



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

TESI DI LAUREA

**CARATTERIZZAZIONE DI MASSE REFRAATTARIE DI PANIERA
A DIVERSO CONTENUTO DI MgO: PROPRIETÀ CHIMICHE
E MECCANICHE ED EFFETTI SULLA QUALITÀ**

*Characterization of tundish refractory masses with different MgO content:
chemical and mechanical properties and effects on quality*

Relatore: Ch.mo Prof. Manuele Dabalà

Correlatore: Ing. Stelvio Buoro

Laureando: Manuele Piazza

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

“Le tue opere parlano di te”

Dedicato alla mia famiglia

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1. L'acciaieria elettrica ed il ruolo dei refrattari	3
1.1. L'acciaieria elettrica	3
1.2. La colata continua	6
1.3. La paniera nella colata continua	8
1.4. Le inclusioni non metalliche nell'acciaio: il ruolo dei refrattari	10
CAPITOLO 2. Materiali e metodi	15
2.1. Analisi chimica: spettrofotometria XRF	16
2.2. Caratterizzazione meccanica: prova di flessione	20
2.3. Analisi inclusionale	21
2.3.1. Microscopia ottica	23
2.3.2. Microscopia elettronica a scansione	25
2.4. Prova Hydris	29
CAPITOLO 3. Risultati. Caratterizzazione dei refrattari	31
3.1. Confronto tra i refrattari L-MgO e H-MgO	32
3.1.1. Composizione	32
3.1.2. Spessore strato sinterizzato e resistenza a flessione	34
3.2. Studi con tracciante: effetti sul refrattario	35
3.2.1. Effetti sulla composizione	35
3.2.2. Effetti sulla struttura	39
3.2.3. Effetti su spessore sinterizzato e resistenza a flessione	46

CAPITOLO 4. Effetti del refrattario di panierina sulla qualità dell'acciaio	51
4.1. Analisi inclusionale	51
4.2. Quantità di idrogeno disciolto in panierina	58
4.2.1. Massa con legante alternativo	59
4.2.2. Polvere di copertura della panierina	62
CAPITOLO 5. Conclusioni	65
CAPITOLO 6. Bibliografia	67
CAPITOLO 7. Ringraziamenti	69

Introduzione

Nel processo moderno di produzione degli acciai è in continuo aumento la domanda di prodotti di qualità sempre più elevata. In effetti, il mercato richiede materiali con tolleranze sempre più strette sulla composizione e sulla quantità di inclusioni contenute, per permettere la progettazione di componenti (meccanici o strutturali) ottimizzati in termini di peso, prestazioni, impatto ambientale e costo complessivo (¹).

La quantità di inclusioni di ossidi nell'acciaio finale dipende in gran parte dall'interazione tra l'acciaio liquido e i refrattari con cui esso viene a contatto durante il processo di produzione. In quest'ottica, lo studio condotto in Acciaierie Venete S.p.A. mira all'analisi degli effetti dell'intonaco refrattario della paniera di colata continua sulla qualità finale dell'acciaio in termini di inclusioni e anche di quantità di idrogeno disciolto nel metallo.

Sono state quindi caratterizzate chimicamente e meccanicamente due masse refrattarie di paniera contenenti un diverso tenore di ossido di magnesio per comprendere la loro resistenza alla corrosione da parte della scoria e dell'acciaio. Inoltre, sono stati condotti studi con un tracciante mescolato nell'intonaco della paniera per comprendere il suo effetto sul refrattario in esercizio; è stata studiata la possibilità di utilizzare questa tecnica per isolare l'effetto della massa sulla qualità dell'acciaio.

L'analisi al SEM di campioni di acciaio prelevati direttamente dalla paniera in esercizio ha permesso di individuare l'andamento della quantità di elementi contenuti nelle inclusioni peggiori e l'influenza della massa refrattaria usata.

Infine, studiando il quantitativo di idrogeno disciolto nell'acciaio in paniera si è compreso l'effetto dell'intonaco refrattario sulla quantità di questo gas ritenuta nel prodotto finale, confrontando i risultati con i dati ricavati dall'utilizzo di una terza massa contenente un legante diverso.

Capitolo 1

L'acciaieria elettrica ed il ruolo dei refrattari

1.1. L'acciaieria elettrica

Nel 2011 la produzione mondiale di acciaio grezzo ha raggiunto il valore record di 1527 miliardi di tonnellate, un terzo delle quali è stato prodotto in impianti che utilizzano forni ad arco elettrico (EAF) ⁽²⁾. Le acciaierie elettriche hanno una produzione tipica di 1000 ~ 3000 t/h e sono caratterizzate da una elevata flessibilità di produzione: a seconda della richiesta del mercato, ogni impianto sceglie se orientarsi verso la produzione di acciai bassolegati, inox, comuni, da utensili o da stampi. Questi stabilimenti, contrariamente agli impianti con convertitore a ossigeno, non dipendono dalla produzione di ghisa di un altoforno, ma utilizzano rottame di ferro come materia prima. Le acciaierie elettriche sono quindi particolarmente diffuse in Europa, dove vi è una buona disponibilità di questa risorsa ⁽³⁾.

Dopo un controllo su tipo, qualità ed eventuale radioattività del rottame, vi si costruisce una cesta e la si carica all'interno del forno elettrico (Fig. 1.1).

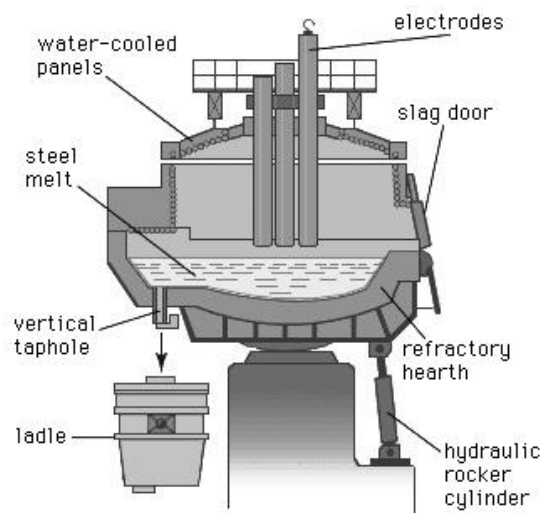


Figura 1.1. Schema di un forno ad arco elettrico ⁽⁴⁾

Esso è costituito da un tino con struttura esterna portante in acciaio e da un rivestimento interno di mattoni refrattari. La volta del forno fusorio è amovibile e permette la carica della cesta di rottame; una volta caricata, nel tino vengono calati tre elettrodi a cui si applica una corrente alternata a tensione $V = 400\sim 900$ V e corrente $I \approx 44000$ A che fa ionizzare l'aria tra rottame ed elettrodi producendo un arco a temperatura di $10000\sim 12000$ °C. Il riscaldamento avviene prima per irraggiamento, poi per conduzione nel metallo liquido quando il rottame si è uniformato. Il volume della cesta iniziale è molto maggiore di quello del metallo fuso ottenuto, quindi vengono caricate due ulteriori ceste in cariche successive. Per evitare che nel tino ci siano dei punti a temperatura più bassa, nelle zone vicine alle pareti sono installati dei bruciatori alimentati a metano e anche ossigeno, dato che la temperatura di esercizio del forno è circa 1600 °C. Quando il metallo è completamente fuso si prosegue con l'aggiunta della scoria di ossidazione, composta indicativamente dal 75% di CaO e il 25% di SiO₂. Poi si effettua un'ossidazione blanda con una lancia ad ossigeno per diminuire il tenore di S e P e si prevede una prima eventuale aggiunta di carbone per regolare la quantità di C in lega.

Il rivestimento refrattario del forno è costituito da due strati. Quello più interno è permanente e dura per tutta la vita del tino; invece quello esterno, a contatto con l'acciaio, è realizzato con mattoni di magnesite (MgO) e blocchi di dolomite (MgCa(CO₃)₂) e dura per circa 100 colate. Il fondo invece è costituito da una suola di magnesite o dolomite compressa con martelli compattatori. È interessante notare che lo strato di refrattari non è così spesso da garantire temperature sufficientemente basse sulla parete esterna, che viene quindi raffreddata con un circuito ad acqua. Questo accorgimento allunga la vita dei refrattari e permette di recuperare una porzione dell'energia dissipata dal forno.

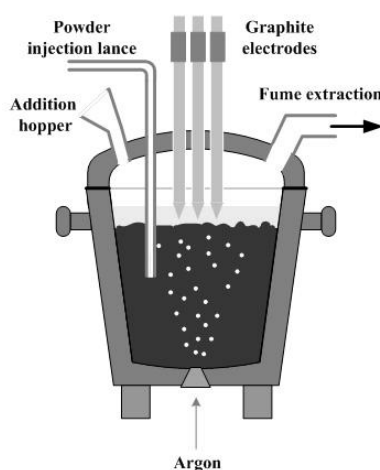


Figura 1.2. Schema di un forno siviera ⁽⁵⁾

Una volta raggiunta l'uniformità del fuso, il forno viene inclinato da un sistema idraulico e il suo contenuto viene progressivamente travasato in più forni siviera. Questi contenitori (Fig. 1.2) sono delle secchie con struttura portante in acciaio rivestito internamente di refrattari con capacità di circa 90 t. Questa porzione di acciaio è definita colata.

La secchia viene movimentata da una gru e da un carro su binari per essere posizionata nell'impianto dedicato all'affinazione dell'acciaio. Sulla siviera vengono calati una volta di copertura e tre elettrodi (di dimensioni più piccole di quelli del forno fusorio) che effettuano il riscaldamento del bagno mantenendolo ad una temperatura vicina a 1600 °C. Nel forno siviera si porta la composizione dell'acciaio dentro agli intervalli imposti dalle richieste del cliente e si aggiungono ferroleghie (Fe-Cr, Fe-Si, Fe-Mn, Si-Mn - detta silico-manganese), oppure di minerali (FeO-Cr₂O₃ - detta cromite) per disossidare e desolfurare il fuso. Le aggiunte possono essere effettuate tramite iniezione di polveri oppure di fili; questi ultimi sono costituiti da alluminio metallico per disossidare, oppure da composti Ca-Si, Ca-Si-Mn, Ca-Si-Al rivestiti con una guaina di Fe. Il bagno viene mantenuto in agitazione da una lancia ad argon che omogeneizza l'acciaio, favorisce la flottazione delle inclusioni non metalliche e aiuta anche le aggiunte di ferroleghie in polvere.

La scoria del forno siviera viene aggiunta sottoforma di polvere o graniglia ed è molto diversa da quella del forno fusorio, dato che ha un tenore di CaO elevato (70~80%) e quantità ridotte di FeO. Questo aiuta la desolfurazione e mantiene un'atmosfera non ossidante.

Per la produzione di acciai speciali si prevede anche un trattamento sottovuoto. La siviera viene posizionata sotto una cappa a tenuta che applica uno stadio di vuoto a pressione inferiore ad 1 torr tramite pompe o eiettori. Questo passaggio permette l'estrazione di parte dei gas ossigeno e idrogeno disciolti nell'acciaio.

L'utilizzo del forno siviera permette di ottimizzare la marcia del forno fusorio, evitando la necessità di cambiarvi la scoria iniziale con una meno ossidante. Inoltre, consente una gestione più efficiente del forno fusorio, perché con il travaso al forno siviera si evita l'utilizzo dell'EAF a potenza ridotta durante la necessaria fase di affinazione dell'acciaio.

Anche il rivestimento del forno siviera è costituito da uno strato interno permanente e da uno più esterno a contatto con l'acciaio. Le pareti ed il fondo sono costituite da dolomite, mentre in corrispondenza della zona più a contatto con la scoria si utilizza un rivestimento di mattoni a base di MgO per ottenere una maggiore resistenza alla corrosione. Questo strato esterno viene demolito e ricostruito ogni circa 40 colate.

1.2. La colata continua

La colata continua è un processo con il quale si producono semilavorati in acciaio a sezione costante, che può essere quadrata (quadri), tonda (tondi) o rettangolare (bramme).

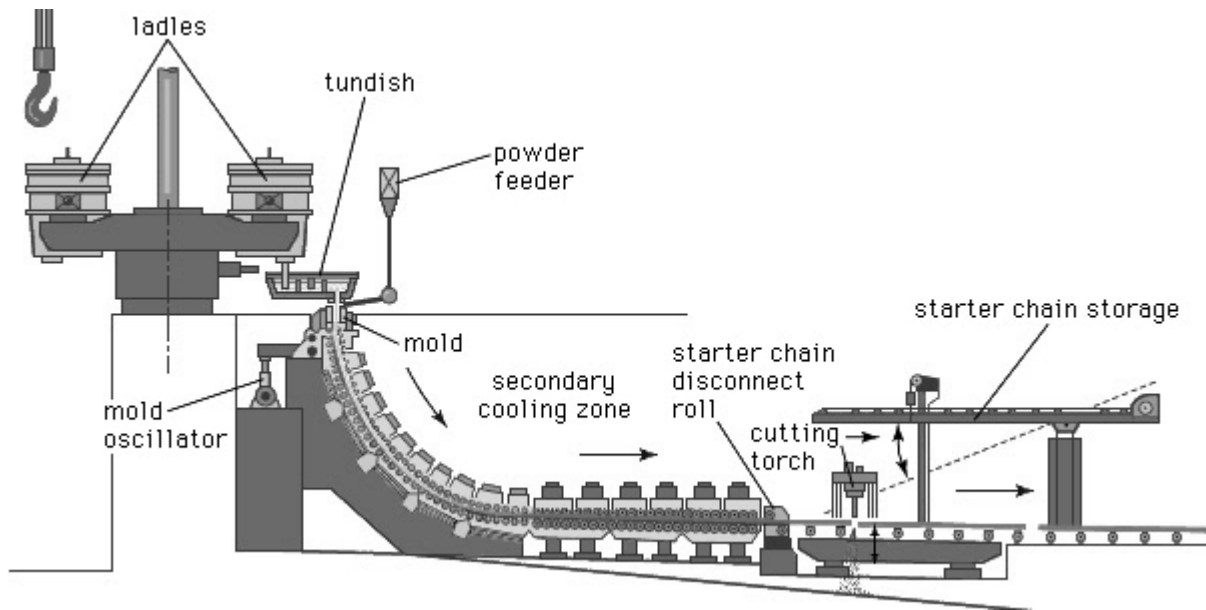


Figura 1.3. Schema di una macchina per la colata continua ⁽⁴⁾

Una volta conclusa la fase di affinaggio, una gru trasferisce la siviera su una giostra rotante posta a monte della macchina di colata continua. La secchia, chiusa da un coperchio, viene quindi posizionata immediatamente sopra ad una paniera, che è un contenitore dell'acciaio fuso di dimensioni più contenute ed a forma allungata. Il suo ruolo principale è quello di uniformare il battente metallostatico nel tempo mentre il livello del liquido in siviera scende. Sul fondo della paniera sono presenti degli scaricatori che convogliano l'acciaio fuso in una lingottiera, che è uno stampo cavo realizzato in rame lungo circa 1 m e di sezione interna pari alla forma del prodotto da ottenere. A contatto con la lingottiera, che è raffreddata ad acqua demineralizzata ⁽⁶⁾, si solidifica una crosta superficiale che contiene il metallo liquido al suo interno; per impedire l'adesione tra acciaio e rame la lingottiera è messa in oscillazione da un motore elettrico. La sezione della lingottiera si restringe leggermente (rastrematura) nella direzione del flusso di acciaio, per favorire la rottura della struttura dendritica fin dalle prime fasi della solidificazione.

L'acciaio entra quindi in una camera a spruzzi nella quale si continua la solidificazione grazie alla proiezione di getti d'acqua. Il metallo è ancora liquido all'interno, ed è quindi possibile incurvare l'acciaio che sta solidificando per disporre in orizzontale il prodotto continuo e

agevolare le lavorazioni successive. Il raggio di curvatura è elevato (circa 14 m) per evitare pericolose rotture della pelle solidificata. Una serie di rulli rende graduale l'incurvamento e trascina l'acciaio verso la zona dedicata al taglio del prodotto continuo in blumi con un cannello ossiacetilenico. I semilavorati sono quindi inviati alle lavorazioni successive, come il condizionamento, la laminazione e la finitura.

Il processo di colata viene avviato inserendo una testa metallica curva nella camera a spruzzi in modo da chiudere l'estremità della lingottiera: una volta che l'acciaio versato inizia a solidificare, la testa viene tirata con una catena, iniziando così la sequenza di colata. In assenza di malfunzionamenti o imprevisti, la sequenza prosegue per tutto il tempo necessario a colare un certo tipo di acciaio, o anche più a lungo: è pure possibile colare due acciai diversi consecutivamente, eliminando ovviamente la parte di prodotto continuo che è costituita da un miscuglio dei due.

