo tubolare ad atmosfera inerte, figura 5.74b).



(a)



(b)

Figura 5.74 – Forno a muffola (a) e forno a tubo (b) in dotazione al DII – UNIPD.

Il crogiolo contenente il campione solido è stato caricato nell'ambiente di riscaldamento a T_{amb} , per poi essere portato a 1350, 1400 o 1500 °C alla velocità di 10 °C/min. La temperatura di *target* è stata mantenuta costante per 1, 2 o 3 h, dopodiché si è proceduto al raffreddamento del sistema alla medesima velocità, fino a T_{amb} .

Dopo il raffreddamento, laddove si è verificata fusione della scoria si può generalmente notare uno strato amorfo sulla superficie del campione, al di sopra della fase metallica più scura (figura 5.75 a pagina seguente).



Figura 5.75 – Campione scorificato dopo un test pirometallurgico.

Allo scopo di individuare le regioni di ripartizione di fase metallica e scoria i campioni sono stati opportunamente frantumati in pezzi di dimensione tale da poter essere analizzati al microscopio ottico stereoscopico ed eventualmente al *SEM-EDS*.

5.5.4 – Caratterizzazione dei residui di pirometallurgia

In tabella 5.4 sono riportati in sintesi i principali parametri adottati per gli esperimenti di pirometallurgia effettuati in sede di attività.

Tabella 5.4 – Prove pirometallurgiche.

#	prova	durata (min)	temperatura (°C)	$m_{scoria} / m_{polvere}$	atmosfera
1	PIR 1	60	1350	0.4	aria
2	PIR 2	60	1350	0.4	Ar
3	PIR 3	120	1400	0.2	Ar
4	PIR 4	120	1350	0.4	aria
5	PIR 5	180	1500	0.4	Ar

(1) PIR 1

La prima prova pirometallurgica effettuata è consistita nel caricamento del campione all'interno della camera refrattaria del forno a muffola, allo scopo di effettuare l'esperimento in presenza di eccesso di aria. Per questo test la polvere di lega NdFeB è stata preliminarmente mescolata assieme alla scoria, invece che adagiata sopra quest'ultima. La temperatura di 1350 °C è stata mantenuta per 1 h, dopodiché si è proceduto al lento raffreddamento del rottame scorificato.

Le immagini scattate allo stereomicroscopio rivelano la presenza di fase amorfa in superficie, nonché di molte bolle gassose in corrispondenza della sezione trasversale. Non si nota tuttavia

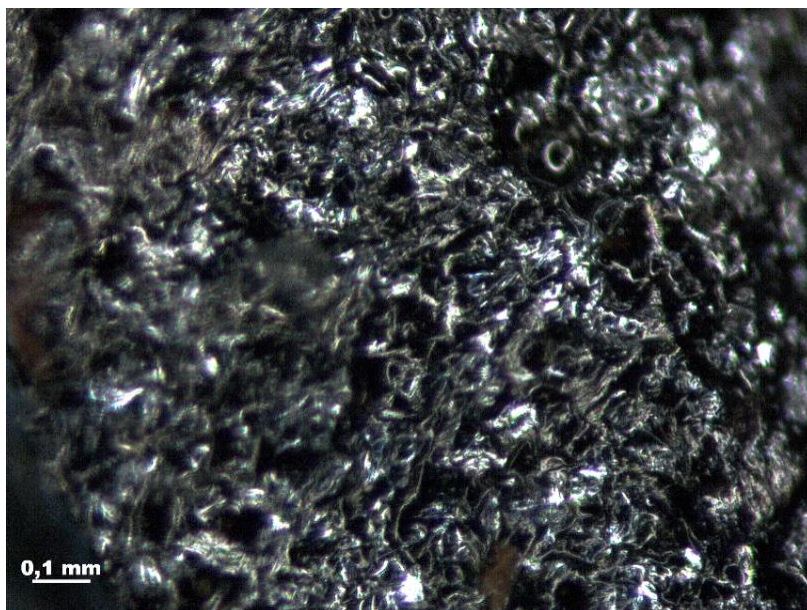
una ripartizione netta fra la fase metallica e la scoria vetrificata. Alcuni particolari mostrano placche superficiali color ruggine, probabilmente prodotti di scorifica del ferro originatisi per ossidazione eccessivamente spinta (figura 5.76a, b, c, d).



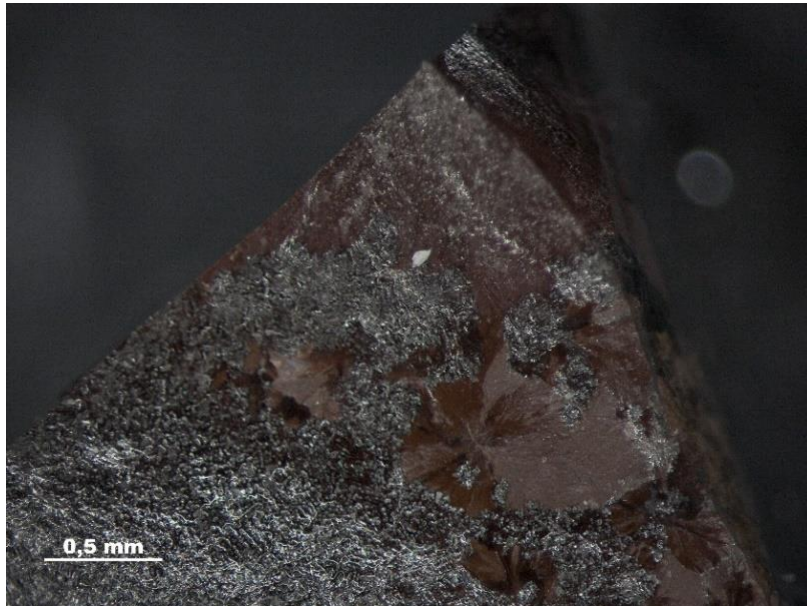
(a)



(b)



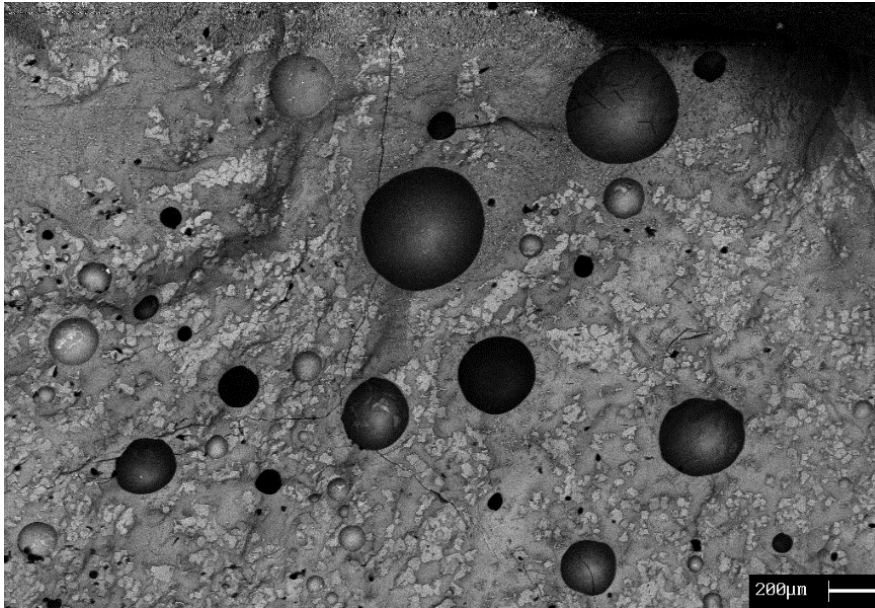
(c)



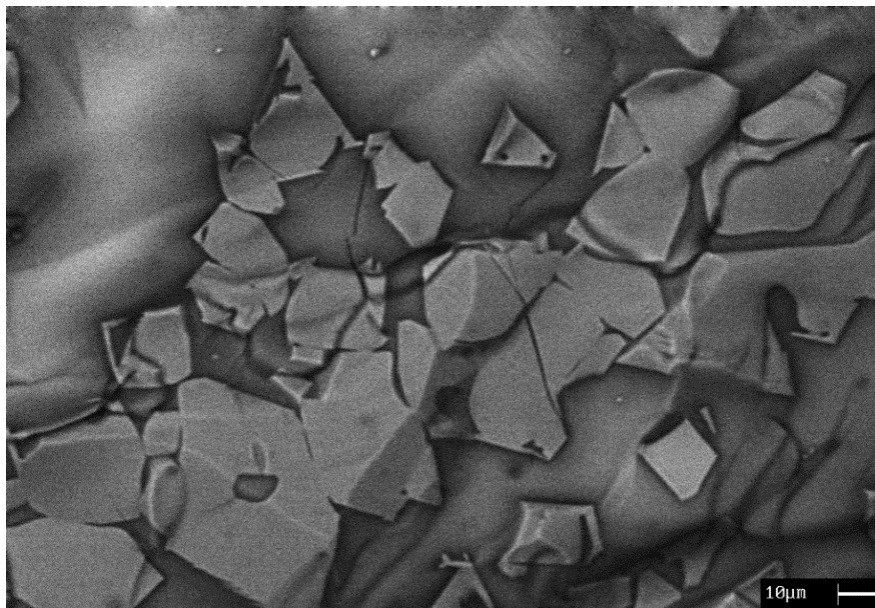
(d)

Figura 5.76 – Immagini stereoscopiche del residuo scorificato ottenuto mediante la prova pirometallurgica PIR 1: sezione trasversale a 10.4X (a); particolare a 32X (b) e a 80X (c); placche amorfe superficiali a 32X (d).