Tramite il processo di colata continua si possono ottenere semilavorati di sezione fino a 800 mm, che sono molto richiesti dal mercato per la produzione di grandi forgiati ⁽⁷⁾ (come ad esempio anelli di cuscinetti e corone per il settore eolico) e per la laminazione con elevati rapporti di riduzione (per migliorare le proprietà meccaniche del prodotto finito). I prodotti di colata continua hanno microstruttura con dendriti più fini di quelli ottenuti colando in lingotti, data la maggiore velocità di raffreddamento imposta dal processo. Inoltre, l'azione di due stirrer elettromagnetici (posizionati in corrispondenza della lingottiera e lungo la linea) aumenta l'omogeneità del prodotto finale agitando il metallo liquido durante la fase di solidificazione.

Difetti come impurezze e cavità di ritiro si concentrano nella testa e nella coda di una colata, che sono facilmente isolabili ed eliminabili. I prodotti di colata continua sono poi particolarmente adeguati per le lavorazioni in laminatoio, perché sono immediatamente lavorabili dai treni di laminazione e non richiedono l'utilizzo di sbizzatori.

Il processo di colata continua presenta però alcune limitazioni: è piuttosto complesso colare acciai ad alto carbonio e ad alta temprabilità, data la loro predisposizione alla tempra che compromette la microstruttura in seguito al raffreddamento nella camera a spruzzi. In questi casi sarà quindi necessaria una velocità di colaggio particolarmente ridotta. Inoltre non è possibile ottenere semilavorati di dimensioni molto elevate (maggiori di 800 mm) per il limite sulla capacità di estrarre calore (di raffreddamento e di solidificazione) dall'acciaio. In questi casi non si è quindi in grado di solidificare una pelle sufficientemente spessa e resistente per contenere il metallo fuso.

1.3. La paniera nella colata continua

Un componente di primaria importanza nella macchina di colata continua è la paniera. Essa è costituita da un recipiente con struttura portante in acciaio rivestita internamente con materiali refrattari.

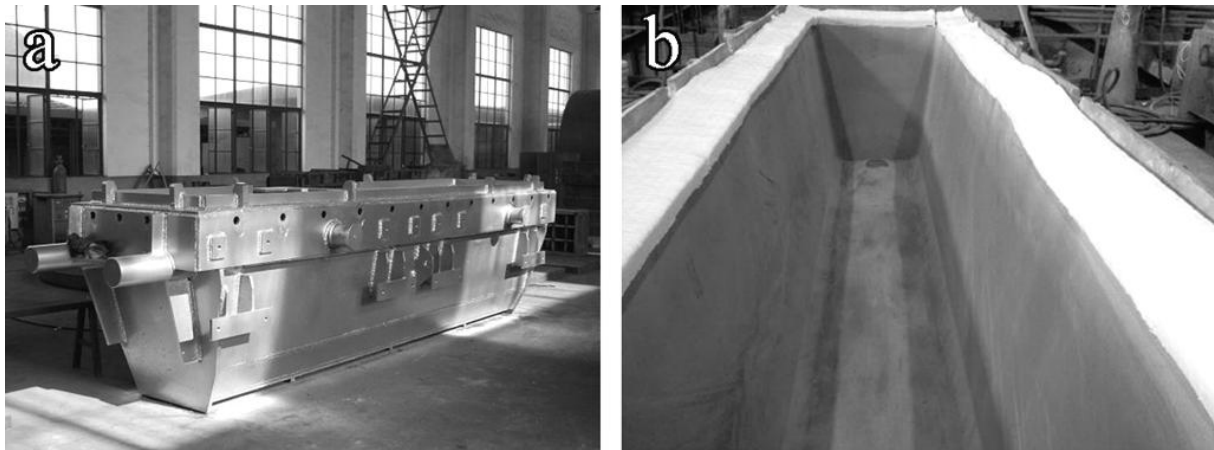


Figura 1.4. a) Struttura portante e b) strato refrattario interno di una paniera

Anche in questo caso, lo strato è diviso in una parte interna permanente e un intonaco esterno che sta effettivamente a contatto con l'acciaio fuso. I refrattari permanenti sono a base alluminosa; lo strato esterno di usura è realizzato con masse a base di ossido di magnesio (Tab. 1.1).

	Permanente (Interno) [wt%]	Di usura (Esterno) [wt%]
Al₂O₃	82.0	0.0
MgO	0.0	94.0
Fe₂O₃	1.0	0.3
SiO₂	12.0	2.9
CaO	2.3	2.8
Altri	2.7	0.0

Tabella 1.1. Tipiche composizioni dei refrattari di paniera: permanente ed intonaco ad alto MgO

La parte permanente dura circa un anno e viene periodicamente riparata con una massa refrattaria alluminosa a legante idraulico. L'intonaco esterno invece viene demolito e ripristinato ad ogni sequenza di colata.

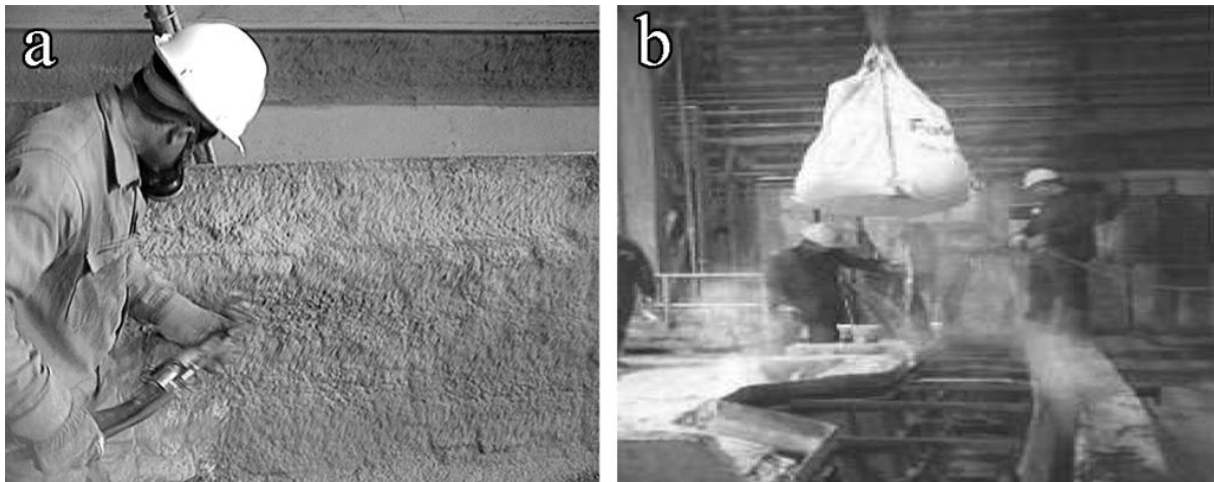


Figura 1.5. Modalità di messa in opera di a) una massa a spruzzo e b) di una massa a secco

Le masse di usura possono essere classificate in base alla modalità di applicazione. I refrattari in massa a spruzzo vengono applicati sottoforma di *slurry* con uno spruzzatore operato manualmente o da un robot (Fig. 1.5a), poi vanno asciugati a temperatura ambiente e riscaldati per ottenere un'essiccazione ottimale. Le masse a secco invece vengono messe in opera utilizzando una dima (stampo) in acciaio di dimensioni pari a quelle interne della paniera finita: la polvere viene versata nello spazio tra dima e refrattario permanente (Fig. 1.5b). Un trattamento termico a $T = 400\text{ °C}$ e della durata di 15~20 min conferisce alla massa la consistenza necessaria per la movimentazione e la finitura della paniera, ovvero la sistemazione dei componenti che sporgono dal fondo del recipiente. Uno di essi è il *turbo stopper*, un pozzetto posizionato al di sotto dello scaricatore della siviera progettato per rendere meno turbolento il moto del liquido che impatta il fondo della paniera. Le altre parti da aggiungere sono i tracimatori, delle torrette cilindriche cave poste in corrispondenza degli ugelli sul fondo. Esse sono di altezza diversa per ogni linea di colata e permettono l'avvio di ciascuna linea in tempi differenti durante il primo riempimento della paniera all'inizio del colaggio. Una volta ultimata la costruzione, la paniera viene preriscaldata a $T = 800\text{ °C}$ per favorire la sinterizzazione e diminuire lo shock termico provocato dalle prime fasi della colata dell'acciaio.

I due tipi di intonaco implicano anche la presenza di leganti differenti. Le masse a spruzzo utilizzano un legante idraulico la cui presa è simile a quella del cemento. Invece, i refrattari a secco basano la propria resistenza meccanica pre-esercizio sulla sinterizzazione di uno strato esterno durante il trattamento termico di preparazione e sull'impaccamento ottenuto con martelli compattatori, che è favorito da un legante organico (come ad esempio una sostanza

zuccherina o acido citrico). Negli ultimi vent'anni le masse a secco sono diventate le più utilizzate per la loro capacità di sinterizzare in esercizio, la facilità di demolizione per rovesciamento della massa post-utilizzo (*deskulling*), le loro buone proprietà di refrattarietà e di resistenza chimica (⁸).

Il ruolo principale della paniera è uniformare il livello di acciaio liquido da mandare in lingottiera mentre il battente in siviera scende e durante i cambi di secchia effettuati con la giostra. Inoltre si osserva che grazie ai moti convettivi dell'acciaio fuso, la permanenza in paniera promuove la flottazione delle inclusioni non metalliche, collaborando ad una pulizia più elevata del prodotto finale.

1.4. Le inclusioni non metalliche nell'acciaio: il ruolo dei refrattari

In campo metallurgico lo studio dei materiali refrattari è molto importante. In effetti la loro capacità di resistere all'attacco chimico da parte dell'acciaio e soprattutto della scoria influisce marcatamente sulla qualità, in particolare sul tenore di inclusioni di ossidi nel prodotto finale.

In generale, le inclusioni sono composti chimici formati da metalli (Fe, Mn, Al, Si, Ca) e non metalli (O, S, C, H, N) che formano fasi separate all'interno della matrice dell'acciaio. Se le fasi non metalliche che le compongono sono più di una, vengono definite inclusioni complesse (spinelli, silicati, ossisolfuri, carbonitruri). In generale il contenuto di inclusioni in un acciaio commerciale è molto basso (0.01~0.02%) ma esse influiscono marcatamente sulle proprietà di resistenza meccanica, duttilità, resistenza a fatica, resistenza a corrosione, saldabilità, lucidabilità e lavorabilità all'utensile del prodotto finito.

A seconda della loro origine, esse vengono classificate in endogene ed esogene.

Le inclusioni endogene si formano nel metallo liquido a causa delle reazioni chimiche fra gli elementi dissolti nell'acciaio. Le più influenti sono le reazioni di disossidazione, che producono ossidi dell'elemento usato per disossidare:



Sono da considerare anche le reazioni di desolfurazione, che hanno solfuri tra i loro prodotti:



Le inclusioni esogene si formano per l'interazione chimica e meccanica tra l'acciaio liquido e i refrattari che lo contengono. In generale queste inclusioni sono meno frequenti di quelle endogene, ma a causa delle loro grandi dimensioni e della loro fragilità hanno gli effetti più pesanti sulle proprietà dell'acciaio. In particolare, è generalmente riconosciuta ⁽⁹⁾ l'influenza delle reazioni tra refrattari e scoria, che sono per lo più studiate in corrispondenza della siviera. In queste analisi si è evidenziato il danno inflitto dalla scoria che aderisce sulle pareti della secchia ad ogni svuotamento e riempimento: uno strato di ossidi aderisce sulla superficie ed entra nei pori del refrattario, provocandovi microcricche e indebolendolo chimicamente. Questo strato diventa sempre più spesso e poroso con il numero di colate effettuate e favorisce la dissoluzione dei grani di MgO che costituiscono il primo componente del refrattario.

Le reazioni responsabili della corrosione chimica di una massa refrattaria si concentrano in una zona di diffusione all'interfaccia con l'acciaio liquido (Fig. 1.6), verso la quale migrano Al, Mn e O dal fuso, e Mg, SiO e CO dal refrattario ⁽¹⁰⁾. Questi ultimi composti provengono dalla riduzione dei componenti della massa da parte del C del legante o dell'acciaio stesso.

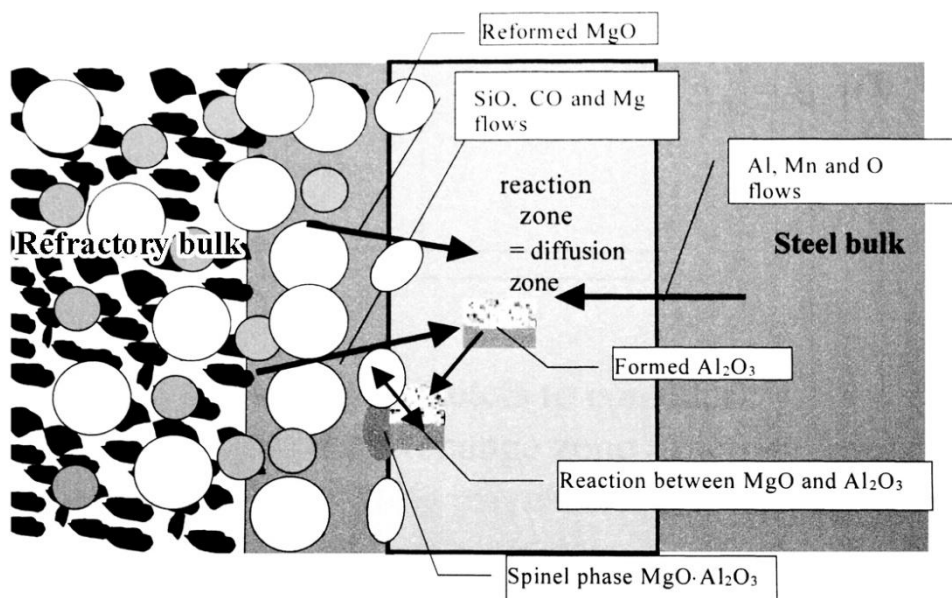


Figura 1.6. Schema delle reazioni chimiche sulla superficie di un refrattario a contatto con l'acciaio liquido

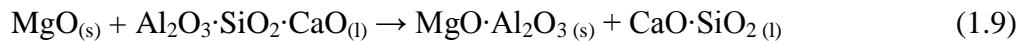
In questo caso, alcune delle reazioni possibili sono:



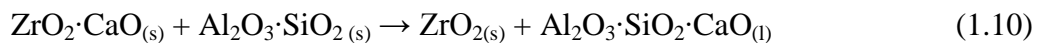
dove i composti ossidati dei reagenti possono essere i prodotti di disossidazione dell'acciaio oppure i componenti stessi del refrattario. In particolare, l'ossigeno necessario può provenire dall'acciaio, dall'aria e umidità ritenute dalla massa, oppure dall'atmosfera. La reazione (1.6) è giustificata dall'evidenza sperimentale della riprecipitazione dell'MgO nello strato esterno del refrattario sottoforma di dendriti. Questo significa che la presenza di un legante organico all'interno del refrattario peggiora in parte la sua resistenza chimica, in quanto la reazione di riduzione del suo principale componente (MgO) favorisce la migrazione del Mg verso lo strato di interazione metallo – refrattario e quindi la formazione di composti di ossidi potenzialmente formatori di inclusioni.

Le reazioni viste implicano la formazione di uno strato vetroso all'interfaccia. È stato osservato che un tenore più alto di MgO nella massa sfavorisce la penetrazione dei composti di ossidi e quindi la corrosione dell'intonaco stesso (⁸).

Questo strato aumenta di spessore all'aumentare del tempo di colata e quindi tende ad ostacolare sempre di più la diffusione dei composti coinvolti. In generale, la stabilità dell'interfaccia è governata dal seguente principio: se il nuovo equilibrio all'interfaccia produce più fase solida di quella contenuta nelle inclusioni, l'interfaccia si accresce (*build-up*):



Se invece su questo strato si forma più fase liquida di quella nelle inclusioni nell'acciaio, l'interfaccia si erode (*dissoluzione*). Un esempio di erosione è la (2.9):



La (1.10) presuppone anche il contributo di ZrO₂, che si trova principalmente come componente degli scaricatori di siviera e paniera. Quest'ossido è particolarmente noto (³) per la sua attaccabilità da parte degli ossidi nelle inclusioni dell'acciaio, specialmente dall'allumina. Il composto riesce ad attaccarsi all'estremità degli scaricatori causando fenomeni di intasamento (*clogging*) della linea di colata. Questo inconveniente è molto deleterio per la produttività della linea di colata, che va fermata, e anche per la qualità dell'acciaio e l'efficienza del processo, dato che implica l'eliminazione dei tratti di prodotto continuo coinvolti dal fenomeno.

Le inclusioni esogene sono quindi formate di ossidi o composti di ossidi che sono in generale molto duri e fragili (come ad esempio lo spinello MgO·Al₂O₃). Nell'acciaio di siviera e paniera vengono trovate sottoforma di inclusioni sferiche o poligonali che sono però il risultato dell'aggregazione di inclusioni più piccole, anche esogene, e sono parzialmente

liquide nel metallo fuso. Nel prodotto laminato queste stesse inclusioni tendono a frantumarsi, contrariamente alle inclusioni soffici (per es. di MnS), e danno origine a microcavità e zone di concentrazione delle tensioni in corrispondenza dei loro spigoli (¹¹).

Capitolo 2

Materiali e metodi

Questo lavoro si propone lo studio dell'effetto del tipo di refrattario di paniera sulla qualità dell'acciaio ottenuto dal processo di colata continua. Secondo quanto emerso dalla ricerca bibliografica (§1.4) un refrattario migliore si distingue prima di tutto dalla maggiore resistenza alla penetrazione da parte della scoria. Il confronto di due masse refrattarie a secco a diverso contenuto di MgO è iniziato quindi dalla loro caratterizzazione chimica, meccanica e dimensionale, per comprendere la quantità di ossidi penetrati e il grado di sinterizzazione post-esercizio. Le due masse sono state denominate L-MgO (più povera di magnesite) e H-MgO (più ricca).

	L-MgO (wt%)	H-MgO (wt%)
MgO	71.3	91.63
Al₂O₃	0.89	0.26
CaO	16.8	2.81
SiO₂	4.59	4.19
Fe₂O₃	4.98	0.75
Altri	1.44	0.36

Tabella 2.1. *Composizione delle masse refrattarie di paniera studiate*

Con questi due intonaci sono stati poi fatti degli studi con tracciante: è stata mescolata una quantità fissa (5 wt%) di solfato di bario (BaSO₄) nelle due masse (Fig. 2.1), che successivamente sono state messe in esercizio. Questa analisi ha permesso di verificare gli effetti di un simile composto nel refrattario in opera e la possibilità di usare questa tecnica per caratterizzare la qualità di una massa a secco.

In seguito sono stati prelevati dei campioni di acciaio dal forno siviera e dalla paniera per svolgere delle analisi al microscopio ottico ed elettronico sulle inclusioni contenute e comprendere le differenze indotte dal refrattario di paniera sul prodotto finito.

Infine, attraverso le misurazioni della quantità di idrogeno disciolto in paniera con la sonda Hydris si è analizzato l'effetto del tipo di refrattario e del tipo di legante sulla quantità di

idrogeno nel bagno fuso. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti da una massa con legante alternativo (acido citrico).



Figura 2.1. *Mescolamento del tracciante $BaSO_4$ (bianco) con la massa refrattaria L-MgO in una betoniera prima della messa in opera dell'intonaco*

2.1. Analisi chimica: spettrofotometria XRF

La caratterizzazione chimica delle masse refrattarie studiate è stata ottenuta tramite analisi spettrofotometriche di fluorescenza di raggi X. Questa tecnica di analisi non distruttiva determina la composizione elementale di un campione: lo studio della radiazione emessa dal materiale in seguito all'irraggiamento con raggi X e gamma permette di identificare e quantificare gli elementi che lo compongono.

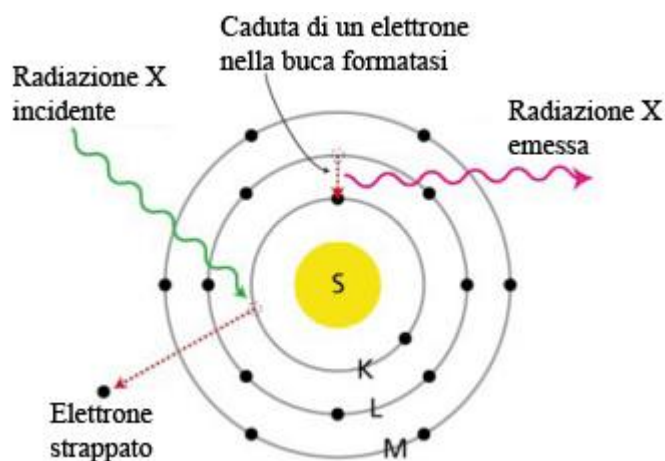


Figura 2.2. *Principio della fluorescenza di raggi X*

In Fig. 2.2 si illustra il principio della fluorescenza di raggi X. Se la radiazione incidente investe un atomo del campione vi è una certa probabilità che ne venga estratto un elettrone (ad esempio dal guscio elettronico K, di energia E_1) per effetto fotoelettrico. Il sistema atomico si trova ora in una situazione di squilibrio: quando un elettrone proveniente da gusci elettronici più esterni (ad energia E_2) cade nella lacuna lasciata nel livello K emette energia sottoforma di radiazione elettromagnetica. L'energia del fotone emesso è pari alla differenza $E = E_2 - E_1$ ed ha frequenza ν pari a

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (2.1)$$

con h costante di Planck.

Visto che la radiazione emessa ha lunghezza d'onda maggiore di quella incidente, la tecnica prende il nome di *fluorescenza* di raggi X. La radiazione incidente può essere generata da un tubo radiogeno o da radioisotopi (usati un tempo nelle unità portatili).

La modalità di analisi della radiazione emessa dipende dal tipo di spettrofotometro.

Nel sistema a dispersione di lunghezza d'onda (WD XRF) si utilizza un cristallo per disperdere le diverse righe dello spettro con angoli dettati dalla legge di Bragg (Fig. 2.3). La radiazione è quindi raccolta da uno o più fotorivelatori posti ad angoli diversi con il cristallo. Questa tecnica è efficace per risolvere energie nell'intervallo 5~20 eV ed è caratteristica delle macchine più precise, costose ed ingombranti.

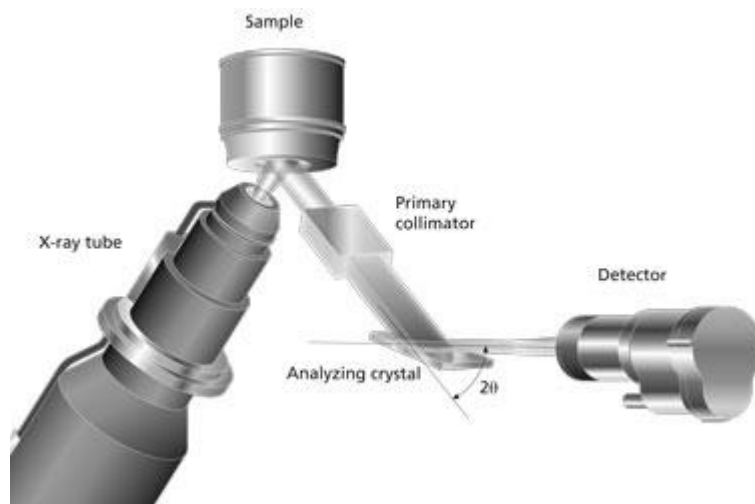


Figura 2.3. Funzionamento di uno spettrofotometro WD XRF

Invece, nel sistema a dispersione di energia (ED XRF) la radiazione da analizzare viene semplicemente raccolta da un sensore detto rivelatore Si(Li) (Fig. 2.4). Esso è costituito da un

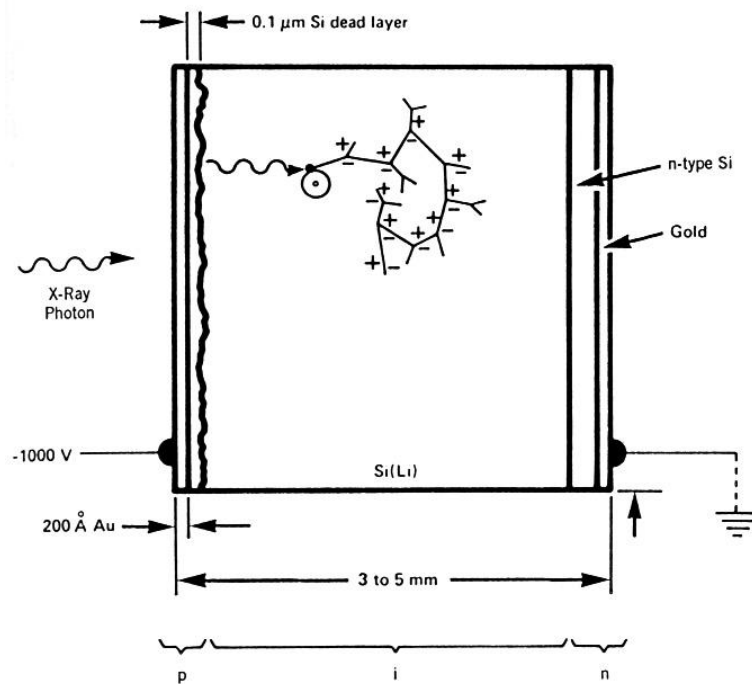


Figura 2.4. Rivelatore Si(Li) utilizzato nella spettrofotometria ED XRF

diodo con giunzione p-i-n, nel quale la parte centrale i è realizzata in silicio drogato con litio e non è conduttiva. Tra le estremità p ed n del diodo è applicata una tensione di 1000V. Al passaggio di un fotone della radiazione X da analizzare, nello strato i si forma uno sciame di coppie elettrone-lacuna, la cui migrazione causa un impulso di tensione. Per mantenere bassa la conducibilità dello strato i è necessario mantenere il rivelatore a bassa temperatura, utilizzando N₂ liquido o un sistema di raffreddamento termoelettrico a stato solido.

Il segnale ottenuto dal rivelatore viene poi amplificato e corretto per evitare la sovrapposizione di impulsi provenienti da fotoni diversi. Esso viene quindi utilizzato per rappresentare lo spettro di fluorescenza del campione in funzione dell'energia. Questa tecnica è efficace per risolvere energie pari a 150 eV o più, ed è trovabile anche in apparecchi portatili ma meno precisi.

Ogni elemento possiede il proprio spettro di fluorescenza caratteristico. In esso vengono identificati i picchi che lo contraddistinguono con un indice che contiene la lettera del guscio della lacuna (nel nostro esempio: K), seguita da una lettera greca che individua il livello energetico di partenza dell'elettrone che ha compiuto la transizione (α se ad un livello di distanza, β se a due, eccetera). Elaborando lo spettro di emissione del campione è quindi possibile identificare gli elementi che lo costituiscono e le loro quantità.

A seconda del tipo di materiale da analizzare si possono elaborare i dati ottenuti in maniera differente, ottenendo un'analisi quantitativa in elementi (utile per lo studio di campioni metallici), oppure in ossidi, adatta per le polveri studiate in questo lavoro.

Per effettuare la caratterizzazione chimica delle masse refrattarie studiate è stato innanzitutto necessario prelevare i campioni di refrattario post utilizzo ad un'altezza dal fondo ragionevolmente costante, per ottenere risultati coerenti ed evitare le zone contaminate dalla scoria di paniera.

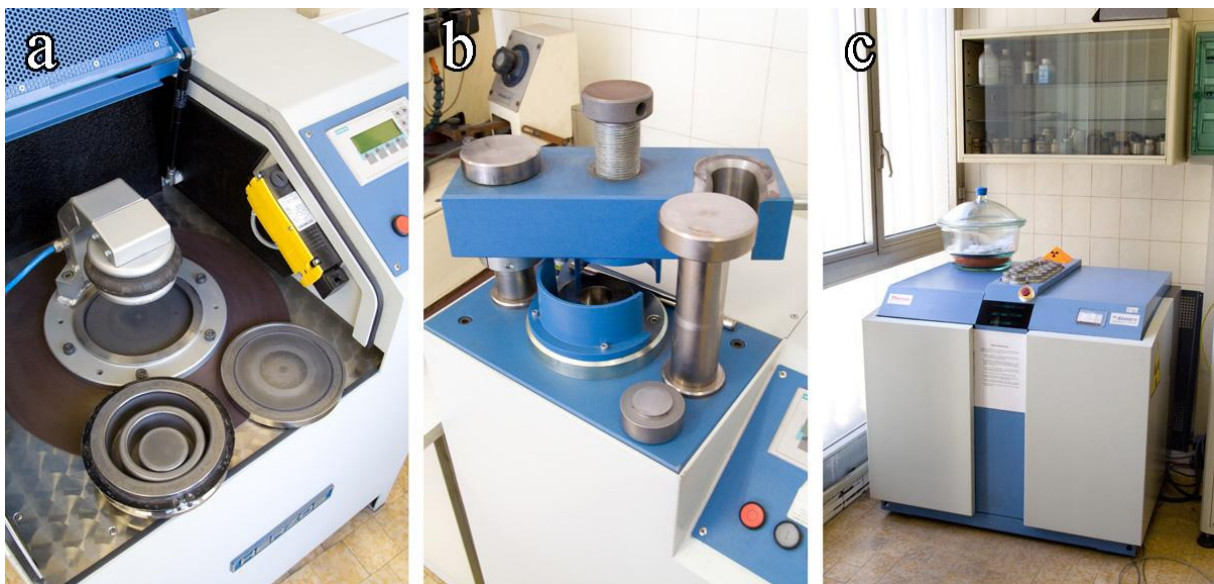


Figura 2.5. a) Foto del mulino, b) della pressa e c) dello spettrofotometro WD XRF utilizzati

La macinazione del refrattario post-utilizzo è stata effettuata con un mulino a vibrazione con giara in acciaio e carburo di tungsteno (Fig. 2.5a). Un tempo di macinazione di 10 secondi è stato sufficiente per polverizzare i refrattari senza traccianti, mentre è stato necessario macinare le masse contenenti il solfato di bario per 2 minuti, data la loro elevata tenacità causata dalla presenza di acciaio infiltrato.

Le polveri da analizzare sono state poi mescolate con legante metilcellulosa, utilizzando 1.5 g di legante per 15 g di polvere. Queste quantità sono state compattate in pastiglie cilindriche di 40 mm di diametro e 5 mm di altezza grazie ad una pressa idraulica (Fig. 2.5b), applicando un carico di 200 KN per 60 s. Le pastiglie così ottenute sono state analizzate con uno spettrofotometro WD XRF (Fig. 2.5c).

2.2. Caratterizzazione meccanica: prova di flessione

Per comprendere il livello di sinterizzazione raggiunto dalle masse analizzate sono state effettuate delle prove di flessione a tre punti su dei campioni di refrattario (Fig. 2.6). Questa tecnica è particolarmente indicata per la caratterizzazione meccanica di materiali ceramici, in quanto il loro comportamento prevalentemente fragile rende molto complicata e poco significativa una prova di trazione. In effetti, oltre alla possibilità di danneggiare il provino in corrispondenza degli afferraggi, è anche probabile che si sviluppino degli sforzi di taglio se le ganasce non sono perfettamente allineate, ottenendo una sollecitazione multiassiale nel pezzo e falsando i risultati della prova ⁽¹²⁾ .

Si osserva che con questa modalità di carico la metà inferiore del campione è sollecitata a trazione e l'altra metà è invece compressa.

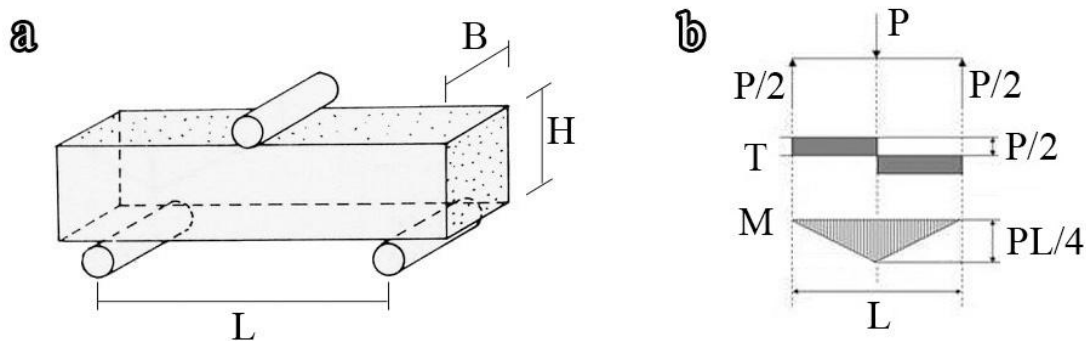


Figura 2.6. Schema delle misure dei campioni per la prova a flessione e diagrammi delle sollecitazioni

È noto che la sollecitazione assiale massima σ_{max} nel provino è definita dalla formula

$$\sigma_{max} = \frac{3PL}{2BH^2} \quad (2.2)$$

con P carico applicato, L luce tra gli appoggi, B e H rispettivamente base ed altezza della sezione del provino. Invece lo sforzo di taglio massimo τ_{max} è pari a

$$\tau_{max} = \frac{3P}{4BH} \quad (2.3)$$

Dal quoziente tra (2.2) e (2.3) si ottiene che il rapporto tra le sollecitazioni τ_{max} e σ_{max} è

$$\frac{\tau_{max}}{\sigma_{max}} = \frac{H}{2L} \quad (2.4)$$

Si osserva quindi che se il rapporto $\frac{H}{2L}$ è piccolo il campione cede per la sollecitazione assiale σ_{max} , mentre, se esso è elevato, si ha cedimento per sforzo di taglio τ_{max} .