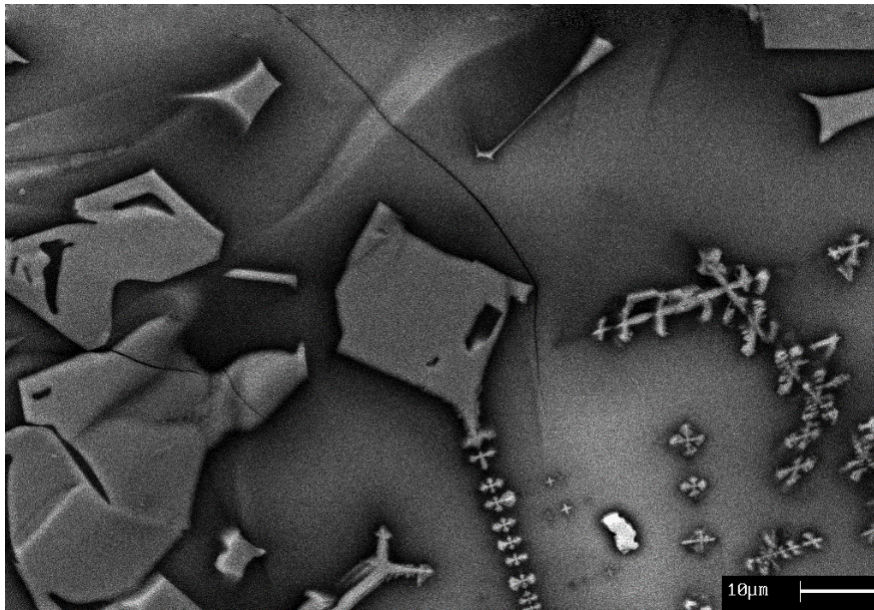
L'analisi *SEM-EDS* del campione mette in evidenza una fase di colore chiaro ricca in ferro ed una più scura ad elevata concentrazione di alluminio, silicio e ossigeno, direttamente derivati dalla scoria. In particolare tutto il neodimio si ritrova all'interno della scoria, mentre non è stato possibile separare completamente il ferro, che si è ripartito fra la scoria e la fase metallica (figure 5.77a, b, c; 5.78a, b, c a pagina seguente).



(a)



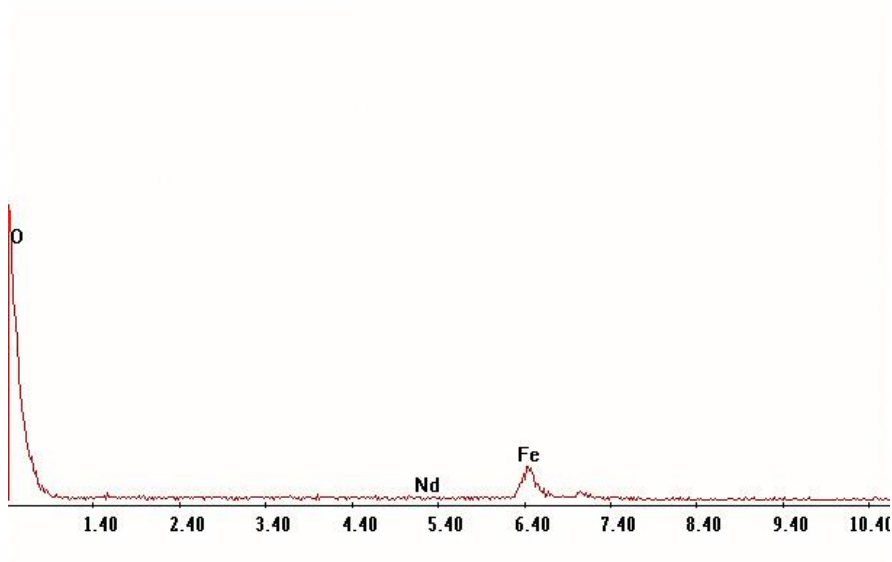
(b)



(c)

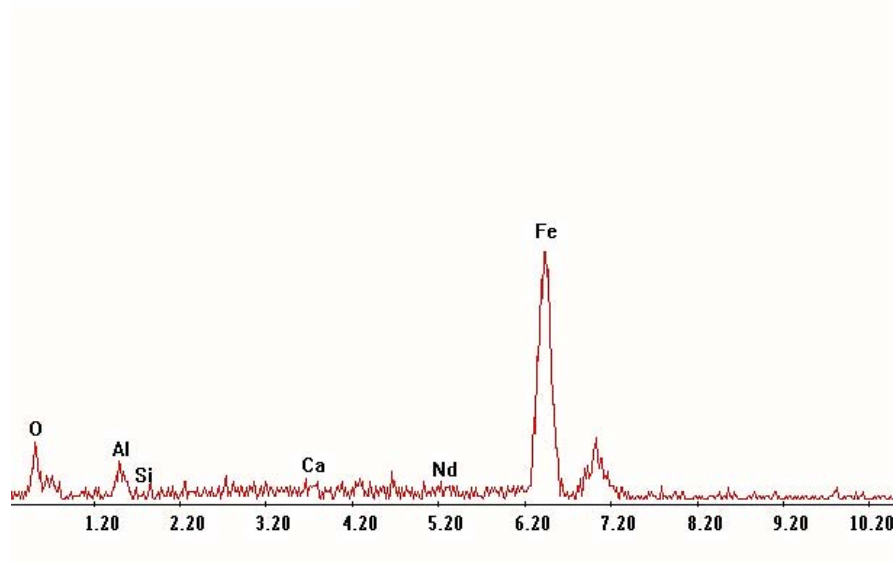
Figura 5.77 – Micrografie SEM del residuo scorificato ottenuto mediante la prova pirometallurgica PIR 1: tracce di bolle gassose (a); particolari della fase chiara (b, c).

Label A: fase chiara esperimento forno



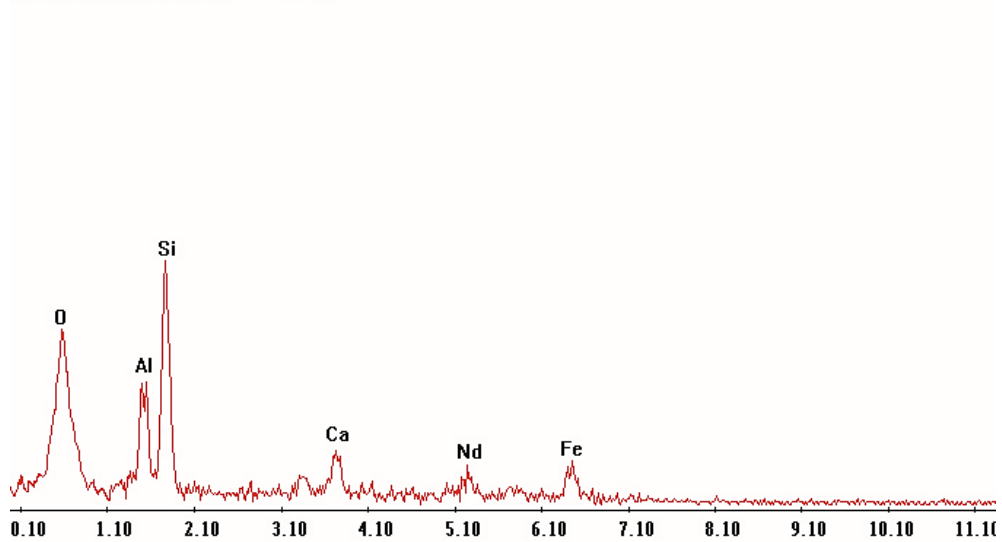
(a)

Label A: fasechiara3sperimentoforno



(b)

Label A: fasescurasperimentofoorno



(c)

Figura 5.78 – Spettri EDS del residuo scorificato ottenuto mediante la prova pirometallurgica PIR 1: analisi estesa della fase chiara (a); analisi puntuale della fase chiara (b) e della fase scura (c).

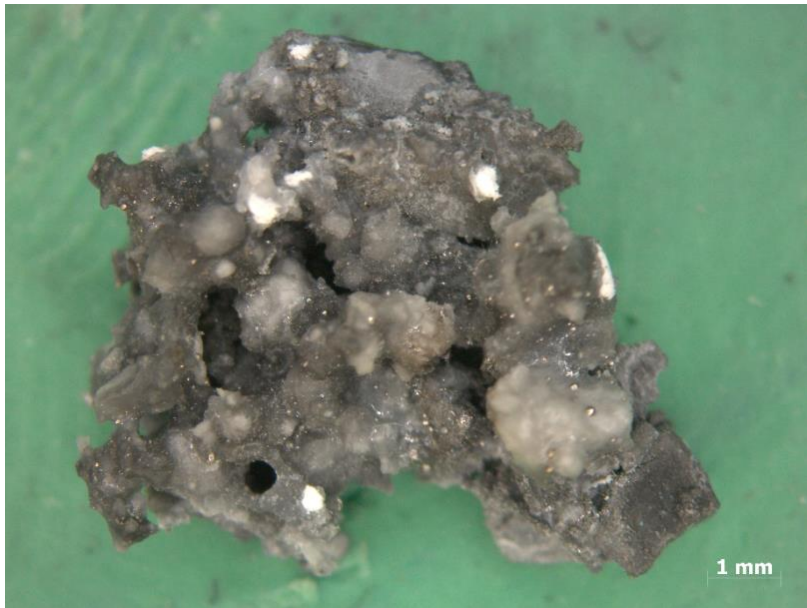
(2) PIR 2

In questo esperimento, simile al precedente, due crogioli di allumina riempiti di rottame e scoria sono stati caricati all'interno del forno a tubo e riscaldati fino alla temperatura di 1350 °C in atmosfera inerte di argon, alla pressione di 1 atm. Il rapporto fra la massa della scoria e quella della polvere è stato mantenuto pari a 0.4. In uno dei due crogioli il magnete frantumato è stato direttamente mescolato alla scoria, mentre nell'altro il rottame è stato adagiato sopra al letto silico-calcico-alluminoso.

All'esame visivo una volta estratti i crogioli freddi dal forno, si è notata per entrambi l'assenza di una fase vetrosa e la mancata fusione, anche parziale, del rottame. Il test non ha quindi fornito alcuna indicazione utile sulla ripartizione del neodimio; è probabile che nonostante si sia mantenuto il rapporto di scorifica ottimale la temperatura di target sia ancora troppo bassa per poter instaurare gli equilibri di ripartizione metallo-scoria, sfruttando solamente l'ossigeno contenuto in quest'ultima.