La deformazione ε associata a questa prova è data dall'equazione

$$\varepsilon = \frac{6\delta H}{L^2} \quad (2.5)$$

con δ abbassamento della parte centrale del provino (freccia), ovvero la corsa della pressa (¹³). I campioni per la prova a flessione sono stati ricavati con una mola a smeriglio. Gli spigoli sono stati poi smussati; è stata necessaria un'accurata pianificazione del taglio campioni al fine di evitare cricche generate da tensioni termiche in raffreddamento o altri difetti visibili che avrebbero potuto falsare il risultato della prova. È infatti noto che nei materiali ceramici il cedimento avviene per raggiungimento dello sforzo di rottura (senza un sensibile snervamento) oppure per fenomeni di concentrazione delle tensioni in corrispondenza di difetti superficiali o interni. Per questo motivo il cedimento avviene generalmente in corrispondenza del difetto più grande.

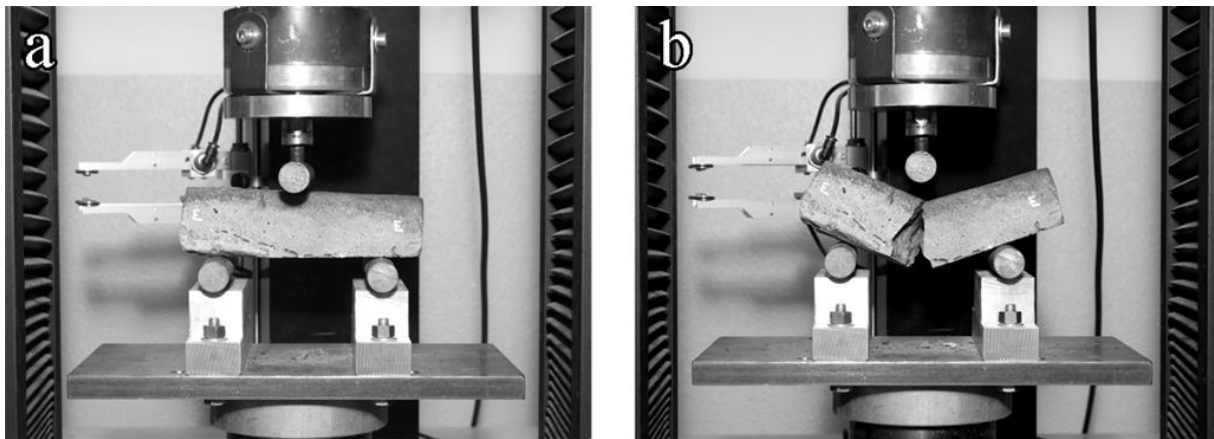


Figura 2.7. a) Prova di flessione a tre punti e b) cedimento di un campione

Sono state poi svolte le prove di flessione (Fig. 2.7) ricavando il carico di rottura e la curva di flessione di ciascun campione, che è stata utilizzata per studiare il cambiamento di proprietà all'introduzione del tracciante BaSO₄.

2.3. Analisi inclusionale

In questo lavoro si è anche approfondito l'effetto del refrattario magnesiaco di paniera analizzando dei campioni di acciaio prelevati direttamente dal forno siviera e dalla paniera in esercizio. I campionatori utilizzati (Fig. 2.8a) sono costruiti appositamente per l'analisi metallografica, in quanto permettono di raccogliere un volume di acciaio relativamente elevato (pari a circa 35 cm³) rispetto a quello prelevato dai campionatori utilizzati per l'analisi chimica al quantometro (circa 7 cm³).

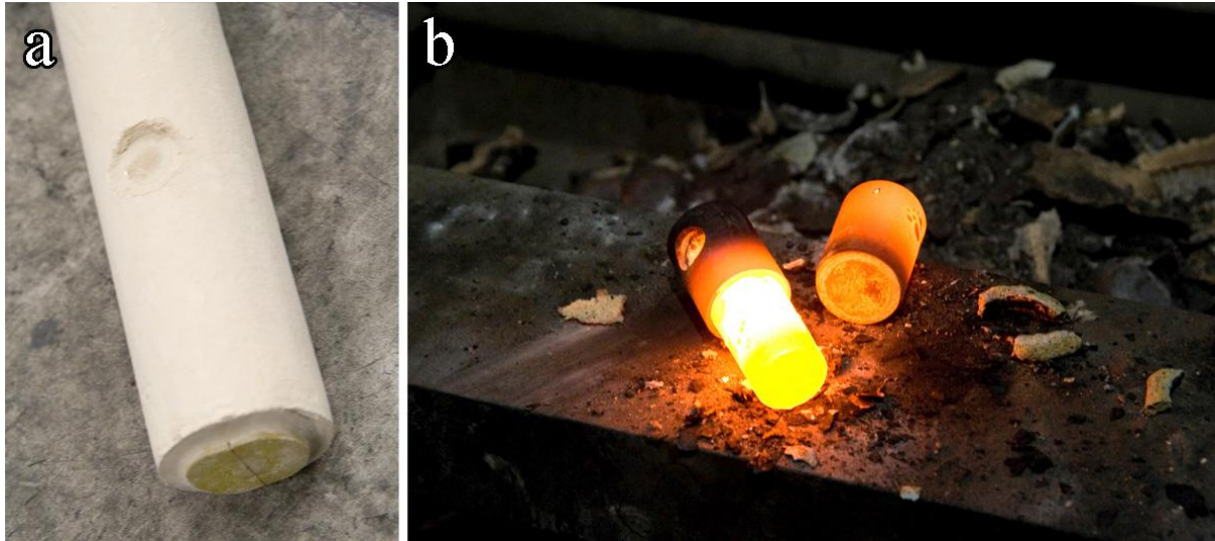


Figura 2.8. a) Dettaglio del campionatore per il prelievo di acciaio liquido; b) campione appena estratto e crogiolo rimosso

Lo strumento è costituito da un crogiolo ed un coperchio di acciaio zincato allineati in un tubo di cartone. Il coperchio presenta un foro con un tappo di carta: quando viene immerso nel bagno fuso il tappo brucia e il campionatore si riempie, concentrando eventuali inclusioni di scoria nella parte del coperchio. Dopo la prova il tubo di cartone viene distrutto e si sfila il crogiolo inferiore (Fig. 2.8b): la porzione di acciaio più rappresentativa del bagno fuso è quella appena scoperta, mentre la parte del coperchio va eliminata.

La parte rappresentativa di ogni campionatore è stata poi divisa in 6 mezzelune per l'analisi al microscopio ottico ed elettronico.



Figura 2.9. a) Prelievo di un campione di acciaio dal forno siviera e b) dalla paniera

Sono stati prelevati campioni di acciaio della stessa colata dal forno siviera (Fig. 2.9a) e dalla paniera (Fig. 2.9b) per descrivere l'andamento delle dimensioni inclusionali nel passaggio siviera-paniera e comprendere quindi la qualità dell'acciaio prima del contatto con il refrattario di paniera. Questa analisi è stata svolta su 3 colate successive per 4 sequenze di colata per studiare l'influenza del numero di colata sulle dimensioni e sulla composizione delle inclusioni.

2.3.1. Microscopia ottica

Lo studio dei campioni di acciaio prelevati dal forno siviera e dalla paniera è cominciato dalla loro osservazione al microscopio ottico.

La microscopia ottica è una delle tecniche più diffuse e versatili per caratterizzare i materiali metallici che si basa sull'osservazione di campioni di metallo lucidati con il microscopio ottico a riflessione. Questo strumento utilizza la luce nello spettro del visibile e un sistema di lenti per ingrandire l'immagine di una porzione del campione.

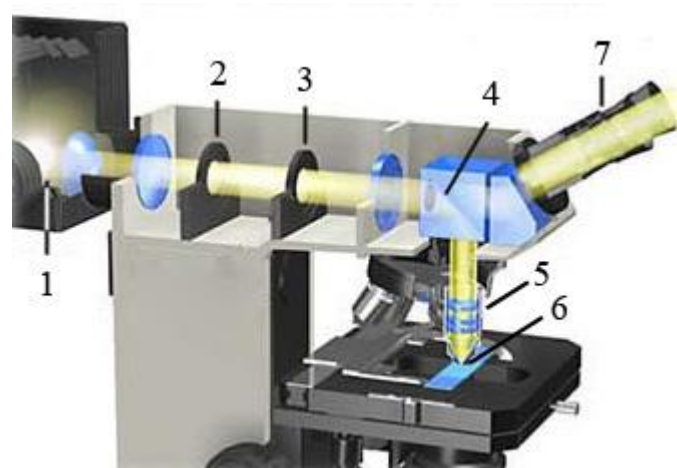


Figura 2.10. *Schema del cammino ottico in un microscopio a riflessione* ⁽¹⁴⁾

Il suo funzionamento è descritto in Fig. 2.10: la luce emessa da una sorgente luminosa (1) viene focalizzata e collimata da una serie di lenti (2) e la sua intensità è uniformata da un diaframma. Un prisma con una superficie semitrasparente (4) deflette i raggi luminosi verso l'obiettivo (5) che concentra il fascio di luce sul campione (6). La sua superficie riflette una parte del fascio incidente verso l'obiettivo; questa porzione è deflessa dal prisma nella direzione dell'oculare (7) o di un sensore CCD per l'elaborazione dell'immagine. Le sorgenti

tipicamente utilizzate sono lampade a filamento, a vapori di mercurio, allo xeno o ad arco. Gli obiettivi invece sono costruiti per minimizzare le seguenti aberrazioni.

- Sferica: la focalizzazione dell'immagine di un punto su un segmento e non su un altro punto;
- Cromatica: la deviazione di raggi luminosi con λ diverse ad angoli differenti;
- Astigmatismo: la presenza di fuochi differenti per raggi appartenenti a piani diversi;
- Coma: la formazione di una coda luminosa adiacente ad un punto luminoso dell'immagine;
- Distorsione a barilotto o a cuscinetto: la variazione di ingrandimento in funzione della distanza dall'asse.

In ordine di costo crescente e di numero di aberrazioni corrette, si possono trovare obiettivi acromatici, semiapocromatici e apocromatici. Gli obiettivi sono in genere montati su un revolver portaobiettivi per un utilizzo più pratico dello strumento.

L'ingrandimento massimo di un microscopio ottico (definito come I , rapporto tra la distanza tra due punti dell'immagine e i due stessi punti reali) arriva a 1500x. Se si definiscono l'apertura angolare 2α come l'angolo formato dal cono di raggi luminosi che entrano nella lente, e l'apertura numerica NA come in (2.6)

$$NA = n \sin \alpha \quad (2.6)$$

con n indice di rifrazione del mezzo tra campione e lente, è possibile ricavare il potere risolutivo d del microscopio ottico con la seguente formula

$$d \simeq 0,61 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.7)$$

con λ lunghezza d'onda della radiazione utilizzata. Il valore d rappresenta la distanza minima tra due punti distinguibili sulla superficie osservata e, quindi, la capacità risolutiva del microscopio. Invece, la sua profondità di campo PC soddisfa la relazione

$$PC \propto \frac{1}{NA \cdot I} \quad (2.8)$$

La profondità di campo è quindi inversamente proporzionale all'apertura numerica e all'ingrandimento, e per il microscopio ottico è tipicamente molto limitata (per un obiettivo con $NA = 1.4$ si ottiene $PC = 250$ nm); questo significa che la preparazione del campione è fondamentale e necessaria per l'osservazione (¹⁵).

La preparazione del campione inizia dal suo prelievo dal materiale metallico da studiare e dal suo eventuale inglobamento in una resina polimerica per facilitarne il maneggiamento. Successivamente si procede alla levigatura del campione con una lappatrice e carte vetrata a

grana sempre più fine. Si prosegue con la lucidatura su un panno intriso di soluzione colloidale di diamanti con intervallo di dimensioni variabile, tipicamente dell'ordine del μm . È anche possibile lucidare il campione per via elettrolitica facendolo operare da anodo in una cella elettrolitica: l'effetto livellante è causato dalla minore resistenza al flusso di corrente offerta dalle zone più sporgenti della superficie.

Se si deve analizzare la microstruttura del materiale è poi necessario effettuare un attacco chimico o elettrochimico della superficie, che dissolve in maggior misura le zone di bordo grano, oppure aree composte da fasi differenti o con orientamenti cristallografici diversi. Se invece si deve studiare la situazione inclusionale di un acciaio, si osserva direttamente al microscopio il campione lucidato a specchio.

I campioni studiati in questo lavoro sono stati dunque levigati con carte P180, P320, P500, P800, P1000 e lucidati su un panno con soluzione di diamanti con range abrasivo di $1\ \mu\text{m}$. Per ciascun campione è stata quindi individuata e misurata l'inclusione peggiore al microscopio ottico e sono state scelte le inclusioni da analizzare al microscopio elettronico.

2.3.2. Microscopia elettronica a scansione

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica di analisi molto diffusa ed affermata in un campo di applicazioni molto ampio. Essa si basa sull'utilizzo di un fascio di elettroni per scansionare la porzione di campione di interesse. Il segnale ottenuto dalla scansione, di tipo differente a seconda del modo di utilizzo, viene quindi elaborato per formare l'immagine.

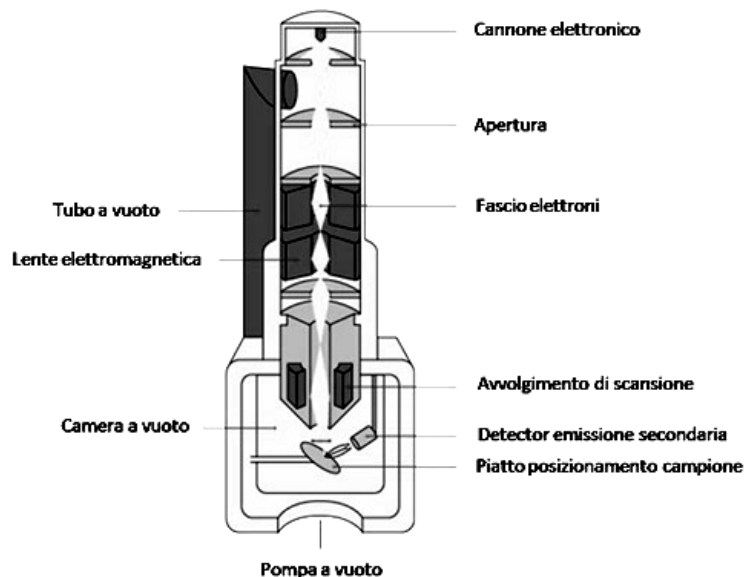


Figura 2.11. *Principali componenti di un microscopio elettronico a scansione*

Il principio di funzionamento del microscopio elettronico a scansione (SEM) è osservabile in Fig. 2.11. Un fascio di elettroni viene prodotto da un filamento di W o LaB₆, ed è accelerato da una elevata differenza di potenziale (1~50 KV) imposta tra il filamento e l'armatura adiacente ad esso. Gli elettroni vengono quindi focalizzati da una serie di lenti elettromagnetiche in una colonna sotto vuoto (a pressione di 10⁻⁵ torr) per ottenere un fascio di elettroni di sezione finale compresa tra 1 µm e 10 µm. Successivamente il fascio è deflesso dall'avvolgimento di scansione in modo da scandire l'area da indagare del campione (posto nella camera a vuoto) con una serie di righe parallele. Il campione deve essere conduttivo per evitare che si carichi nei punti che interagiscono con la sonda elettronica: per l'analisi di campioni non conduttivi si deve procedere ad una ricopertura di metallo (Au, Pd, Ag, Al, Ni) o di carbone, di spessore compreso tra 3 e 30 nm.

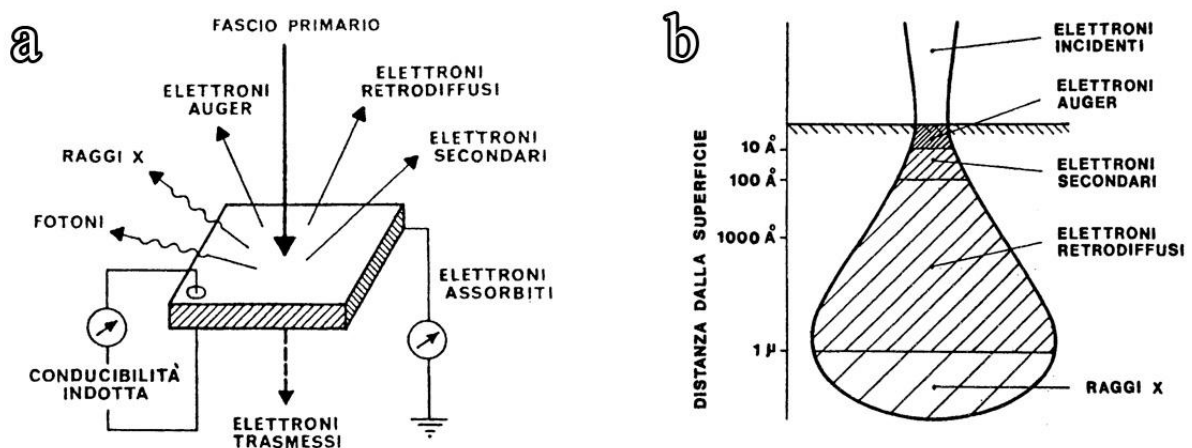


Figura 2.12. a) Radiazioni emesse dall'interazione tra fascio elettronico e campione e b) volume di emissione delle varie radiazioni per il rame colpito da elettroni ad energia 30 KeV (¹⁵)

Come conseguenza dell'interazione con il fascio primario (Fig. 2.12) il materiale analizzato emette le seguenti radiazioni:

- elettroni Auger, provenienti dai primi strati atomici del materiale;
- elettroni secondari, che hanno perso molta energia in interazioni anelastiche con le nuvole elettroniche del materiale;
- elettroni retrodiffusi, deflessi a grandi angoli da urti elastici con gli atomi del campione (la perdita di energia è piccola o nulla);
- fotoni, ottenuti per il fenomeno della catodoluminescenza;
- raggi X, provenienti dalle zone più profonde del volume di emissione;

- elettroni trasmessi, se il campione è sufficientemente sottile.

È inoltre possibile ottenere un segnale di conducibilità, indotta dal gradiente di cariche nel campione causato dal fascio elettronico, e una corrente di elettroni assorbiti dal materiale.

Con opportune sonde e scintillatori, tutti questi segnali possono essere utilizzati per ricostruire l'immagine dell'area scansionata. Tuttavia le modalità di analisi più diffuse utilizzano gli elettroni secondari, quelli retrodiffusi e i raggi X.

Il rivelatore degli elettroni secondari (SE) è costituito da una gabbia di Faraday caricata positivamente che attira gli elettroni verso uno scintillatore ad elevata tensione rispetto al campione (+10 KV). Gli elettroni deflessi entrano nello scintillatore e vi producono fotoni, poi amplificati da un fotomoltiplicatore. Il segnale elettrico è utilizzato per ricostruire l'immagine dell'area scansionata: dato che gli elettroni secondari provengono da una zona relativamente superficiale del volume di emissione, essa è fortemente legata alla morfologia esterna del materiale ed è quindi ben intellegibile e dotata di ottima profondità.

Per analizzare gli elettroni retrodiffusi (BSE) si può utilizzare lo stesso rivelatore descritto per gli elettroni secondari, rimuovendo le tensioni applicate alla gabbia di Faraday ed allo scintillatore. Ora gli SE non sono più convogliati allo scintillatore, mentre i BSE sono in grado di raggiungerlo data la loro elevata energia. La loro produzione è però molto meno efficiente ed è quindi necessario operare a tensioni acceleratrici molto più elevate di quelle utilizzate per gli SE. L'immagine ottenuta con gli elettroni secondari rappresenta la morfologia del materiale ma anche la sua composizione, perché il rendimento di produzione dei BSE dipende fortemente dal numero atomico dell'elemento colpito dal fascio primario (Fig. 2.13).

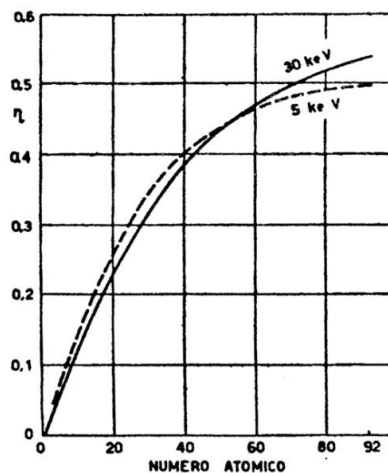


Figura 2.13. Andamento del coefficiente di retrodiffusione η al variare del numero atomico del target

In effetti, se si definisce il coefficiente di retrodiffusione η come il rapporto

$$\eta = \frac{n_r}{n_p} \quad (2.9)$$

con n_r numero di elettroni retrodiffusi e n_p numero di elettroni primari, si osserva che l'efficienza di retrodiffusione aumenta con il numero atomico del target analizzato (¹⁵).

L'analisi della radiazione X uscente dal volume di emissione può essere invece svolta con una sonda EDS, basata su un rivelatore al silicio drogato con litio e con funzionamento del tutto analogo a quello descritto per la spettrofotometria ED XRF (§2.1). È possibile ottenere l'analisi elementare di una zona di dimensioni dell'ordine del μm tramite analisi spot, oppure organizzare i dati ottenuti da una scansione EDS in una mappatura elementare dell'area da studiare.

In questo lavoro sono state analizzate al SEM le strutture di un refrattario di paniera post esercizio e l'effetto dell'introduzione di un tracciante sulla massa a secco tramite analisi spot e mappature EDS. I campioni di refrattario sono stati ricoperti con un film d'oro in una cappa a vuoto prima delle analisi. Inoltre è stato svolto uno studio inclusionale per determinare la composizione delle inclusioni peggiori nell'acciaio di siviera e paniera e l'influenza della massa a secco di paniera sulla qualità dell'acciaio.

Per ottenere dei risultati che rappresentino la quantità di ossidi (sottoforma di inclusioni non metalliche) disciolti nell'acciaio durante l'interazione con un refrattario è necessario tenere conto della composizione delle inclusioni studiate e anche delle loro dimensioni.

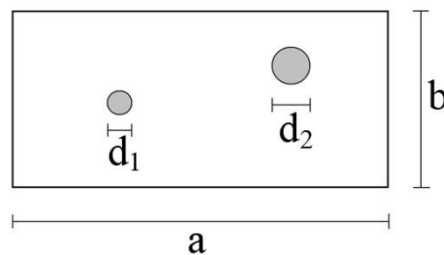


Figura 2.14. Schema per il calcolo della quantità di elementi contenuti nell'acciaio sottoforma di inclusioni

In Fig. 2.14 si riporta lo schema della superficie di una mezzaluna nella quale si vuole studiare la quantità di elementi contenuti nelle inclusioni. Nel nostro caso sono state analizzate solo inclusioni sferiche, perché l'acciaio è prelevato dal forno siviera e dalla paniera. Dopo aver ottenuto la composizione delle inclusioni tramite analisi EDS, si utilizza

l'equazione (2.10) per calcolare la frazione f [wt%] di ciascun elemento contenuto nelle inclusioni della mezzaluna.

$$f = \frac{\pi}{4ab} \sum_{i=1}^n f_i d_i^2 \quad (2.10)$$

Qui a e b sono le dimensioni dell'area totale della mezzaluna, f_i la frazione peso di elemento nell'inclusione i -esima [wt%], d_i diametro dell'inclusione i -esima. I risultati di tutte le mezzelune ottenute da una colata sono stati combinati per ottenere una rappresentazione più stabile di uno stesso acciaio.

2.4. Prova Hydris

In questo studio si è infine analizzato l'effetto del tipo di massa refrattaria a secco sulla quantità di idrogeno disciolto nell'acciaio. Questa analisi è svolta con la sonda Hydris, una tecnologia nata negli anni '80 che misura la concentrazione di H direttamente nel bagno fuso, consentendo uno studio puntuale del suo andamento durante i punti più importanti del processo di produzione ed affinazione dell'acciaio.

Le possibili applicazioni sono quindi molteplici: nella metallurgia di siviera, è possibile verificare se l'acciaio risponde alle richieste del cliente o di uno standard interno ed ottimizzare il tempo di degasaggio con risparmio di tempo e denaro. Nel processo di colata continua è molto utile per verificare la quantità di H in paniera e decidere immediatamente, in base alle richieste del capitolato, se effettuare una ricottura sotto cappa di uno o più blumi di una colata. È noto infatti che con contenuti di H compresi tra 0.01% e 0.1%, l'idrogeno tende a raggrupparsi in fiocchi all'interno dell'acciaio, diminuendo la resilienza e la resistenza a fatica del prodotto finito. Una ricottura del materiale, se effettuata tempestivamente dopo la solidificazione, può ridurre la quantità di H nell'acciaio a valori accettabili. L'analisi Hydris in paniera permette quindi di ricuocere subito il prodotto non conforme evitando il rischio che la ricottura venga effettuata troppo tardi.

Il funzionamento della sonda (Fig. 2.15) si basa sull'insufflazione di gas inerte N_2 nel bagno fuso e sulla diffusione dell'idrogeno atomico H dall'acciaio alle bolle di gas. Si assume che vi sia la reazione di equilibrio:



Il gas viene raccolto da una campana in materiale ceramico poroso e ricircolato fino al raggiungimento dell'equilibrio tra gas e acciaio. In questa condizione la pressione parziale di H_2 nel gas è vicina a quella di H nell'acciaio. La conducibilità termica del gas di equilibrio

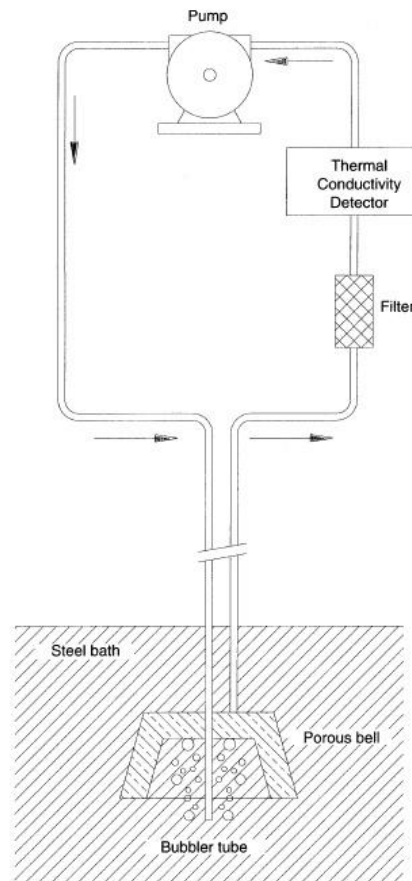


Figura 2.15. *Funzionamento della sonda Hydrys*

viene ora misurata: conoscendo la conducibilità di N_2 e H_2 si ricava la pressione parziale di idrogeno p_{H_2} e quindi la concentrazione c_H nel metallo con la legge empirica di Sievert

$$c_H = S\sqrt{p_{H_2}} \quad (17) \quad (2.12)$$

con S costante di Sievert.

Per questa esperienza è stata misurata la concentrazione di H in paniera al variare del tempo di colata e del numero di colata per comprendere gli effetti dell'utilizzo di diverse masse refrattarie e della quantità di acqua utilizzata nel refrattario con legante acido citrico. Lo studio è stato reso più accurato dalla misurazione della concentrazione di H nell'acciaio del forno siviera prima dell'invio alla giostra a monte della macchina di colata continua. È stato quindi possibile calcolare il pickup di H proprio in corrispondenza del passaggio da siviera a paniera e isolare il contributo di quest'ultima alla quantità di idrogeno nel metallo.

Capitolo 3

Risultati. Caratterizzazione dei refrattari

Le porzioni di intonaco di panierina studiate sono state prelevate dopo il *deskulling* e hanno la struttura indicata in Fig. 3.1.

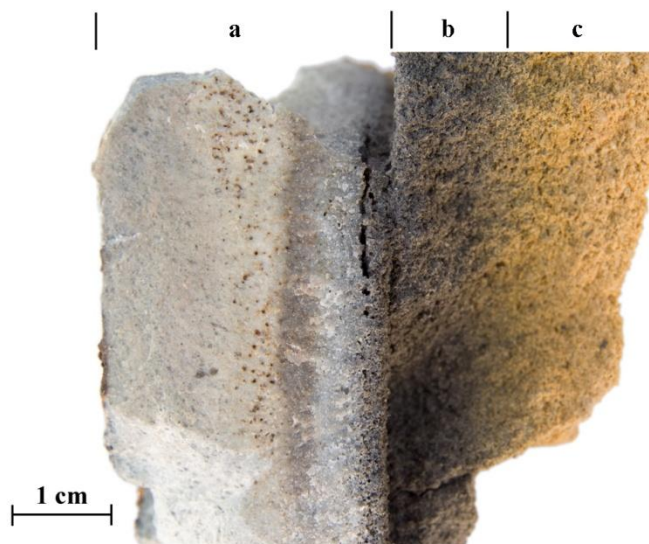


Figura 3.1. Sezione tipica dello strato di usura della panierina post-esercizio

Vi si osserva che la sezione tipica dello strato di usura è divisa in più parti. La parte a contatto con l'acciaio liquido (a) è definita strato esterno sinterizzato e presenta le differenze di composizione più marcate rispetto al materiale base; essa è chimicamente omogenea lungo il suo spessore. Lo strato non sinterizzato invece è diviso in due parti. La porzione (b) è caratterizzata dal degrado termico del legante organico, mentre la parte (c), a contatto con il refrattario permanente, è costituita da materiale base inattaccato. All'aumentare del numero di colate che interagiscono con la massa lo strato (b) aumenta di spessore a scapito di (c), cioè il degrado del legante è graduale durante esercizio. A meno del colore scuro di (b), le caratteristiche chimiche e meccaniche degli strati non sinterizzati sono quelle del materiale base, come evidenziato dal lavoro precedente e anche da analisi svolte in questo studio. Si rivolge quindi l'attenzione allo studio dello strato sinterizzato (a) a contatto con l'acciaio.

3.1. Confronto tra i refrattari L-MgO e H-MgO

3.1.1. Composizione

I dati delle analisi chimiche degli strati sinterizzati nelle masse L-MgO e H-MgO sono riportati rispettivamente in Tab. 3.1 e Tab. 3.2.

N. colate	0	1	3	5	9	10
MgO (wt%)	71.31	66.22	49.66	53.42	42.20	47.25
Al ₂ O ₃ (wt%)	0.89	1.33	5.76	7.15	7.75	6.89
CaO (wt%)	16.77	13.03	20.65	15.26	27.57	24.71
SiO ₂ (wt%)	4.59	14.40	18.47	19.9	15.61	15.81
Fe ₂ O ₃ (wt%)	4.98	3.78	2.05	2.00	3.23	2.89
Altri (wt%)	1.46	1.24	3.41	2.27	3.64	2.45

Tabella 3.1. Composizioni dello strato sinterizzato nel refrattario L-MgO al variare del numero di colate effettuate ⁽⁶⁾

N. colate	0	1	2	3	5	9
MgO (wt%)	91.63	62.46	63.11	67.19	68.95	70.49
Al ₂ O ₃ (wt%)	0.26	8.06	4.38	4.61	4.95	6.46
CaO (wt%)	2.81	14.02	11.65	11.28	10.44	7.62
SiO ₂ (wt%)	4.19	12.58	18.56	13.35	14.22	12.05
Fe ₂ O ₃ (wt%)	0.75	0.78	0.70	0.60	0.70	0.65
Altri (wt%)	0.36	2.10	1.60	2.97	0.74	2.73

Tabella 3.2. Composizioni dello strato sinterizzato nel refrattario H-MgO al variare del numero di colate effettuate

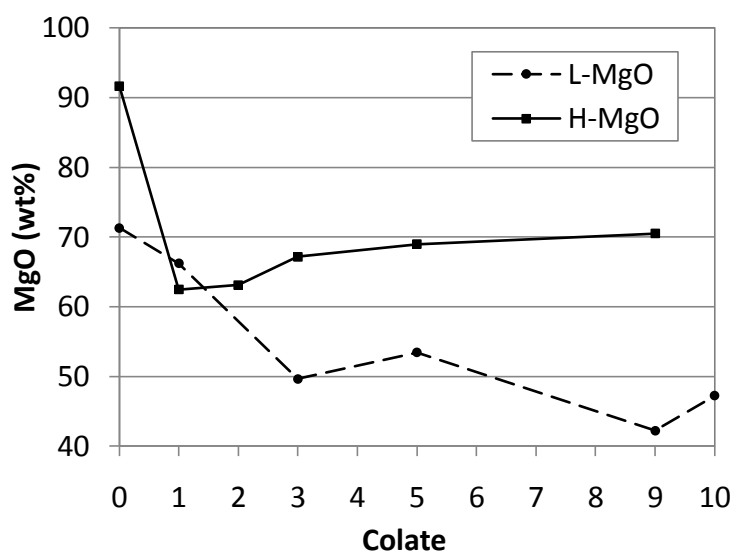


Figura 3.2. Andamento della quantità di MgO nei refrattari di panierina ad alto e basso MgO

Si osserva che la frazione di MgO nelle due masse refrattarie scende proseguendo con il numero di colate effettuate. Considerando la quantità iniziale di questo ossido, si vede che avvicinandosi alla fine della sequenza la sua frazione scende circa del 20% per entrambi i refrattari. Di conseguenza, la massa H-MgO, che è più ricca di ossido di Mg, arriva alla fine della sequenza di colata trattenendo una maggior quantità del suo componente principale, e quindi resistendo di più alla corrosione.