(3) PIR 3

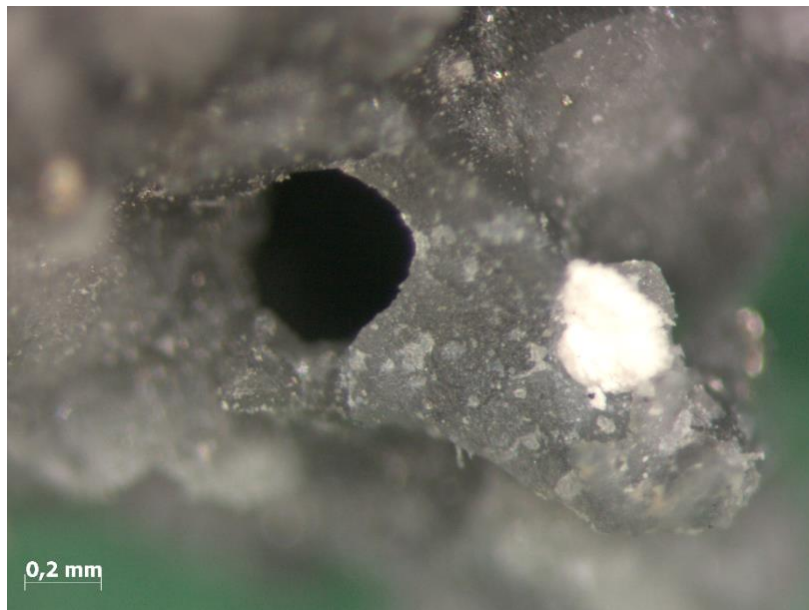
Questa prova è stata condotta in atmosfera inerte, per 2 h alla temperatura di 1400 °C e con un rapporto $m_{scoria}/m_{polvere}$ stavolta pari a 0.2. Anche per tale test si sono riscontrate sul campione trattato le medesime problematiche descritte per l'esperimento PIR 2, seppure si possa notare qualche aggregato amorfo e silicatico assieme ad alcune tracce di bolle gassose (figura 5.79a, b, c, a pagina seguente). L'analisi *EDS* del campione, tuttavia, ha fornito un risultato sorprendentemente interessante: sembra che le particelle metalliche rimaste nel crogiolo contengano solamente neodimio, perlomeno in superficie (figura 5.80). Questa situazione si è ripetuta per tutti i punti del campione analizzati. È quindi probabile che la scoria, in difetto del 50% rispetto alle condizioni ottimali, non abbia indotto l'ossidazione del neodimio, il quale invece si è fuso circondando la graniglia ferrosa, mantenutasi solida durante il processo.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.79 – Immagini stereoscopiche del residuo scorificato ottenuto mediante la prova pirometallurgica PIR 3: frammento di campione a 10.4X (a); particolare a 25.6X (b) e traccia di bolla gassosa a 51.2X (c).

Label A: magnetisup

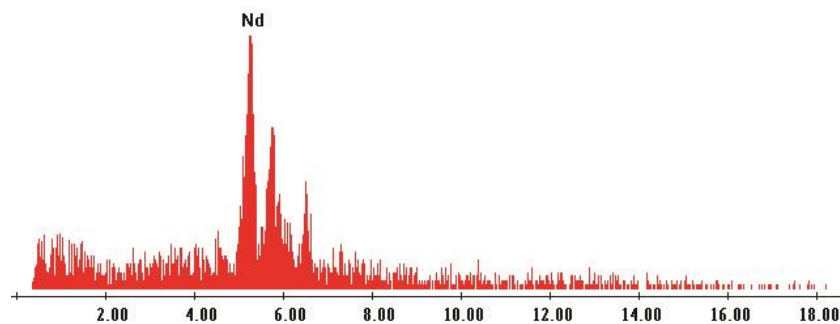
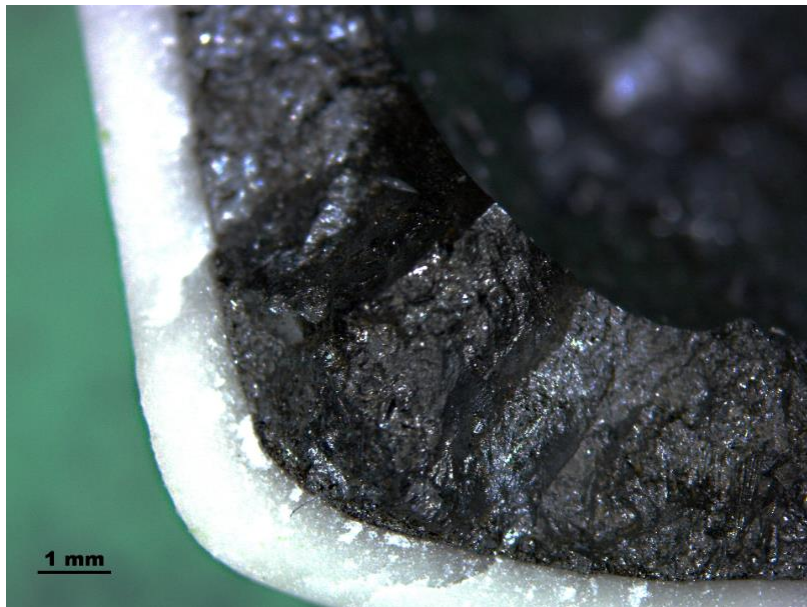


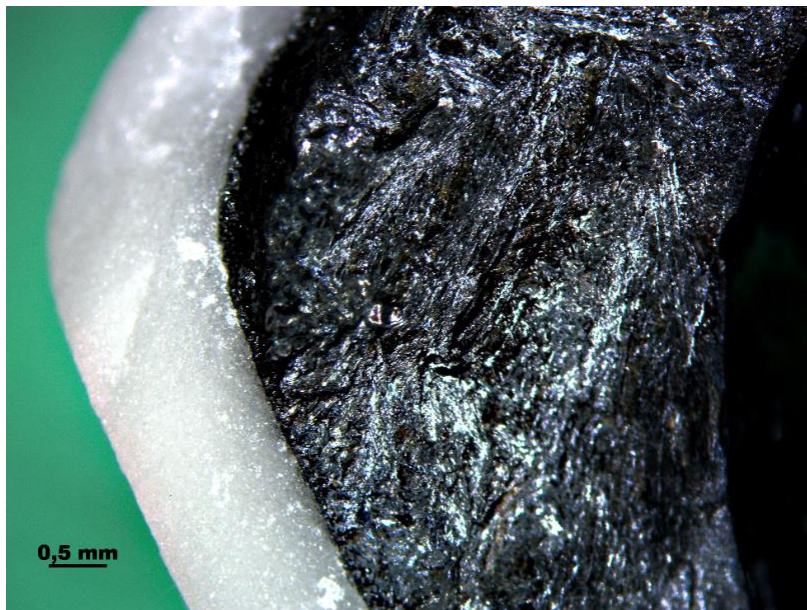
Figura 5.80 – Spettro EDS del residuo scorificato ottenuto mediante la prova pirometallurgica PIR 3.

(4) PIR 4

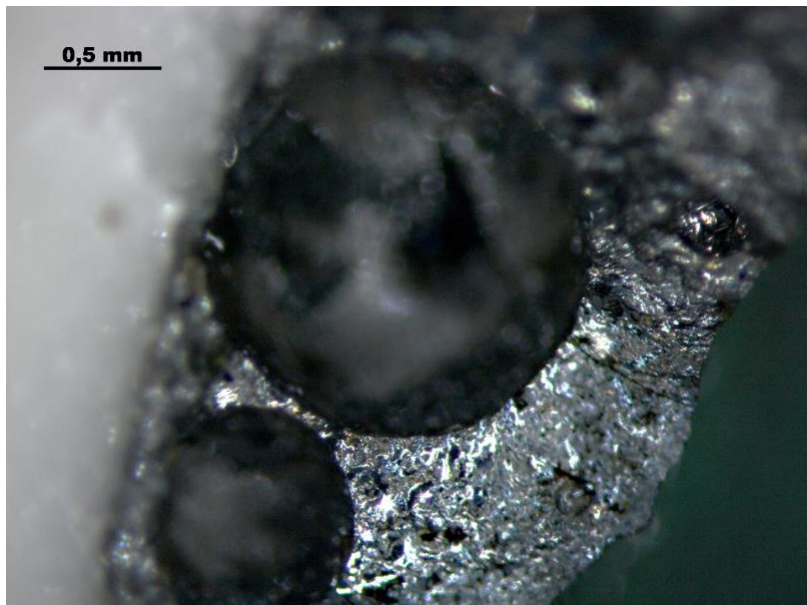
Con questo test si è eseguito un nuovo trattamento termico del campione in presenza di eccesso di aria. Rispetto all'esperimento PIR 1, tuttavia, si è deciso di raddoppiare la durata di mantenimento della temperatura di *target* (1350 °C) per verificare se si possa ottenere una più efficiente ripartizione di neodimio e ferro in tempi più lunghi, a parità degli altri parametri di processo. Anche in questo caso la forte presenza di ossigeno dell'ambiente ha contribuito alla parziale ossidazione del ferro oltre che del neodimio, indicata da alcune incrostazioni di colore marrone a livello della sezione trasversale del campione. Si notano anche inclusioni opalescenti, dovute alla formazione di silicati misti in fase scoria (figura 5.81a, b, c, d).



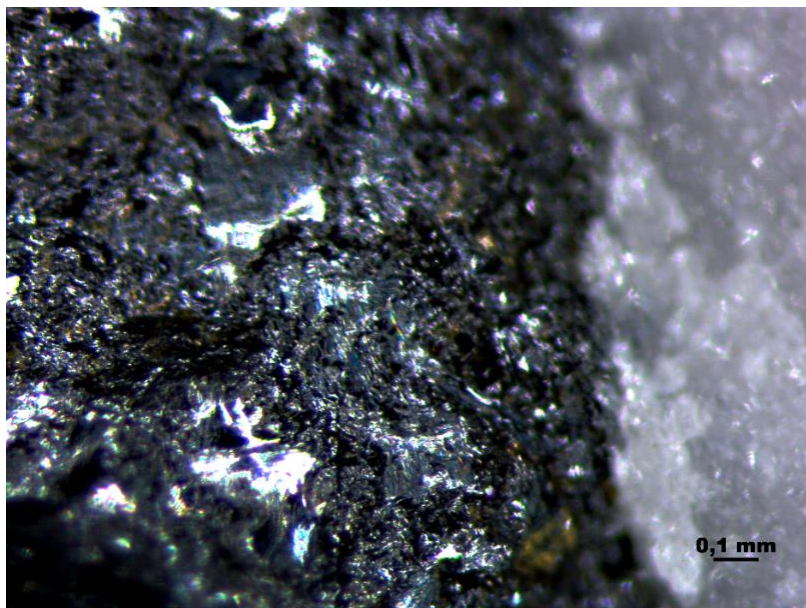
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.81 – Immagini stereoscopiche del residuo scorificato ottenuto mediante la prova pirometallurgica PIR 4: sezioni trasversali a 10.4X (a, b); particolari a 32X (c) e a 64X (d).