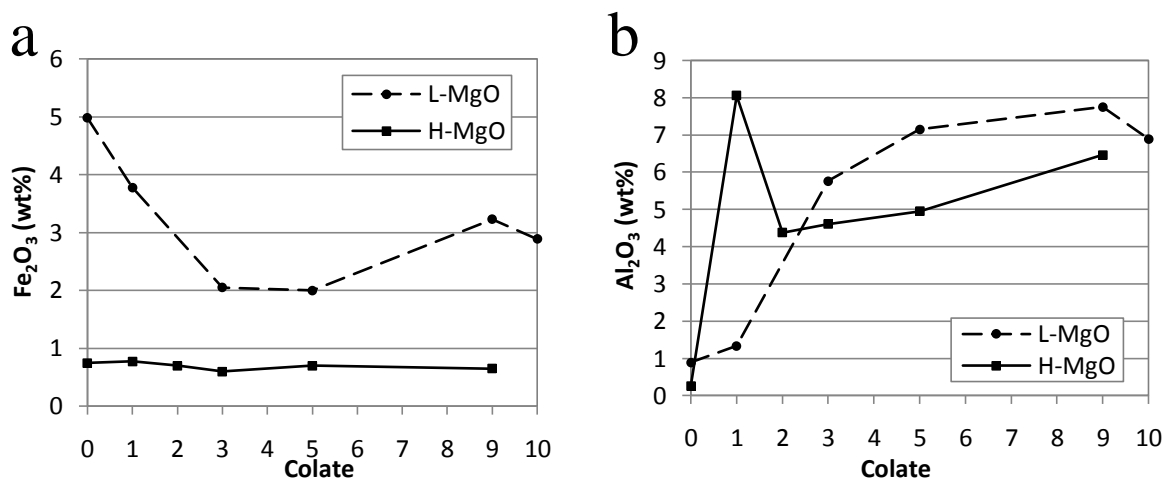


Figura 3.3. Andamento della quantità di a) Fe₂O₃ e b) Al₂O₃ nei refrattari di panierina studiati

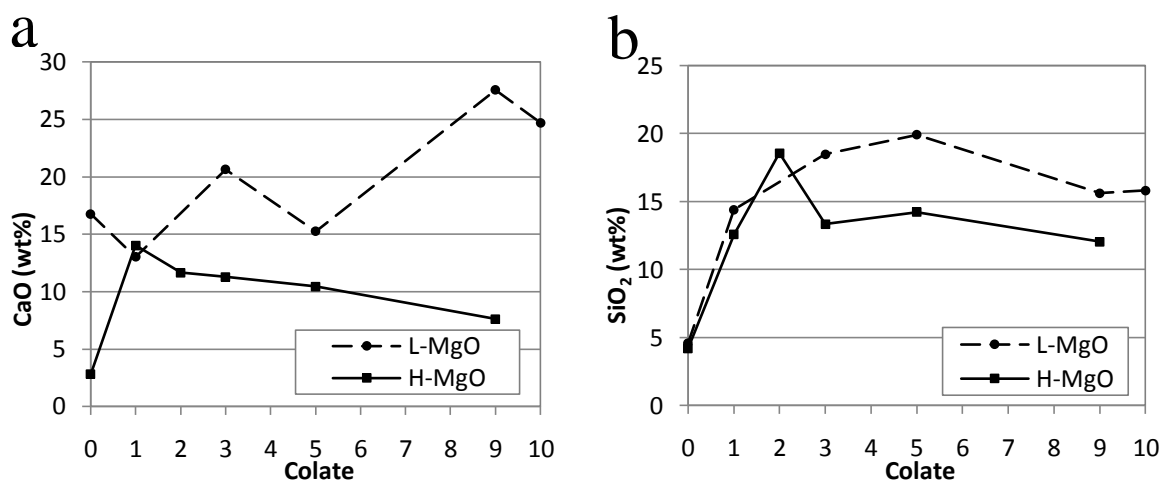


Figura 3.4. Andamento della quantità di a) CaO e b) SiO₂ nei refrattari di panierina studiati

Dall'andamento della quantità di Fe₂O₃ (Fig. 3.3a) si osserva che la massa L-MgO mette sempre a disposizione una quantità più elevata di questo ossido per la sua reazione di dissociazione a ferro e ossigeno. A conferma di questa reazione, si vede che la quantità di ossido di Fe scende nella massa L-MgO, dato che esso si consuma dissociandosi e rilasciando O nel metallo fuso. Anche in questo frangente il refrattario H-MgO ha prestazioni superiori,

mantenendo la propria frazione di Fe_2O_3 più bassa (~ 0.7 wt%) e praticamente costante nel tempo di esercizio.

Osservando poi la quantità di Al_2O_3 (Fig. 3.3b), CaO (Fig. 3.4a) e SiO_2 (Fig. 3.4b) si nota che il quantitativo di questi ossidi aumenta sempre rispetto al valore iniziale nei refrattari. A parte una stabilizzazione nelle prime colate della sequenza, l'intonaco H-MgO ha meno ossidi estranei e quindi resiste di più alla corrosione chimica. Le discrepanze nella quantità di Al_2O_3 ad una colata e di SiO_2 a due colate sono facilmente spiegabili da una diversa quantità di Al o ferrolega Si-Mn utilizzate nel processo di disossidazione delle colate coinvolte. I dati ricavati da refrattari che hanno esercito di più sono più stabili perché non dipendono dalle condizioni operative di poche colate ma sono il risultato di un'azione prolungata nel tempo da parte di acciai che sono sempre leggermente diversi nella loro quantità di ossidi trattenuta.

3.1.2. Spessore strato sinterizzato e resistenza a flessione

I dati di spessore dello strato sinterizzato e di resistenza meccanica delle due masse a confronto sono riportati rispettivamente in Tab. 3.3 e Tab. 3.4.

N. colate	1	2	3	5	9	10
L-MgO (mm)	3.8 ± 1.5	/	23.1 ± 2.5	23.2 ± 3.1	31 ± 2	35 ± 6.8
H-MgO (mm)	7.11 ± 3.4	15 ± 2.55	19.1 ± 6.44	17.79 ± 3.58	26.8 ± 2.5	/

Tabella 3.3. Spessore dello strato sinterizzato delle masse L-MgO e H-MgO

N. colate	0	1	3	9	10
L-MgO (MPa)	0.07 ± 0.01	13.09 ± 6.09	19.84 ± 8.93	22.43 ± 6.2	25.75 ± 6.25
H-MgO (MPa)	0.0 ± 0.0	/	/	9.08 ± 1.11	21.41 ± 2.60

Tabella 3.4. Resistenza a flessione delle masse L-MgO e H-MgO

In Fig. 3.5a si osserva che dopo una iniziale sovrapposizione, la massa con più ossido di Mg sviluppa uno spessore sinterizzato leggermente più basso della concorrente. Questo è spiegabile considerando la refrattarietà più alta dell'intonaco H-MgO, nel quale le reazioni di sinterizzazione sono impedita da una minor quantità di fase vetro intergranulare.

Queste osservazioni sono confermate dall'andamento della resistenza a flessione (Fig. 3.5b). Si nota che la resistenza meccanica del refrattario L-MgO è sistematicamente più alta; questo dato rivela che la sinterizzazione raggiunta da questa massa è maggiore a causa

delle elevate quantità di ossidi diversi dall'MgO presenti nella polvere di partenza e anche depositati in esercizio.

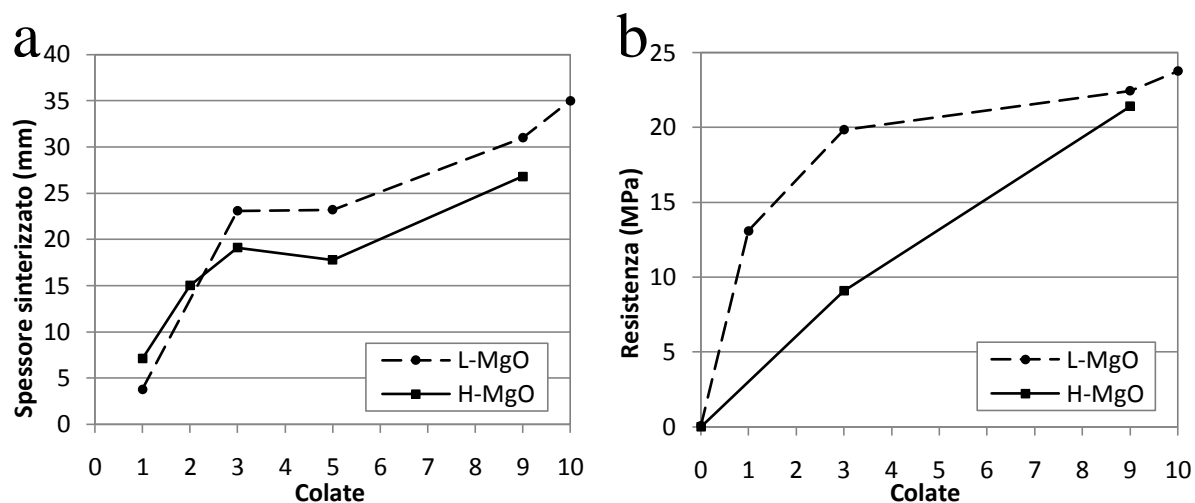


Figura 3.5. Andamento a) dello spessore sinterizzato e b) della resistenza a flessione dei refrattari studiati

Si può quindi concludere che la massa ad alto tenore di MgO giustifica il suo costo più elevato, garantendo una resistenza chimica più elevata alla penetrazione di ossidi estranei della sua controparte. Questo intonaco, a causa della minor quantità di fase vetro al suo interno, possiede una refrattarietà maggiore che si riflette su una conducibilità termica in esercizio più bassa e su una maggiore resistenza alle sequenze di colata molto lunghe.

3.2. Studi con tracciante: effetti sul refrattario

Successivamente è stata svolta l'analisi degli effetti dell'introduzione del tracciante BaSO₄ sui due intonaci di paniera. Lo scopo è comprendere come si comporta in esercizio il refrattario mescolato con il solfato di Ba, e se la sua introduzione ha degli effetti sulla qualità e sul tipo di inclusioni.

3.2.1. Effetti sulla composizione

I risultati degli esperimenti sulla massa L-MgO mescolata con il tracciante sono riassunti in Tab. 3.5.

N. colate	0	1	5
MgO (wt%)	63.99	51.55	59.25
Al ₂ O ₃ (wt%)	0.65	2.75	2.17
CaO (wt%)	16.52	18.81	14.60
SiO ₂ (wt%)	5.38	21.58	8.83
Fe ₂ O ₃ (wt%)	5.29	2.27	10.76
Altri (wt%)	8.17	3.04	4.39

Tabella 3.5. Composizioni post-esercizio del refrattario L-MgO mescolato a BaSO₄

Dalla Fig. 3.6 si nota che l'introduzione del tracciante non causa gravi cambiamenti alla quantità di MgO nel refrattario. Il dato ad una colata è stato ricavato da un campione piuttosto vicino alla linea di scoria (come confermato dalla quantità di SiO₂ evidenziata in Fig. 3.8b) e questo spiega la maggior erosione riscontrata in questo campione.

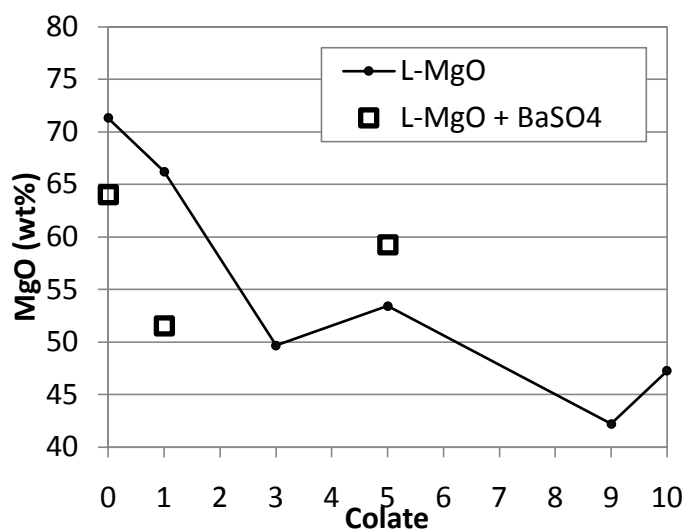


Figura 3.6. Confronto tra la quantità di MgO nelle masse L-MgO e L-MgO + BaSO₄

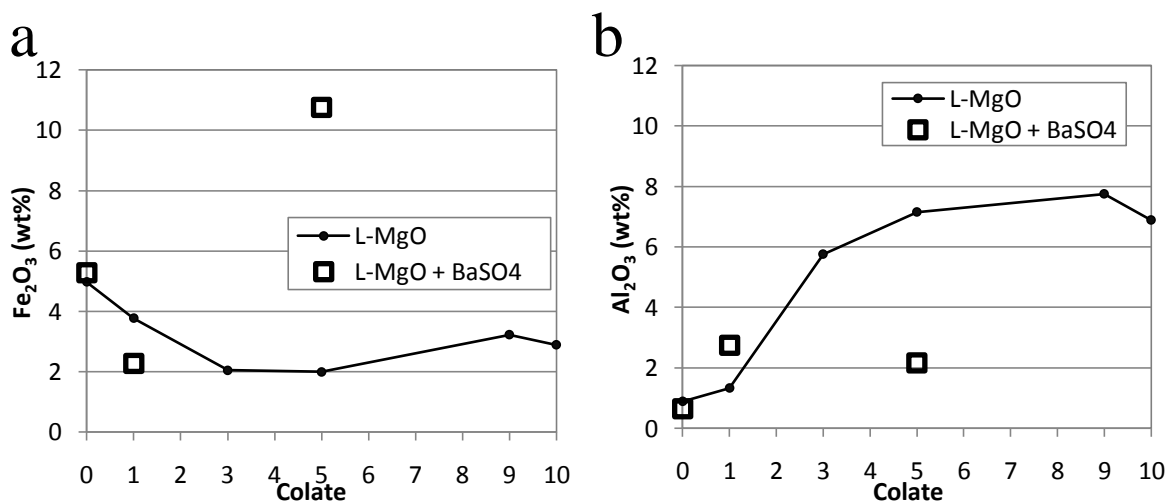


Figura 3.7. Confronto tra la quantità a) di Fe₂O₃ e b) di Al₂O₃ nelle masse L-MgO e L-MgO + BaSO₄

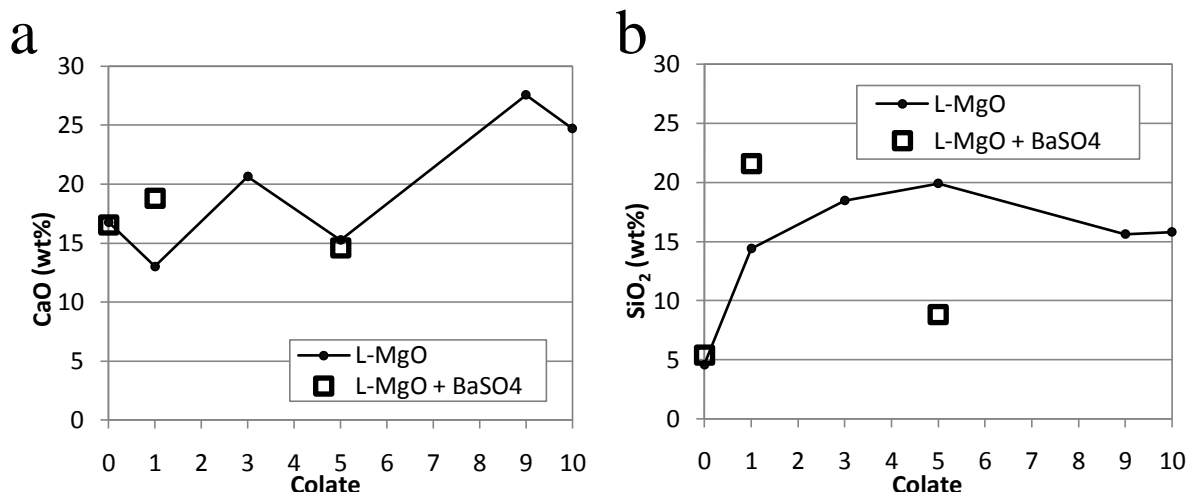


Figura 3.8. Confronto tra la quantità a) di CaO e b) di SiO₂ nelle masse L-MgO e L-MgO + BaSO₄

Il dato a 5 colate presenta invece una grande quantità di Fe₂O₃ rispetto al campione e quantità di altri ossidi relativamente basse. Questo fatto è spiegato dalla grande quantità di Fe penetrato all'interno di questo refrattario che sarà approfondita nel paragrafo successivo (§3.2.2). Questo fenomeno ha falsato considerevolmente il risultato dell'analisi chimica che presuppone la presenza di un solo tipo di costituenti (metalli od ossidi).

I risultati degli esperimenti condotti sulla massa H-MgO sono invece riportati in Tab. 3.6.

N. colate	0	0	3	3
MgO (wt%)	84.18	84.54	66.55	69.04
Al ₂ O ₃ (wt%)	0.31	0.22	2.89	3.34
CaO (wt%)	2.63	2.60	9.71	9.42
SiO ₂ (wt%)	5.13	4.44	12.50	10.77
Fe ₂ O ₃ (wt%)	1.04	0.92	3.87	3.82
Altri (wt%)	6.71	7.28	4.48	3.61

Tabella 3.6. Composizioni post-esercizio del refrattario H-MgO mescolato a BaSO₄

La massa ad alto tenore di MgO mescolata al tracciante ha un comportamento molto allineato al dato ricavato dal refrattario base. Dopo l'esercizio, l'intonaco H-MgO + BaSO₄ ha praticamente la stessa quantità di MgO che ha il refrattario senza tracciante (Fig. 3.9), così come si notano quantità molto simili di Al₂O₃ (Fig. 3.10b), CaO (Fig. 3.11a) e SiO₂ (Fig. 3.11b) nella massa con e senza il tracciante. Anche in questo caso si osserva l'aumento della quantità di Fe₂O₃ rilevata dopo l'introduzione del tracciante (Fig. 3.10a); questo incremento è più contenuto di quello osservato per l'intonaco L-MgO.