(5) PIR 5

Al fine di riprodurre le condizioni di processo adottate da *Yang, Abrahams et al.* per la valutazione dell'efficienza di scorifica del rottame con polveri silicee oppure fluorurate, si è deciso di aumentare drasticamente la temperatura del trattamento termico, da valori poco superiori alla T_f della scoria fino a 1500 °C. Tale temperatura è stata mantenuta per 3 h in atmosfera inerte (Ar). Il crogiolo di allumina ha contenuto 4 g di rottame depositati sopra 1.6 g di scoria prima del caricamento all'interno del forno tubolare, rispettando il rapporto ottimale 0.4. Come è avvenuto per tutti i test condotti in assenza di ossigeno, una volta estratto il campione a seguito della fase di raffreddamento, si è riscontrata ancora una volta l'assenza di fasi amorfe evidenti, ma solamente aggregati di particelle metalliche ricoperte di una patina ossidata verdastra (figura 5.82a, b, c a pagina seguente).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.82 – Immagini stereoscopiche del residuo scorificato ottenuto mediante la prova pirometallurgica PIR 5: particolare della superficie superiore (a) e inferiore (b) di un frammento a 10.4X; particolare di una placca opalescente a 43.2X (c).

5.6 – Sintesi dei processi di recupero del neodimio

A titolo conclusivo, si riporta in figura 5.83 (pagina seguente) uno schema riepilogativo delle tecniche di recupero affrontate durante l'attività mediante i corrispondenti test effettuati (si evidenziano le fasi non contemplate o non completate in azzurro chiaro). Si può notare come le operazioni di recupero di neodimio e ferro adottate in sede di attività si integrino ottimamente con i classici processi di riciclo dei *REEs* e dei magneti permanenti in lega NdFeB descritti nei precedenti capitoli, consentendo di ottenere ambedue gli elementi allo stato metallico oppure sotto forma di sali disponibili per un successivo processo di riduzione.

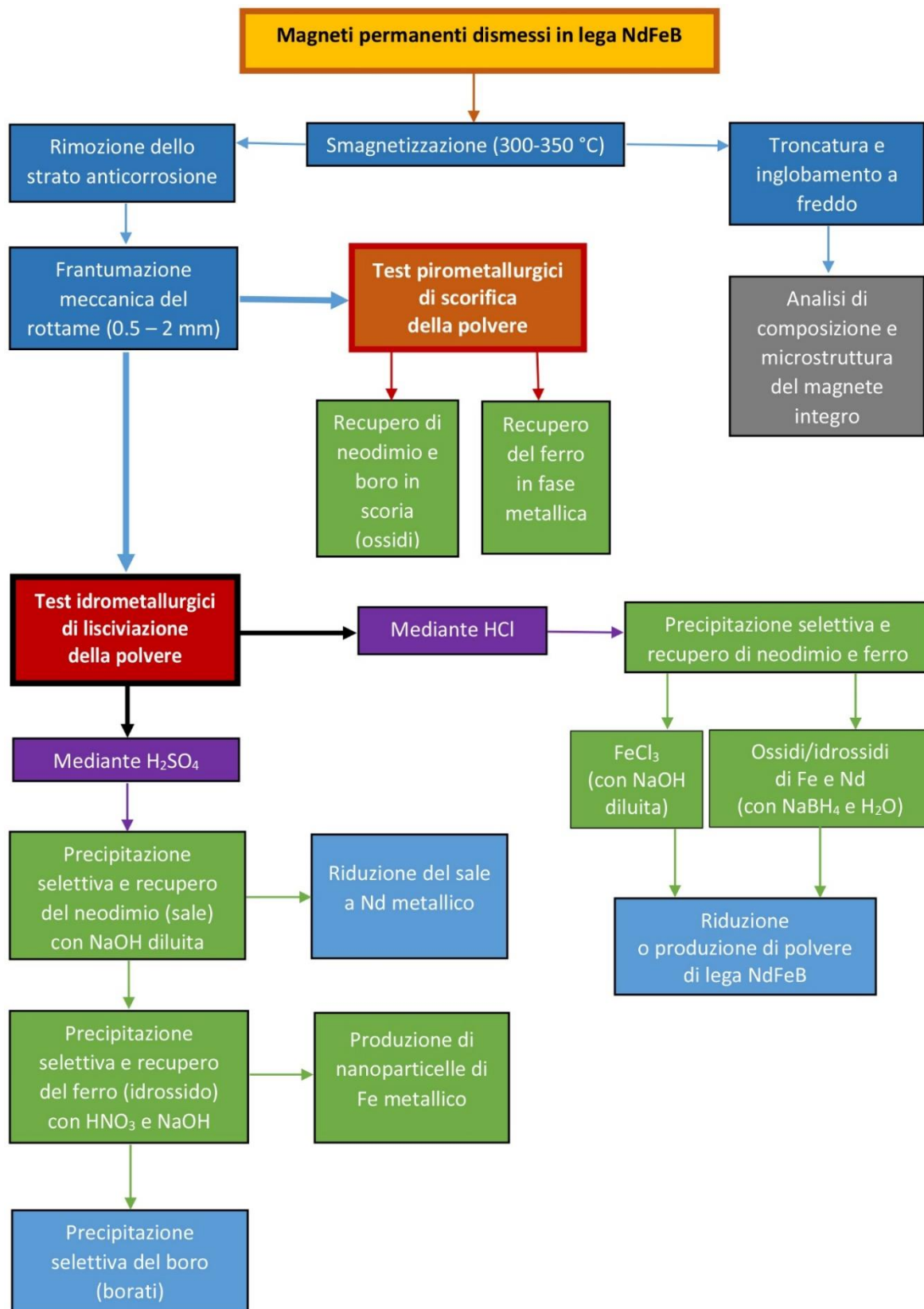


Figura 5.83 – Schema riepilogativo delle fasi salienti di preparazione dei magneti permanenti dismessi e dei processi idrometallurgici e pirometallurgici testati.

Conclusioni

A seguito degli esperimenti di idrometallurgia e pirometallurgia, effettuati nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova impiegando magneti permanenti dismessi in lega neodimio-ferro-boro, si è giunti alle osservazioni e conclusioni qui di seguito riportate.

Nel corso di questa attività di tesi si è valutata inizialmente l'efficacia di acido solforico e cloridrico per le prove di lisciviazione, adottando differenti tempi di reazione e diverse temperature e concentrazioni. Per una pari massa di liquido e di magneti frantumati trattata (rapporto liquido/solido di 10:1), la dissoluzione più rapida, efficiente e meno dispendiosa in termini di quantità di reagente chimico in assenza di onde ultrasonore è un processo di 30 min a concentrazione 2 M per H_2SO_4 , oppure di 45 min con HCl 6 M. In entrambi i casi il rendimento di lisciviazione supera il 99%.

L'impiego della sonicazione durante le prove di lisciviazione ha comportato solamente un modesto incremento (10 ÷ 15%) dell'efficienza di dissoluzione della polvere per entrambi i reagenti testati a parità di tempo totale, dimostrandosi quindi una scelta non particolarmente incisiva, perlomeno in ambito di laboratorio (dove si sono sciolte piccole quantità di magnete frantumato, 1.5 ÷ 2 g).

I test di precipitazione selettiva susseguenti alle prove di lisciviazione hanno dimostrato che è possibile conseguire un efficace recupero e separazione del neodimio disciolto nella fase liquida sotto forma di sali più o meno complessi o idratati per aggiunta di opportune quantità di reagente basico (NaOH). Nel caso di dissoluzione della polvere di magnete mediante acido solforico si è ottenuto il solfato doppio di sodio e neodimio precipitato in tempi piuttosto rapidi (circa 45 min). Per quanto riguarda il recupero del ferro è stata confermata l'efficacia di precipitazione sotto forma di ossi-idrossidi per aumento progressivo del pH della soluzione, precipitato si sono ottenute nanoparticelle di ferro metallico, a loro volta impiegabili in molteplici applicazioni di interesse tecnologico.

I trattamenti pirometallurgici condotti in forno in presenza di ossigeno, hanno confermato la separazione del neodimio dalla fase metallica e la sua concentrazione nella scoria.

Appendice

Materiali ferromagnetici e magneti permanenti

Nella presente Appendice si dettano le principali generalità sui materiali ferromagnetici, con riferimenti alla teoria del magnetismo e alle relative proprietà. Si fa inoltre cenno ad altri tipi di materiali che esibiscono un comportamento ferromagnetico in maniera simile ai magneti permanenti in lega NdFeB.

A.1 – Materiali ferromagnetici

Esiste una classe di materiali, detti *ferromagnetici*, per i quali la magnetizzazione risulta possibile anche in assenza di un campo magnetico imposto dall'esterno ⁽²³⁾. Essi sono tali per cui i momenti angolari orbitali o di *spin* elettronico sono costantemente allineati con i corrispondenti momenti magnetici secondo una direzione preferenziale. La magnetizzazione è peraltro spontanea e non necessita di un campo esterno in grado di orientare i momenti magnetici, tuttavia è funzione della temperatura alla quale si trova il materiale: se essa è prossima allo zero assoluto, si è in condizioni di magnetizzazione massima, altrimenti diminuisce fino ad annullarsi in corrispondenza di una temperatura caratteristica T_c (detta *punto di Curie*). Al di sopra del punto di Curie il materiale si comporta effettivamente come un paramagnete la cui suscettività è espressa dalla *legge di Curie-Weiss*:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c} \quad , \quad (\text{A.1})$$

dove χ_m è la suscettibilità magnetica, C è la costante di Curie e le temperature sono misurate in Kelvin.

Ad esempio, ferro cobalto e nichel mostrano un comportamento ferromagnetico; infatti essi presentano il sottoguscio $3d$ parzialmente riempito, con gli *spin* elettronici allineati parallelamente e responsabili della magnetizzazione spontanea. Gli *spin* paralleli contribuiscono alla diminuzione dell'energia dell'atomo in quanto tendono a distanziarsi fra loro per effetto coulombiano. Il fenomeno alla base di tale allineamento e che comporta l'assunzione di un momento magnetico atomico permanente è chiamato in meccanica quantistica *interazione di scambio*, o *campo di Weiss* (espresso con il simbolo \mathbf{H}_M). L'esistenza dell'interazione di scambio è legata alla mutua interazione con il campo medio generato dai dipoli vicini; pertanto, in virtù di tale ipotesi di campo medio l'intensità di \mathbf{H}_M è supposta direttamente proporzionale alla magnetizzazione \mathbf{M} secondo una costante λ dipendente dalla temperatura di Curie, dalla conducibilità termica e dalle permeabilità magnetiche:

$$\mathbf{H}_M = \lambda^* \mathbf{M} \quad , \quad \text{con} \quad \lambda^* = \frac{3kT_c}{\mu_0 n n_B^2 \mu_B^2} \quad (\text{A.2})$$

ove n è pari al numero di atomi per unità di volume, μ_B è il magnetone di Bohr ($9.27 \cdot 10^{-24}$ J/T), μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto e n_B è il numero effettivo di magnetoni di Bohr. Se al materiale ferromagnetico viene applicato un campo esterno \mathbf{H}_a , il campo magnetizzante totale \mathbf{H} si ottiene dalla somma di ciascun contributo:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_a + \mathbf{H}_M = \mathbf{H}_a + \lambda \mathbf{M} \quad . \quad (\text{A.3})$$

Tipicamente \mathbf{H}_M può assumere valori anche molto elevati nei ferromagneti (intorno ai 10^9 A/m, corrispondenti ad un campo magnetico di circa 10^3 T). E' utile rimarcare il fatto che l'interazione di scambio si origina per effetti di natura quantomeccanica e non prettamente magnetica, anche se dal punto di vista dimensionale \mathbf{H}_M è paragonabile ad un campo magnetizzante.

All'interno di un reticolo cristallino si instaura un effetto di scambio reciproco anche fra atomi adiacenti, i cui *spin* elettronici si allineano minimizzando l'energia totale. La configurazione che presenta il minimo energetico consiste quindi in coppie di atomi adiacenti aventi *spin* allineati paralleli fra loro, oppure antiparalleli.

Un altro aspetto da considerare sulla magnetizzazione spontanea, sempre correlato al parziale riempimento del sottoguscio $3d$, è la presenza di una ristretta banda energetica asimmetrica; vi è infatti disparità fra il numero di elettroni con *spin* allineato in una o l'altra direzione, e quindi si genera una differenza di energia fra le due sottobande. La *regola di Hund* prescrive inoltre la massimizzazione dello *spin*; ciò agisce in contrasto all'interazione di scambio, la quale è in grado di elevare o diminuire i livelli energetici di ciascuna sottobanda. Considerando quindi la competizione fra i due fenomeni, si ha che per ferro, cobalto e nichel gli elettroni presentano una maggiore tendenza ad occupare i livelli energetici disponibili più bassi, facendo sì che una delle due bande parziali sia interamente occupata, mentre l'altra incompleta, a vantaggio di un forte incremento della magnetizzazione spontanea. Si può affermare quindi che è la disposizione degli elettroni nell'orbitale $3d$ a determinare il comportamento ferromagnetico di un materiale.

È altresì fondamentale che per ottenere interazione di scambio le funzioni d'onda di elettroni corrispondenti ad atomi adiacenti si sovrappongano a sufficienza in termini spaziali, oltre al fatto che gli atomi stessi debbano disporre di una banda di valenza sufficientemente ristretta. I dati sperimentali riportati in tabella elencano le temperatura di Curie e le magnetizzazioni di saturazione M_s per i principali materiali ferromagnetici:

Tabella A.1 – Proprietà di alcuni materiali ferromagnetici (23).

Materiale	T_c (K)	M_s ($\cdot 10^6$ A/m)	n_B
Fe	1043	1.7	2.2
Co	1388	1.4	1.7
Ni	627	0.5	0.6
Gd	292	5.7	7.6
Dy	88	-	10.2
CrO ₂	396	0.5	2.0

A.2 – Domini di Weiss e pareti di Bloch

Analizzando il comportamento magnetico di un ferromagnete si può riscontrare la presenza di regioni nelle quali i momenti magnetici di ciascun atomo sono tutti allineati fra loro lungo un'unica direzione; la magnetizzazione spontanea giunge pertanto a saturazione all'interno di specifici domini del materiale (chiamati *domini di Weiss*), la cui forma e dimensione variano in funzione della minimizzazione dell'energia totale. A ciascun dominio di Weiss corrisponde un arbitrario e costante allineamento del momento magnetico, in accordo col principio che la somma dei momenti fornisce un momento macroscopico nullo. Il bilanciamento interno consente quindi di diminuire il campo magnetico esterno a ciascuna regione, e tale diminuzione è tanto più efficace quanto più il numero di domini di Weiss è elevato. Di conseguenza viene minimizzata anche l'energia magnetostatica, ed è pertanto tendenzialmente favorita la formazione di domini piccoli e caratterizzati da *spin* elettronici antiparalleli. Tuttavia l'interazione di scambio tende ad agire in senso opposto, promuovendo un allineamento parallelo fra gli *spin* e allargando l'estensione delle regioni di Weiss. Inoltre i bordi di ciascun dominio, denominati *pareti di Bloch*, consistono in zone di transizione spesse alcune distanze reticolari fra una regione e l'altra, all'interno delle quali il momento magnetico subisce una progressiva rotazione fino ad assumere l'allineamento tipico del dominio di Weiss adiacente. L'esistenza di tali zone di confine comporta l'insorgenza di campi magnetici disuniformi talvolta molto intensi lungo esse, con conseguente aumento dell'energia totale. Ciò significa che è necessario un numero minimo di bordi per diminuirne l'intensità, in contrasto con la tendenza generale ad assumere la configurazione che comporta il minimo energetico.

Insorgono infine fattori legati all'allineamento fra il momento magnetico di un dominio e gli assi di simmetria del cristallo, i quali determinano un innalzamento o una diminuzione dell'energia totale. Si deduce che la configurazione dei domini di Weiss all'interno di un materiale ferromagnetico è strettamente correlata alla combinazione reciproca di tutti i contributi citati, ed è quindi specifica non solo del materiale, ma anche del campione esaminato.

A.3 – Ciclo di isteresi

In presenza di un campo magnetizzante esterno costante, i domini che presentano orientazione del momento magnetico quanto più parallela al campo stesso tendono non soltanto ad allinearsi con la direzione di magnetizzazione, ma anche ad estendersi a scapito di quelli orientati sfavorevolmente, soprattutto quando H è molto intenso. Al variare del campo magnetizzante questi effetti non risultano reversibili e, sebbene sia possibile ripristinare i valori iniziali di H e del campo magnetico, avviene di fatto una dissipazione energetica. Questo fenomeno è ben evidenziato da prove di isteresi magnetica, secondo le quali si sottopone il materiale ferromagnetico a cicli successivi di magnetizzazione e smagnetizzazione, a partire da $H = 0$ (figura A.1):

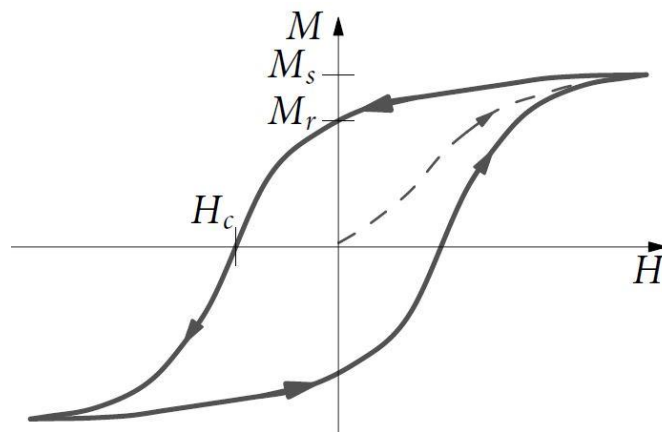


Figura A.1 – Ciclo di isteresi (²³).

In particolare, quando H viene riportato al valore nullo, si osserva una magnetizzazione residua M_r tale per cui le curve di andata e ritorno non coincidono.

Similmente all'andamento $M-H$ si può misurare l'isteresi magnetica considerando la variazione dell'intensità dell'induzione magnetica B in funzione di H ; in tal caso l'area racchiusa dal grafico di isteresi è proporzionale all'energia ΔU dissipata in un ciclo completo, in funzione del volume del campione.

A.4 – Anisotropia magnetocristallina

Un altro fattore che esercita una notevole influenza sulla forma della curva di magnetizzazione e del ciclo di isteresi è l'anisotropia che il materiale ferromagnetico può presentare a livello cristallografico. In altre parole, ciò significa che nei ferromagneti le proprietà magnetiche possono variare preferenzialmente lungo specifiche direzioni cristallografiche a scapito di altre. Questa particolare caratteristica propria di molti materiali magnetici è assai sfruttata in sede di progettazione.

Generalmente si possono distinguere diverse tipologie di anisotropia (*di forma*; *di sforzo* - generata per effetti legati a specifici stati di tensione interni o esterni indotti da deformazione plastica, particolari trattamenti termici o fenomeni di trasferimento del calore; *di scambio* - legata a fenomeni di natura quantistica). Ciascuna di esse risulta importante per la definizione del comportamento magnetico del materiale e può diventare predominante sulle altre in particolari condizioni di esercizio. Fra tutte, nondimeno, solamente l'*anisotropia magnetocristallina* è una proprietà intrinseca e si esplica in maniera differente a seconda del tipo di cella unitaria propria del solido che si sta considerando ⁽⁸⁾.