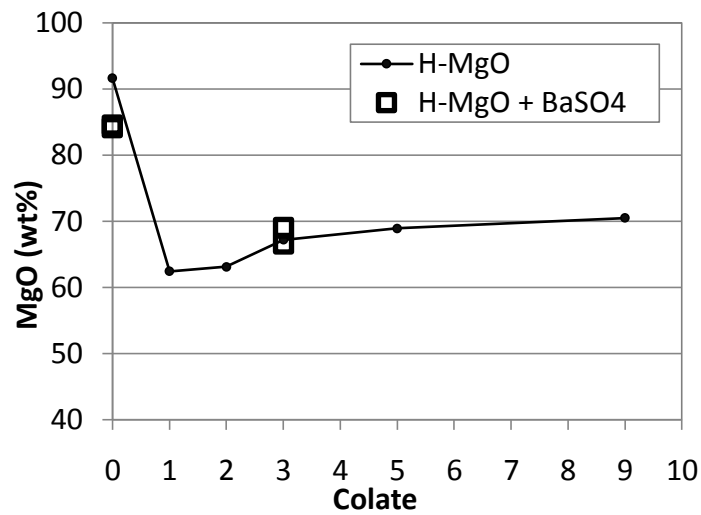


Figura 3.9. Confronto tra la quantità di MgO nelle masse H-MgO e H-MgO + BaSO₄

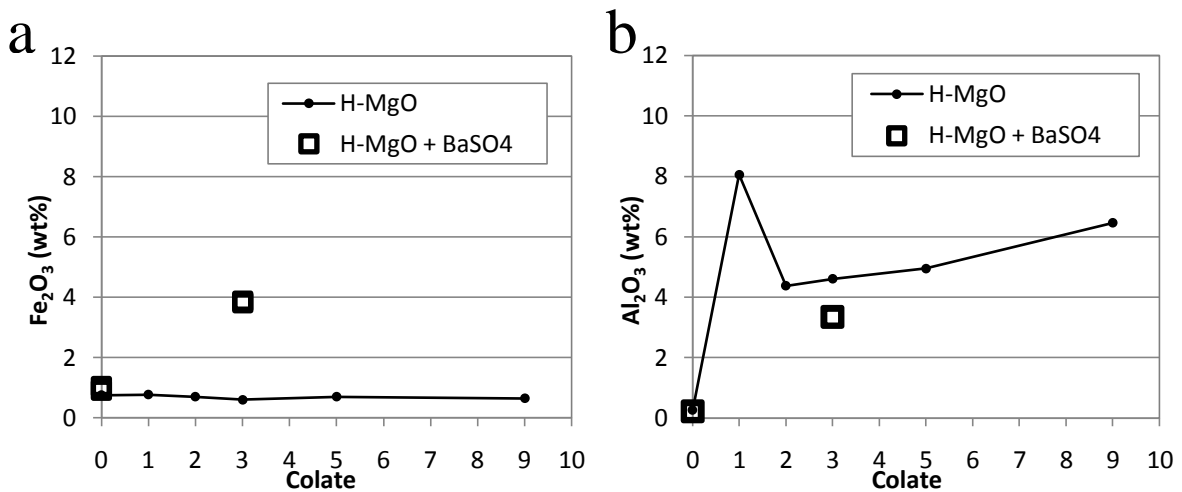


Figura 3.10. Confronto tra la quantità a) di Fe₂O₃ e b) di Al₂O₃ nelle masse H-MgO e H-MgO + BaSO₄

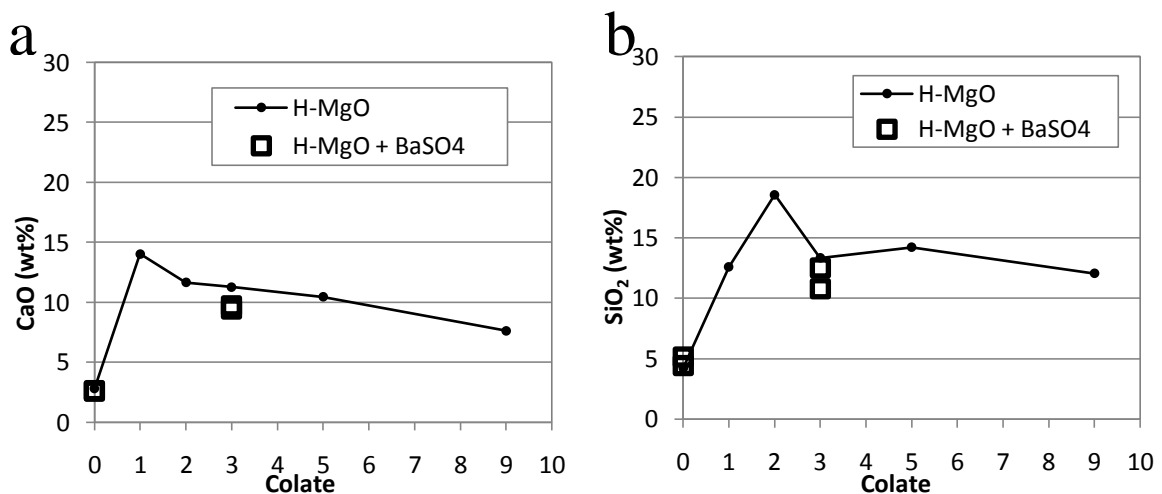


Figura 3.11. Confronto tra la quantità a) di CaO e b) di SiO₂ nelle masse H-MgO e H-MgO + BaSO₄

Dalle analisi chimiche si può quindi concludere che, a meno di campionamenti da zone contaminate dalla scoria, e di deviazioni dei risultati nei provini con molto metallo infiltrato, la composizione della frazione del refrattario composta di ossidi non viene molto modificata dall'introduzione del BaSO₄. È però necessario approfondire il motivo dell'aumento sistematico della quantità di Fe₂O₃ che si registra in corrispondenza dell'introduzione del tracciante.

3.2.2. Effetti sulla struttura

Gli effetti del tracciante sulla struttura sono stati studiati con analisi SEM e OM sul refrattario H-MgO e H-MgO + BaSO₄ dopo essere stati impiegati per 3 colate.

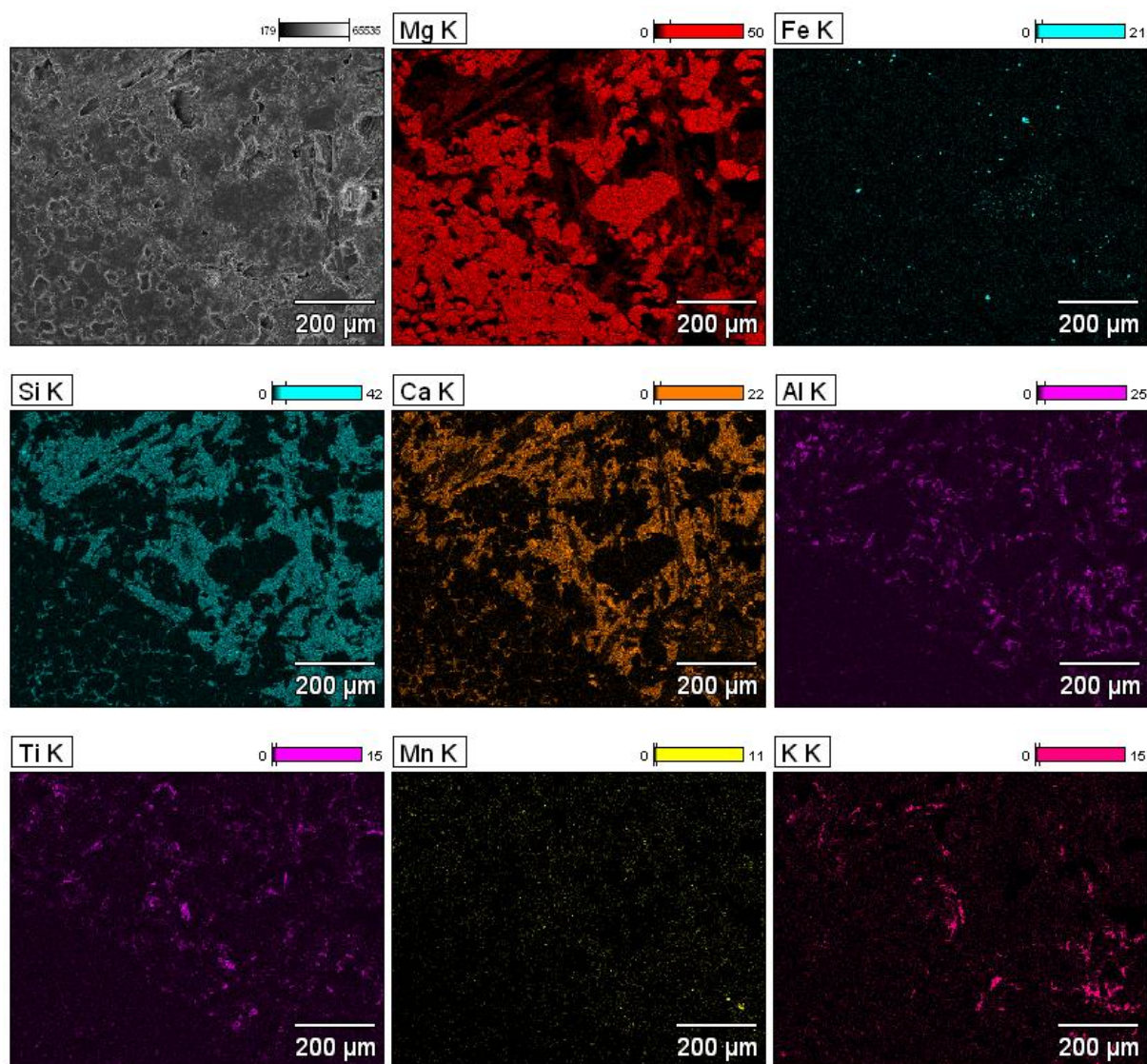


Figura 3.12. Mappa EDS (130x) su una zona del refrattario base H-MgO vicina alla superficie a contatto con l'acciaio

La mappa EDS di Fig. 3.12, svolta su una porzione di soli ossidi del refrattario H-MgO, dimostra che la struttura del refrattario base è quella attesa: grani di MgO circondati da una fase vetro ricca soprattutto di composti ossidati di Si, Ca e Al. In foto, i grani sono le aree di colore uniforme grigio scuro e più levigate (perché il materiale più duro è il più levigabile), mentre si osserva che le zone vetrose tra i grani sono di tonalità più chiara e presentano spesso la morfologia superficiale tipica della frattura fragile (a piani di clivaggio). A questo si potrebbe ovviare con una lucidatura su un panno dedicato.

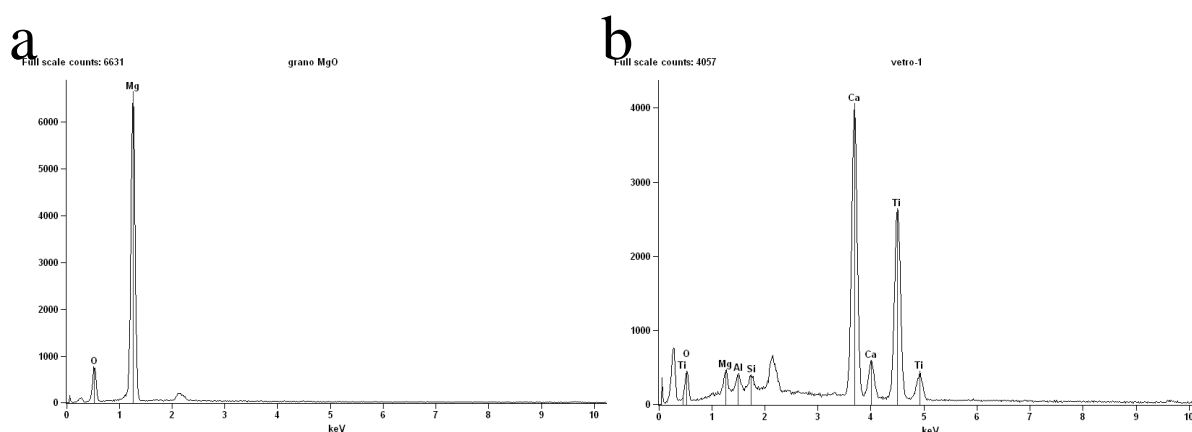


Figura 3.13. Spettri EDS relativi a) ad un grano di MgO e b) ad una zona ricca in Ti nell'area intergranulare

Gli spettri ricavati da misurazioni spot sui grani e sulle zone circostanti confermano le osservazioni fatte sulle mappe: i grani sono costituiti da MgO puro (Fig. 3.13a), mentre la fase vetro risulta composta principalmente da SiO₂ e CaO. Questa fase disperde però anche altri ossidi (Al₂O₃, TiO₂, K₂O) che si concentrano in alcuni punti dell'area intergranulare (Fig. 3.13b, Fig. 3.14a).

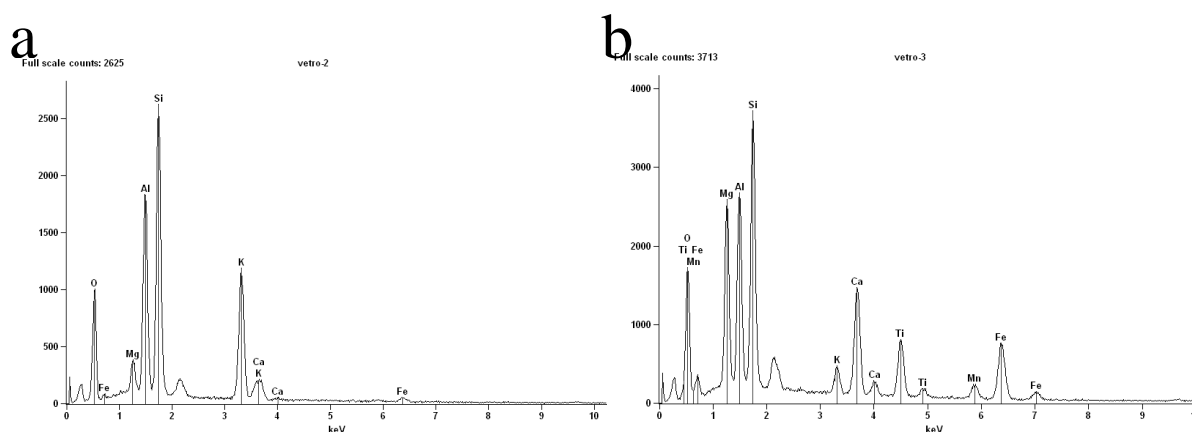


Figura 3.14. Spettri EDS relativi a) ad una zona ricca in K e b) ad una ricca in Mg nell'area intergranulare

Nella fase vetro sono stati individuati anche alcuni domini ricchi in MgO (Fig. 3.14b): essi probabilmente provengono da reazioni di dissoluzione dell'MgO e dalla sua successiva ricombinazione con altri ossidi, come nella reazione di formazione dello spinello $MgO \cdot Al_2O_3$ (§1.4, reazioni 1.6 e 1.8).

In questo quadro, le zone ricche in Fe hanno dimensioni relativamente ridotte e sono anch'esse disperse nell'area intergranulare (Fig. 3.15). Queste particelle non sono ossidate e derivano probabilmente dalla riduzione dell'ossido di ferro a carico del C contenuto nel refrattario in seguito al degrado termico del legante, come nella reazione (3.2)



In effetti è ragionevole ipotizzare che, in esercizio, l'ossido di Fe sia presente sottoforma di FeO (stabile al di sopra dei 560 °C), e che altri ossidi come l'ematite (Fe_2O_3) o la magnetite (Fe_3O_4) siano stati ridotti a FeO con una reazione analoga a (3.2) ⁽³⁾.