Ai fini della trattazione è particolarmente utile focalizzare l'attenzione sull'anisotropia cristallina per cristalli con struttura esagonale compatta, tipica del cobalto e di terre rare come neodimio e disprosio, a loro volta frequentemente utilizzati come elementi alliganti nei magneti permanenti. Sebbene per questi ultimi la struttura cristallina finale sia di tipo tetragonale, si può tuttavia estendere l'argomentazione anche a questi materiali senza particolari distinzioni. Osservando le curve di magnetizzazione di un cristallo di cobalto relative a differenti direzioni (figura A.2), si evince che ne esiste una tale per cui si ottiene una magnetizzazione superiore alle altre. Tale direzione è detta perciò "di facile magnetizzazione" (abbreviata qui con la sigla *DFM*, e meglio nota in inglese come *easy axis*), la quale coincide con quella di magnetizzazione spontanea dei domini di Weiss in seno al materiale quando non viene sottoposto a magnetizzazione esterna. Tipicamente questa direzione coincide con l'asse cristallografico *c* per strutture di tipo EC:

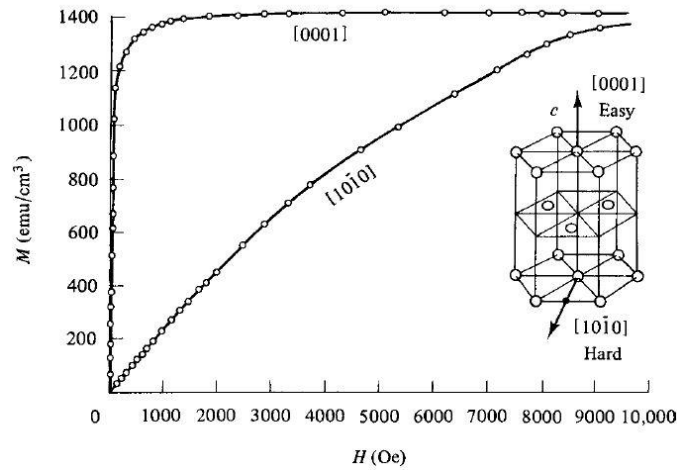


Figura A.2 – Curve di magnetizzazione per un singolo cristallo di cobalto ($1 \text{ emu} = 10^3 \text{ A/m}$ nel sistema SI) ⁽⁸⁾.

Per contro, si osserva anche che generalmente tutte le direzioni perpendicolari all'asse c , ovvero quelle che giacciono sul piano basale della cella unitaria, sono considerate di difficile magnetizzazione.

Un eventuale campo magnetizzante esterno diretto diversamente rispetto alla DFM deve necessariamente compiere del lavoro utile per allineare il vettore magnetizzazione di saturazione M_s secondo H , vincendo la resistenza generata dall'anisotropia magnetocristallina. Di conseguenza, in ciascun cristallo avente M_s allineato lungo una direzione diversa dalla DFM dovrà essere immagazzinata una certa quota di energia E , la cui espressione empirica è dipendente dai coseni degli angoli che il vettore M_s forma con gli assi principali del cristallo. Nel caso particolare di struttura cristallina EC l'energia di anisotropia cristallina è correlata solamente all'angolo θ fra M_s e l'asse c (*anisotropia uniassiale*). Ne consegue che E è pari a:

$$E = K_0' + K_1' \cos^2 \theta + K_2' \cos^4 \theta + \dots \quad . \quad (A.3)$$

Le costanti K_x' sono legate al tipo di materiale considerato e dalla temperatura; sono espresse in J/m^3 (nel sistema SI) o in erg/cm^3 (nel sistema cgs). Dato che $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$, si può riscrivere la (A.3) nella maniera seguente:

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad . \quad (A.4)$$

Quando K_1 e K_2 sono entrambi maggiori di zero, E risulta minima per θ nullo. Un cristallo che presenta un unico asse di facile magnetizzazione lungo il quale \mathbf{M}_s può puntare alternativamente nelle direzioni opposte, è chiamato *cristallo uniassiale*, e la disposizione dei suoi domini di Weiss è simile a quella mostrata in figura A.3:

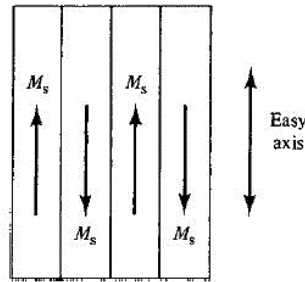


Figura A.3 – Struttura dei domini di Weiss per un singolo cristallo uniassiale ⁽⁸⁾.

Se invece K_1 e K_2 sono negativi, il minimo di E si verifica per θ retto: conseguentemente l'anisotropia si esplica lungo un *piano* di facile magnetizzazione, il quale coincide con il piano basale della cella unitaria, perpendicolare all'asse c . Per valori discordi di K_1 e K_2 si verificano situazioni molto particolari e di scarsa utilità ai fini della presente trattazione.

L'anisotropia cristallina è fortemente legata al fenomeno quantico di interazione di scambio: infatti l'energia E necessaria per la deviazione del vettore \mathbf{M}_s di un dato dominio dalla *DFM* è equivalente a quella richiesta per vincere l'accoppiamento fra gli *spin* elettronici e il loro moto orbitale. Quando infatti un campo magnetico varia la direzione dello *spin* di un elettrone, modifica anche la traiettoria della particella. Tuttavia l'orbita elettronica è fortemente influenzata dalla presenza del reticolo cristallino, il quale generalmente si oppone all'effetto del campo \mathbf{H} . Non si devono trascurare nemmeno le condizioni termiche alle quali si può trovare il materiale: l'anisotropia cristallina infatti diminuisce più rapidamente con la temperatura piuttosto che con la magnetizzazione applicata, e si annulla assieme al campo coercitivo H_c in corrispondenza del punto di Curie. In tale situazione solamente la magnetizzazione è diversa da zero, e ciò porta ad un aumento della permeabilità fino ai valori massimi raggiungibili dal magnete (*effetto Hopkinson*). Una misura di permeabilità permette quindi di stimare la temperatura di Curie del materiale.

A.5 – Ferromagneti soffici e duri (magneti permanenti)

La morfologia dell'isteresi influenza fortemente il comportamento di un materiale ferromagnetico, e di fatto ne determina l'utilizzo nei diversi ambiti e dispositivi in cui può operare. Se è necessario disporre di un materiale in grado di dissipare una minima quantità di energia, la selezione si deve concentrare su quelli che presentano cicli di isteresi stretti, ovvero aventi magnetizzazione residua e campo coercitivo entrambi molto bassi. In tale categoria (*ferromagneti soffici*) rientrano materiali molto puri ed omogenei per i quali si verifica un facile spostamento delle pareti di Bloch e conseguentemente un innalzamento della permeabilità magnetica. Ad esempio, sono ferromagneti soffici gli acciai elettrici e svariate leghe a base ferro, cobalto, nichel e manganese, il *permalloy* ($\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$) e il *mumetal* (2% Cr, 5% Cu, 77% Ni, 16% Fe) utilizzato per trasformatori e schermi magnetici.

Nel caso in cui si vogliono ottenere dei veri e propri magneti permanenti, con magnetizzazione residua e campo coercitivo molto elevati, sono da preferirsi cicli di isteresi molto larghi, quindi grandi quantità di energia in gioco. Per di più, l'energia di un magnete permanente, principalmente correlata all'energia del suo campo esterno, è sempre disponibile all'uso e non viene dissipata durante il ripetuto esercizio come accade invece per le batterie. Materiali di questo tipo, detti *ferromagneti duri* o *magneti permanenti*, sono solitamente composti da particelle molto piccole (di dimensioni dell'ordine del μm o ancor meno) oppure da cristalli costituiti da singoli domini di Weiss la cui magnetizzazione è massima. In tali condizioni l'accrescimento delle regioni orientate favorevolmente rispetto al campo magnetizzante è sfavorito ed è consentito solamente l'allineamento dei momenti magnetici caratteristici. In casi particolari un ferromagnete duro presenta forti anisotropie della microstruttura cristallina, specialmente per leghe contenenti terre rare come samario e neodimio. Tali elementi contribuiscono infatti all'incremento del campo coercitivo H_c fino a $10^6 \div 10^7$ A/m e dell'induzione residua B_r fino a valori superiori al tesla.

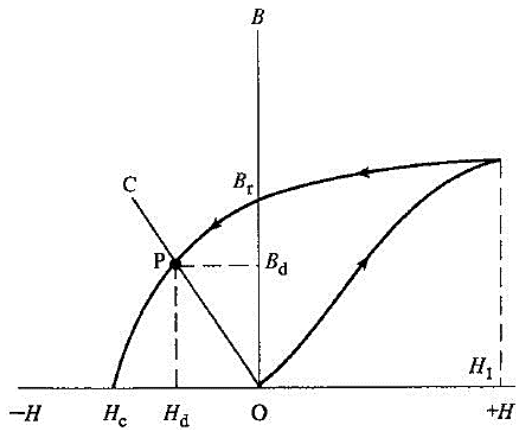
A.6 – Principali utilizzi dei magneti permanenti

Per molti secoli la sola applicazione tecnologica dei magneti permanenti fu quella di materiali per gli aghi dei compassi magnetici; oggi la loro varietà di utilizzo è davvero stupefacente se si pensa che sono presenti all'interno di macchine industriali, elettrodomestici, veicoli stradali ed aerospaziali. Con l'avvento della società di consumo, la produzione di magneti per la componentistica dei mass media (radio, dispositivi audio fissi e portatili, televisioni, ecc.) e degli impianti ausiliari delle automobili (motorini per le ventole di raffreddamento/riscaldamento, regolazione dei sedili e alzacristalli elettrici) ha subito un rapido incremento. Le dimensioni talvolta ridottissime e l'elevata qualità in termini di prestazioni magnetiche consentono l'impiego dei magneti permanenti anche all'interno di *personal computers*, stampanti e *scanners*, e in campo medico.

A.7 – Condizioni operative e punto di lavoro di un magnete permanente

La sola funzione di un magnete permanente è quella di fornire un campo magnetico esterno costante nel tempo, perciò deve possedere poli liberi. Dato che un circuito magnetico non produce campo esterno e solitamente non presenta particolari applicazioni pratiche, il magnete deve sempre operare in circuiti aperti. Ciò comporta l'insorgenza di un campo smagnetizzante in grado di abbassare l'induzione a valori inferiori a quello residuo B_r che si misurerebbe in caso di anello chiuso.

Una volta fabbricato, un magnete permanente deve essere testato per la verifica del campo coercitivo e del punto di lavoro. A tale scopo si applica al materiale un intenso campo H_I per poi rimuoverlo entro un dato tempo. La diminuzione del campo magnetizzante provoca quindi una progressiva smagnetizzazione fino al valore nullo (in corrispondenza del quale si ottiene l'induzione residua B_r) per poi proseguire in territorio negativo fino a quando $B = 0$. In queste condizioni si ricava sperimentalmente il campo coercitivo H_c caratteristico del magnete permanente. Successivamente, in base alle caratteristiche geometriche del pezzo e alle esigenze di progettazione si calcola un opportuno *parametro di smagnetizzazione* (N_d), che a sua volta fornisce la pendenza α della semiretta di carico OC (figura A.4, a pagina seguente):

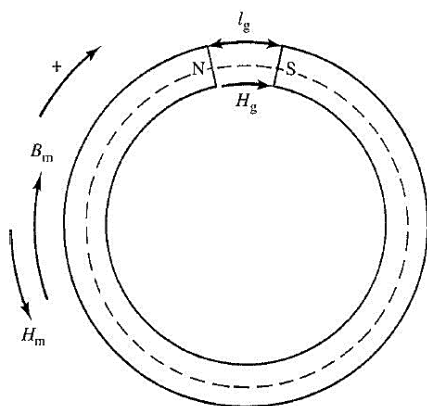


$$\alpha = -\frac{1 - N_d}{N_d} \quad . \quad (A.5)$$

Figura A.4 – Determinazione del punto di lavoro di un magnete permanente ⁽⁸⁾.

L’intersezione fra la curva di isteresi nel secondo quadrante e la semiretta di carico determina la posizione del punto di lavoro $P = (H_d, B_d)$ del magnete.

Il metodo per calcolare il migliore punto di lavoro per il dispositivo magnetico è correlato alla sua geometria. Si prenda ad esempio un circuito aperto ad anello come quello illustrato in figura A.5: secondo la *legge di Ampère*, la circuitazione di H lungo il perimetro del magnete deve essere nulla in quanto non scorre corrente. Se H_g ed l_g sono rispettivamente il campo magnetizzante e la lunghezza proprie del tratto vuoto, mentre H_m ed l_m le caratteristiche omologhe del magnete, si ha quindi che:



$$\oint H dl = 0 \Rightarrow H_g l_g - H_m l_m = 0 \quad . \quad (A.6)$$

Figura A.5 – Circuito magnetico aperto ⁽⁸⁾.

Inoltre le linee di induzione continue che attraversano il materiale producono un flusso pari a:

$$\phi = B_g A_g = \mu_0 H_g A_g = B_m A_m \quad , \quad (\text{A.7})$$

dove A_m e A_g sono le aree delle sezioni trasversali del magnete e del tratto vuoto.

Calcolando H_g in entrambe le espressioni (A.6), (A.7) e moltiplicandole assieme, si ricava che il volume $V_m = A_m l_m$ del materiale necessario per generare un certo campo magnetico in un dato tratto vuoto di volume noto V_g , risulta minimo quando il prodotto $(B_m H_m)$ è massimo (figura A.6):

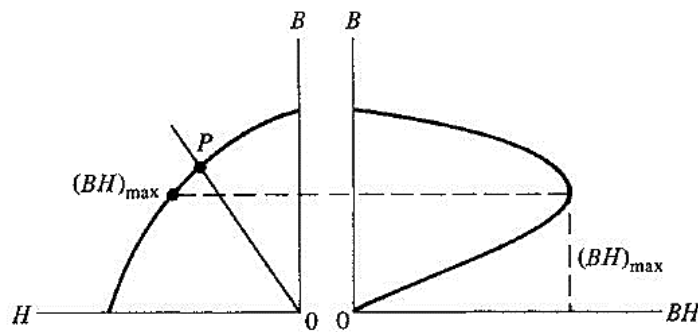


Figura A.6 – Curva di smagnetizzazione e andamento del prodotto energetico (BH) ⁽⁸⁾.

Si nota infine che l'energia del campo magnetico transitante nello spazio vuoto è pari a $\mu_0 H_g^2 V / 2$. Indipendentemente dal volume del dispositivo, tale energia è direttamente proporzionale al prodotto (BH) , il quale viene perciò chiamato *prodotto di energia*. Affinché si possano ottenere le condizioni di massima efficienza per un magnete, è necessario quindi che la sua linea di carico intersechi il punto della curva di smagnetizzazione in corrispondenza del quale il prodotto di energia risulta massimo, con valore pari a $(BH)_{max}$.

L'unità di misura del prodotto di energia nel sistema internazionale *SI* è J/m^3 , oppure MGOe (MegaGauss-Oersteds) nel sistema cgs.

Sebbene per la determinazione del punto di lavoro di un magnete sia necessaria la conoscenza del parametro di smagnetizzazione N_d , solitamente i progettisti preferiscono eseguire i calcoli in funzione del *coefficiente di permeanza*, definito come la pendenza della retta di carico con segno negativo, dato dal rapporto $B_m/H_m = A_g l_m / A_m l_g$.

A.8 – Altri materiali magnetici

A.8.1 – Magnetite e acciai magnetici

All'incirca nel 600 a.C. il filosofo greco Talete di Mileto citò l'esistenza di un particolare minerale, a base di Fe_3O_4 estratto dai giacimenti di Magnesia, un'antica località situata nella provincia della Tessalia (²⁴). Oggi questo materiale è comunemente chiamato *loadstone* (magnetite).

Specialmente a partire dal XIX secolo la ricerca scientifica e il progresso tecnologico hanno contribuito alla scoperta di materiali con prestazioni e proprietà magnetiche sempre più elevate. Il primo fra essi ad essere impiegato in qualità di magnete fu proprio la magnetite, alle cui estremità si aggiungevano piccoli blocchi di ferro dolce per concentrare maggiormente le linee di flusso magnetico. Successivamente vennero utilizzati i primi acciai temprati ad alto contenuto di carbonio come puntali dei compassi in vece del semplice ferro (quest'ultimo usato sin dal Medioevo). Verso la fine dell'Ottocento, acciai con il 5% di tungsteno in lega vennero sfruttati nella fabbricazione dei primi magneti industriali, i quali dovettero presto cedere il passo a quelli realizzati con i meno costosi acciai al cromo, diffusi durante il primo conflitto mondiale. Nessuno dei materiali citati tuttavia possiede un elevato campo coercitivo, il quale solitamente non supera i 100 Oe (8 kA/m).

Nel 1917 *Honda* e *Takagi* scoprirono che un acciaio contenente il 30 ÷ 40% di Co, a cui vengano aggiunti tungsteno e cromo in specifiche proporzioni, presenta un valore di H_c più che doppio (230 Oe). Ancora oggi questo materiale è considerato il migliore acciaio magnetico. I dispositivi permanenti in tal caso sono costituiti da acciaio temprato in quanto la *durezza magnetica* (intesa come la capacità di esibire isteresi magnetica sufficientemente ampia) aumenta di pari passo con quella fisica (sebbene ciò non sia generalmente vero per l'insieme complessivo dei materiali magnetici); è quindi necessario ottenere una microstruttura di tipo martensitico. Non è ancora stata chiarita la ragione per cui un acciaio temprato di questo tipo sia un ferromagnete duro e presenti forte anisotropia magnetica, poiché non è ancora possibile isolare singoli cristalli martensitici. Si ipotizza che la combinazione di effetti legati allo stato di tensione interno post-tempra e alla presenza di carburi metallici influisca negativamente sul moto delle pareti di Bloch quando il materiale viene sottoposto ad un campo magnetizzante esterno.

Attualmente gli acciai magnetici non sono molto utilizzati nelle tipiche applicazioni in quanto i più qualitativi sono costosi a causa dell'elevato contenuto di cobalto, ma soprattutto poiché presentano una scarsa durezza magnetica a confronto con altri materiali scoperti in epoca più recente.

A.8.2 – *Alnico*

Sotto il nome *Alnico* (direttamente derivato dai simboli chimici di Al, Ni e Co) rientrano diverse leghe ferrose, ciascuna conosciuta con uno specifico numero identificativo e contenente elementi come Fe, Co, Ni per la maggior parte, ed altri in percentuali inferiori (ad esempio alluminio). Le leghe *Alnico* furono i primi materiali ad essere utilizzati in qualità di dispositivi a magnetizzazione permanente, oggi sostituiti dalle ferriti e dalle leghe contenenti *REEs*. Le loro principali caratteristiche sono l'elevata temperatura di Curie (fino a circa 800 °C) e la notevole stabilità delle proprietà magnetiche a temperatura ambiente. Questi materiali vennero commercializzati intorno agli anni Trenta del Novecento, quando *Mishima* scoprì che una lega composta per il 58% da Fe, il 30% da Ni e il 12% da Al possiede un campo coercitivo H_c mediamente doppio rispetto agli acciai magnetici disponibili sul mercato. A differenza di un normale acciaio, l'*Alnico* non contiene carbonio e non dà luogo a martensite; specialmente se lavorato a freddo, mostra elevata durezza e fragilità, pertanto le tecnologie più adatte alla produzione sono la solidificazione dopo colata, oppure la sinterizzazione dopo pressatura delle polveri metalliche.

A.8.3 – *Esaferriti di bario e stronzio*

La ferrite di bario ($BaO \cdot 6Fe_2O_3$) venne commercializzata come materiale per magneti permanenti in Olanda nel 1952, ad opera di *Philips Company*. La struttura cristallina è di tipo EC e presenta una spiccata anisotropia lungo l'asse cristallografico *c*. Simile configurazione possiede la ferrite di stronzio ($SrO \cdot 6Fe_2O_3$), la cui anisotropia cristallina uniassiale è di poco superiore. Oggi questi materiali vengono chiamati *magnetici ceramici* o *ferritici*, comunemente *esaferriti*. Il processo di produzione inizia con la miscelazione della polvere del carbonato $BaCO_3$ ($SrCO_3$) con ematite (Fe_2O_3), seguita dal riscaldamento fino a 1200 °C per favorire la formazione dell'esaferrite. È anche possibile creare un miscelato ibrido Ba-Sr con le polveri suddette. Successivamente avviene un processo di macinazione con mulini a palle al fine di ottenere particelle di dimensioni controllate, la pressatura e la sinterizzazione del macinato,

sempre a circa 1200 °C. Tipicamente si ottiene un solido magnetico cilindrico le cui particelle presentano diametro medio di circa 1 µm. La pressatura, effettuata ad umido con contemporanea magnetizzazione del materiale, risulta fondamentale per l'allineamento dei momenti magnetici lungo l'asse *c* (coincidente con l'asse del pezzo), con conseguente aumento dell'anisotropia uniassiale. Attualmente il massimo valore di prodotto energetico $(BH)_{max}$ presentato dalle esaferriti si attesta attorno ai 3.5 MGOe. Nonostante numerosi tentativi di variazione della forma e di riduzione delle dimensioni della grana cristallina, nel corso degli ultimi decenni per questi magneti si sono riscontrati modesti incrementi delle prestazioni.

Nomenclatura

A_g	=	area della sezione trasversale del <i>gap</i> circuitale (m^2)
A_m	=	area della sezione trasversale del circuito (m^2)
B	=	induzione magnetica (T)
B_d	=	induzione di lavoro (T)
B_r	=	induzione residua (o rimanenza) (T)
(BH)	=	prodotto di energia (kJ/m^3 , MGOe)
$(BH)_{max}$	=	prodotto massimo di energia (kJ/m^3 , MGOe)
C	=	costante di Curie (-)
E	=	energia di anisotropia magnetocristallina (-)
H	=	campo magnetizzante (A/m, Oe)
H_a	=	campo magnetizzante esterno (A/m, Oe)
H_c	=	campo coercitivo (o coercitività) (A/m, Oe)
H_{ci}	=	campo coercitivo intrinseco (A/m, Oe)
H_d	=	campo magnetizzante di lavoro (A/m, Oe)
H_g	=	campo magnetizzante del <i>gap</i> circuitale (A/m, Oe)
H_m	=	campo magnetizzante del circuito (A/m, Oe)
k	=	conducibilità termica (W/mK)
K, K_0, K_1, K_2	=	costanti di anisotropia magnetocristallina (-)
l_g	=	lunghezza del <i>gap</i> circuitale (m)
l_m	=	lunghezza del circuito (m)
M	=	magnetizzazione (A/m)
M_r	=	magnetizzazione residua (A/m)
M_s	=	magnetizzazione di saturazione (A/m)
n	=	numero di atomi per unità di volume ($-/m^3$)
n_B	=	numero effettivo di magnetoni di Bohr (-)
N_d	=	parametro di smagnetizzazione (-)
P	=	pressione (atm, MPa)
T	=	temperatura ($^{\circ}C$, K)
T_{amb}	=	temperatura ambiente ($^{\circ}C$, K)
T_c	=	temperatura (o punto) di Curie ($^{\circ}C$, K)
T_f	=	temperatura (o punto) di fusione ($^{\circ}C$, K)
V_g	=	volume del <i>gap</i> circuitale (m^3)
V_m	=	volume del circuito (m^3)

Lettere greche

α	=	pendenza della semiretta di carico (-)
ΔG	=	energia libera di formazione (kJ/mol)
ΔU	=	energia dissipata per isteresi magnetica (kJ/m ³)
λ	=	lunghezza d'onda (m)
μ_0	=	permeabilità magnetica del vuoto (H/m)
μ_B	=	magnetone di Bohr ($9.27 \cdot 10^{-24}$ J/T)
θ	=	angolo di disallineamento del momento magnetico (°)
χ_m	=	suscettività magnetica (-)

Acronimi

CCC	=	cella elementare cubica a corpo centrato
CFC	=	cella elementare cubica a facce centrate
<i>DII-UNIPD</i>	=	Dipartimento di Ingegneria Industriale - Università degli Studi di Padova
<i>DFM</i>	=	direzione di facile magnetizzazione
EC	=	cella elementare esagonale compatta
<i>EDS</i>	=	spettroscopia a dispersione di energia (<i>Energy Dispersion Spectroscopy</i>)
<i>HHI</i>	=	indice di Herfindahl-Hirschman (<i>Herfindahl-Hirschman Index</i>) (-)
<i>HREEs</i>	=	terre rare pesanti (<i>Heavy Rare Earth Elements</i>)
<i>ILs</i>	=	liquidi ionici (<i>Ionic Liquids</i>)
<i>IR</i>	=	spettroscopia a raggi infrarossi (<i>InfraRed</i>)
<i>LCA</i>	=	valutazione del ciclo di vita (<i>Life Cycle Assessment</i>)
<i>LREEs</i>	=	terre rare leggere (<i>Light Rare Earth Elements</i>)
<i>OM</i>	=	microscopio ottico (<i>Optical Microscope</i>)
<i>REEs</i>	=	terre rare (<i>Rare Earth Elements</i>)
REO	=	ossido generico di terra rara
<i>REOs</i>	=	composti generici contenenti terre rare
ROMB	=	cella elementare romboedrica
<i>SEM</i>	=	microscopio elettronico a scansione (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
<i>TEM</i>	=	microscopio elettronico a trasmissione (<i>Transmission Electron Microscope</i>)
<i>US</i>	=	ultrasuoni (<i>UltraSounds</i>)
<i>XRD</i>	=	diffrattometro a raggi X (<i>X-Ray Diffractometer</i>)

Riferimenti bibliografici

1. Gupta C. K., N. Krishnamurthy (2005). *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC Press, 1, 8-23, 27-31, 399-400, 418-425, 426-432.
2. Charles N. *et al.* (2013). Rare earth elements in Europe and Greenland: a geological potential? An overview. In: *12th meeting of the Society of Geology Applied to Mineral Deposits (SGA)*, 12-15.
3. Stegen, K. S. (2015). Heavy rare earths, permanent magnets, and renewable energies: An imminent crisis. *Energy Policy*, **79**, 1-8.
4. Habib, K., Wenzel, H. (2014). Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling. *Journal of Cleaner Production*, **84**, 348-359.
5. Du, X., Graedel, T. E. (2011). Global Rare Earth In-Use Stocks in NdFeB Permanent Magnets. *Journal of Industrial Ecology*, **15** (6), 836-843.
6. Binnemans K. *et al.* (2013). Rare-Earth Economics. The Balance Problem. *JOM* **63** (7).
7. Binnemans, K. *et al.* (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, **51**, 1-22.
8. Cullity B. D., Graham C. D. (2009). *Introduction to magnetic materials* (2° ed.). IEEE Press, 197-198, 202-205, 489-491.
9. Van Ende, M. A., Jung, I. H. (2013). Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe–B, Fe–Nd, B–Nd and Nd–Fe–B systems. *Journal of Alloys and Compounds*, **548**, 133-154.
10. Abhijit, P. *et al.* (2014). Nd₂Fe₁₄B Synthesis: Effect of Excess Neodymium on Phase Purity and Magnetic Property. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **35** (3), 886-890.
11. Navarro, J., Zhao, F. (2014). Life-Cycle Assessment of the Production of Rare-Earth Elements for Energy Applications: A Review. *Frontiers in Energy Research*, **2** (45).
12. Ramachandra Rao S. (2006). *Resource recovery and recycling from metallurgical wastes*. Elsevier, 256-257.

13. Lyman, J. W., Palmer, G. R. (1993). *Recycling of neodymium iron boron magnet scrap*. US Department of the Interior, Bureau of Mines.
14. Zakotnik, M. *et al.* (2006). Hydrogen decrepitation and recycling of NdFeB-type sintered magnets. *Journal of Iron and Steel Research, International*, **13**, 289-295.
15. Sprecher, B. *et al.* (2014). Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets. *Environmental science & technology*, **48** (7), 3951-3958.
16. Lee Ching-Hwa, *et al.* (2013). Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **44** (13), 5825-5833.
17. Zin V., Polveri metalliche di dimensioni nanometriche prodotte con metodo sonoelettrochimico a impulsi: ottimizzazione del processo e caratterizzazione dei prodotti. Tesi di Dottorato. *Scuola di dottorato di ricerca in ingegneria industriale – indirizzo in ingegneria metallurgica*, ciclo XXII, Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria, Università degli Studi di Padova.
18. Voßenkaul D. *et al.* (2013). Recovery of rare earth elements from small scale consumer scrap magnets. *Proceedings of EMC 2013*, 1-6.
19. Rabatho, J. P. *et al.* (2013). Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **15** (2), 171-178.
20. Rao P., Rao V, Sinha A. (2003). *Process for the production of neodymium-iron-boron permanent magnet alloy powder*. U.S. Patent Application 10/393, 387.
21. Yang Y. *et al.* (2013). Recovery of rare earth elements from EOL permanent magnets with slag extraction. In *3rd International Slag Valorisation Symposium*, Leuven 19-20 marzo 2013, 249-252.
22. Eriksson G., Pelton, A.D. (1993). Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, and CaO-Al₂O₃-SiO₂ systems. *Metallurgical Transactions B*, **24** (5), 807-816.
23. Castro A. (2009). *Proprietà fisiche della materia*. Edizioni Libreriauniversitaria.it, 237-241, 243-248.
24. Gieras, J. F., Wing M. (2002). *Permanent magnet motor technology* (2° ed.). Marcel Dekker, New York, 49.

Ringraziamenti

Un traguardo di tappa davvero importante, raggiunto con successo e soddisfazione fra piccole grandi gioie e non poche fatiche.

Desidero porre i miei ringraziamenti a tutti coloro che mi hanno offerto un valido supporto durante la stesura di questa Tesi di Laurea: in primis al mio relatore Prof. Manuele Dabalà, e ai miei correlatori Ing. Katya Brunelli e Ing. Pietrogiovanni Cerchier, per la grande competenza, pronta disponibilità, e non da ultimo genuina simpatia. A Giulia Zanmarchi, Ing. Luca Pezzato, Ing. Alberto Conte, persone cordiali e gentili, sempre con il sorriso sulle labbra. Ai dottorandi e laureandi che mi hanno tenuto compagnia durante il tirocinio al Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova. A tutti voi, tutti noi, che collaboriamo per raggiungere i nostri obiettivi formativi e professionali, contribuendo con dedizione e passione al progresso della Scienza e della Tecnologia dei Materiali.

Il mio pensiero è rivolto anche e soprattutto alla mia cara nonna Gina e a tutta la mia famiglia, ovviamente senza dimenticare gli amici più stretti e i miei compagni di viaggio, sempre presenti anche quando le cose non andavano per il verso giusto. Da tutti ho imparato, imparo e imparerò ancora molto, passo dopo passo in questo lungo, difficile, ma pur sempre fantastico percorso che è la vita.