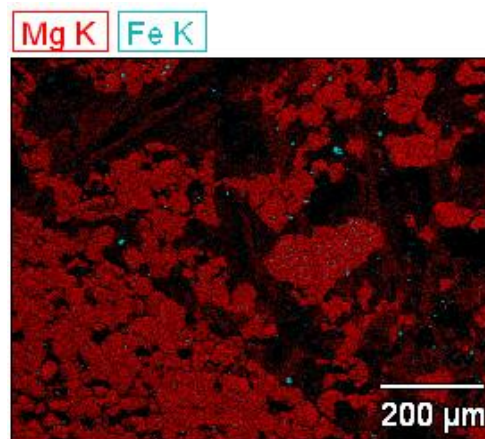


Figura 3.15. Confronto tra la posizione dei grani di MgO e delle aree ricche in Fe

	Interno sinterizzato (wt%)	Esterno sinterizzato (wt%)
O	37.92	37.72
Mg	40.58	39.25
Al	1.55	2.19
Si	9.27	9.96
K	0.37	0.48
Ca	8.79	6.51
Ti	1.05	1.41
Mn	0.47	1.97
Fe	0.00	0.53

Tabella 3.7. Composizioni dello strato sinterizzato interno ed esterno nel refrattario H-MgO

Infine, le analisi EDS effettuate su un'ampia area interna ed esterna (Tab. 3.7) della zona sinterizzata confermano un dato già ottenuto dalle analisi XRF: la composizione media di questo strato è molto uniforme ed è indipendente dalla distanza dalla superficie a contatto con l'acciaio. Questo dimostra che in questa zona vi sono fenomeni di diffusione ma anche reazioni chimiche di ricombinazione tra gli ossidi costituenti la fase vetro.

La struttura del refrattario H-MgO mescolato con tracciante è riportata in Fig. 3.16.

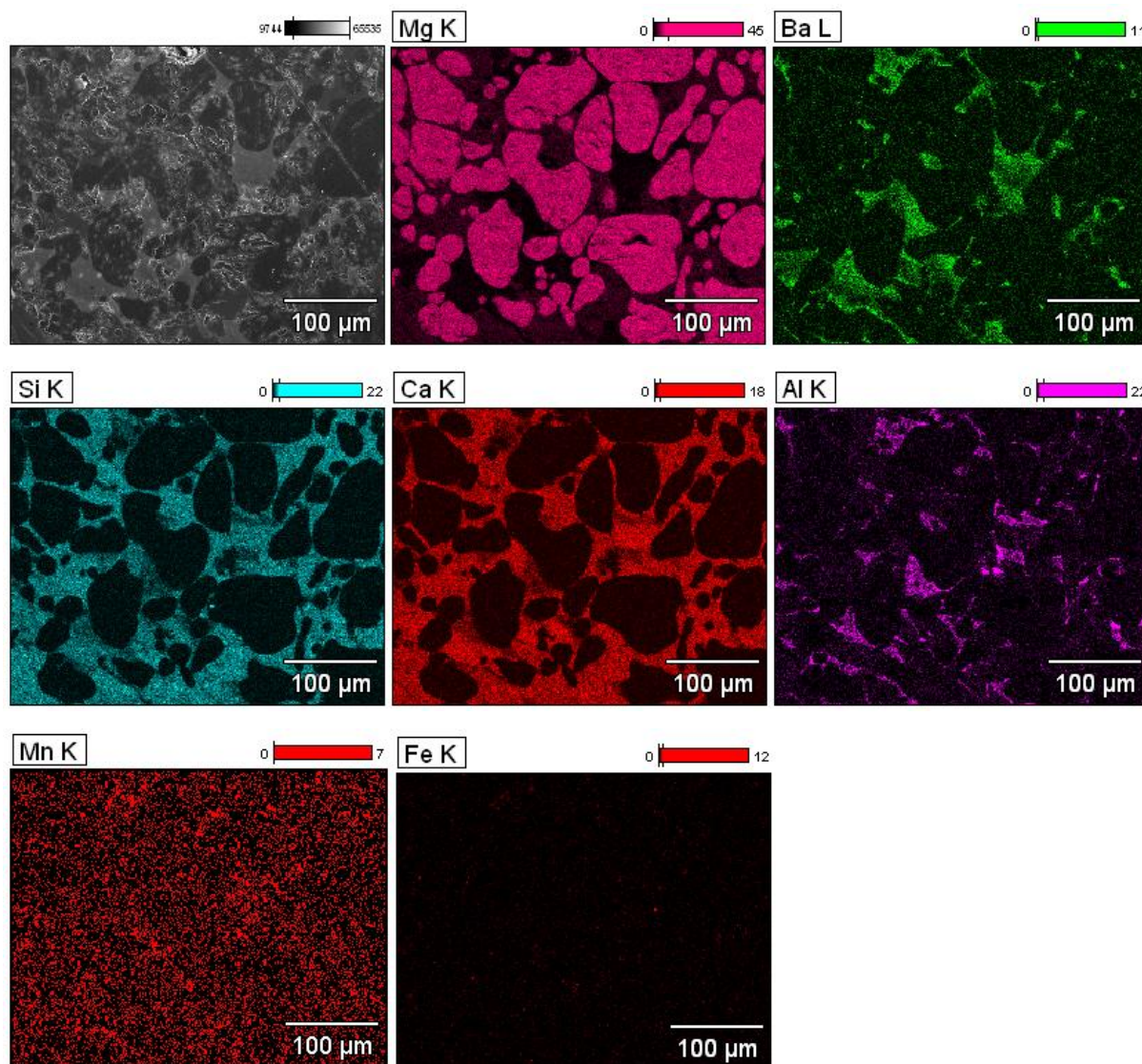


Figura 3.16. Mappa EDS (300x) su una zona del refrattario vicina alla superficie a contatto con l'acciaio

Le zone composte di ossidi del refrattario con BaSO_4 hanno struttura simile a quella del refrattario base: grani di MgO circondati da una fase vetrosa ricca di altri composti ossidati.

Noto che la temperatura di fusione del solfato di bario è $T_m = 1580 \text{ }^\circ\text{C}$ e che la temperatura di

decomposizione è pari a 1600 °C, è molto probabile che nelle condizioni di esercizio esso si decomponga con la reazione (3.3)



e questa ipotesi è confermata dal fatto che non vi sono tracce di zolfo nella mappa EDS eseguita in una zona vicina alla superficie esterna del refrattario. La reazione avviene probabilmente subito dopo il primo contatto con l'acciaio liquido e prosegue più lentamente mentre il fronte di sinterizzazione avanza nel refrattario crudo. La fase vetrosa intergranulare (Fig. 3.17) accoglie quindi il BaO ($T_m = 1920 \text{ °C}$) prodotto dalla decomposizione: come si osserva nella mappa EDS, l'ossido di Ba si distribuisce in maniera piuttosto uniforme nella fase vetro, ma in maniera meno capillare della SiO_2 o del CaO.

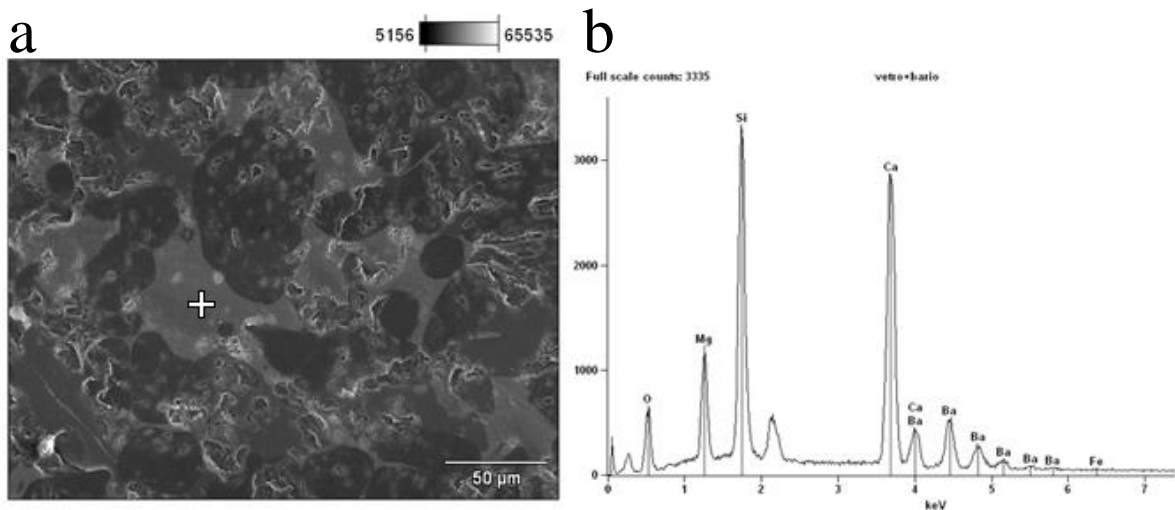


Figura 3.17. a) Immagine SEM (SE) e posizione dello spettro EDS b) di una zona intergranulare

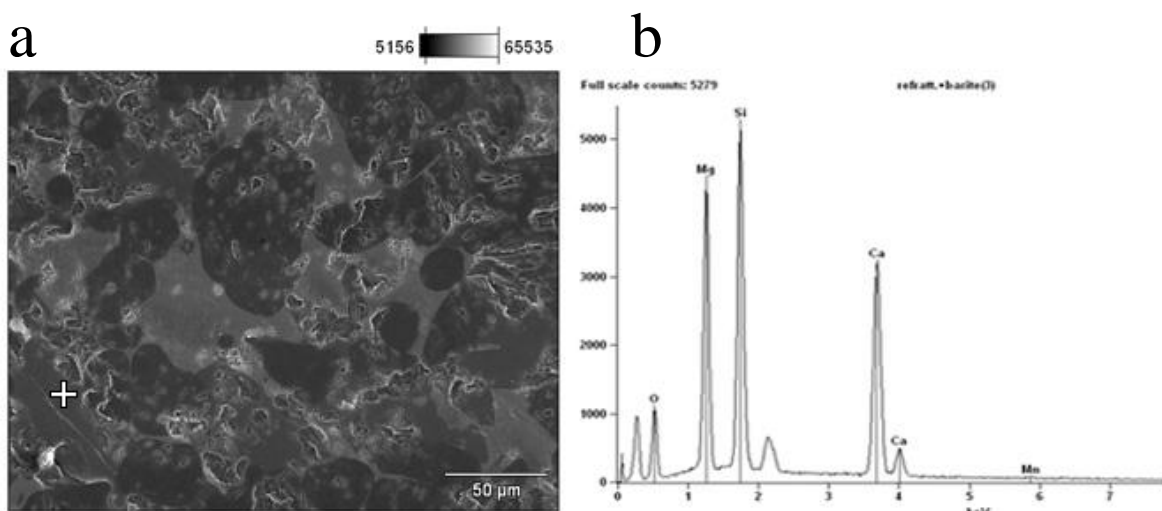


Figura 3.18. a) Immagine SEM (SE) e posizione dello spettro EDS b) di una zona intergranulare senza Ba

Sono state individuate anche alcune zone intergranulari (Fig. 3.18) ricche in SiO₂, CaO e MgO, ma prive di BaO. Queste aree, come quelle individuate nel refrattario base (Fig. 3.14b), derivano probabilmente da reazioni chimiche di formazione di nuove fasi cristalline durante l'esercizio.

L'analisi EDS su ampie aree comprendenti solo ossidi mostra che in questo refrattario ci sono alcune differenze tra la zona vicina alla superficie che tocca l'acciaio e quella più distante. Nella zona più esterna (Tab. 3.8) si osserva una minore quantità di MgO e percentuali più elevate di Al, Si, Ca e Fe; questa differenza non è stata osservata nel dato ricavato dal refrattario base. È quindi possibile che la presenza di una quantità maggiore di ossidi diversi dall'MgO nel refrattario crudo (dovuta all'inserimento del tracciante) abbia parzialmente peggiorato la resistenza chimica del refrattario favorendo la dissoluzione dell'MgO e la diffusione di altri composti nella fase vetrosa.

	Interno sinterizzato (wt%)	Esterno sinterizzato (wt%)
O	35.53	33.67
Mg	56.54	47.83
Al	0.20	0.84
Si	2.60	6.85
Ca	1.96	5.69
Fe	1.55	2.22
Ba	1.62	2.90

Tabella 3.8. Composizioni dello strato sinterizzato interno ed esterno nel refrattario H-MgO + BaSO₄

In una zona distante dalla superficie esterna è stata individuata anche una particella di BaSO₄ non reagito (Fig. 3.19), a riprova del fatto che la reazione di decomposizione del solfato avviene proprio sul fronte di sinterizzazione del refrattario.

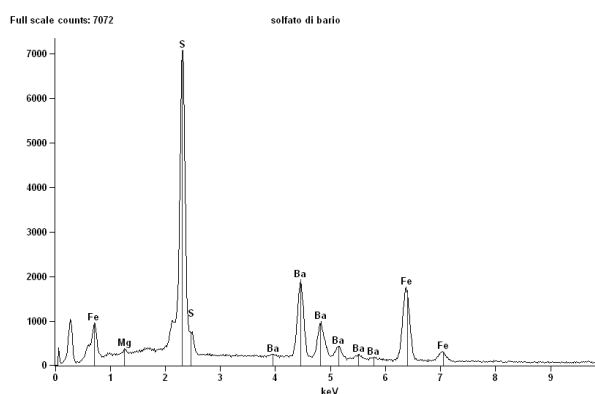


Fig. 3.19. Spettro EDS di una zona di BaSO₄

Tuttavia, la differenza più marcata tra il refrattario base e quello con tracciante è macroscopica e riguarda la quantità di Fe infiltrato nello strato sinterizzato.

Nelle mappe EDS di Fig. 3.12 e Fig. 3.16 si osserva che la quantità di Fe nelle zone composte prevalentemente da ossidi è molto simile e molto bassa. Osservando invece il refrattario con tracciante a bassi ingrandimenti si nota che queste aree di ossidi sono intervallate da vaste zone costituite da acciaio infiltrato che sono completamente assenti nel refrattario base (Fig. 3.20). Tangenzialmente, questa quantità di metallo ha reso i refrattari con tracciante estremamente resistenti al taglio con la mola a smeriglio.

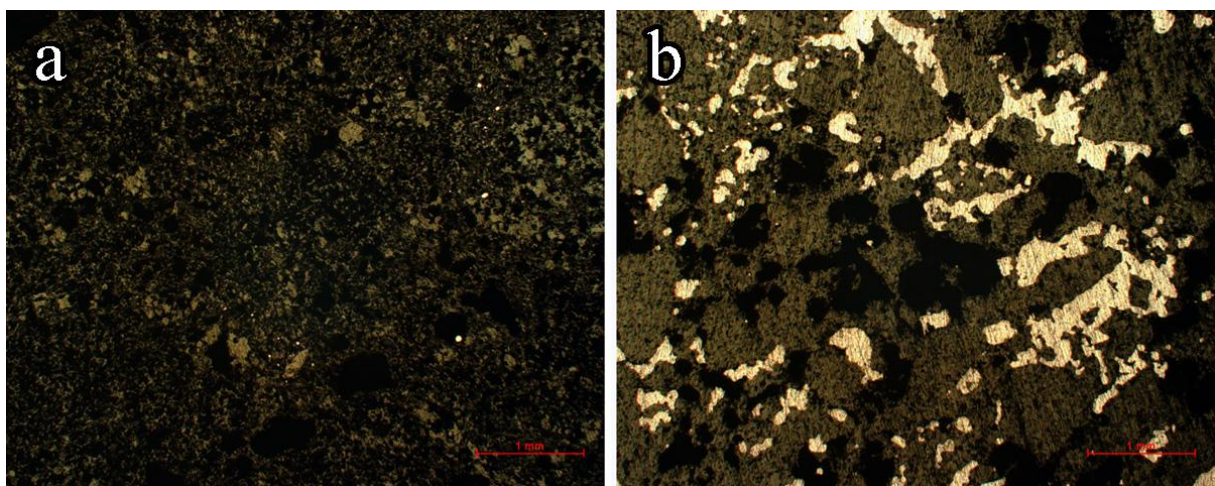


Figura 3.20. Confronto tra a) lo strato esterno del refrattario base e b) con tracciante. OM 25x

Tramite un software per l'analisi d'immagine è possibile stimare la frazione di volume dei campioni costituita da acciaio (Tab. 3.9).

	Interno sinterizzato (vol%)	Esterno sinterizzato (vol%)
H-MgO	0.03	0.1
H-MgO + BaSO₄	13.2	12.6

Tabella 3.9. *Frazione volumetrica di acciaio incluso nel refrattario base e in quello con tracciante*

Si osserva che, sia nelle zone esterne che in quelle più distanti dalla superficie, l'introduzione del tracciante porta ad un aumento di circa due ordini di grandezza della quantità di Fe metallico infiltrato nello strato di ossidi. Una spiegazione a questo dato può essere cercata nella decomposizione del solfato di Ba: la produzione dei gas SO₂ e O₂ genera un'espansione

che forma molte cavità nel refrattario; la successiva uscita dei gas può creare molti canali per l'entrata dell'acciaio fuso nei pori appena formati. In effetti, una differenza così radicale nella quantità di acciaio nell'intonaco non è spiegabile considerando la maggiore diffusione nella fase vetro contenente anche il BaO: visto che le aree costituite da metallo hanno dimensioni paragonabili a quelle delle intere zone costituite da ossidi (studiate nelle mappe) è ragionevole ipotizzare la presenza di un meccanismo che modifica la struttura del refrattario introducendo pori e canali, che invece non si formano nel refrattario base. L'utilizzo del tracciante causa quindi delle modifiche sostanziali nella struttura del refrattario, che spiegano l'aumento della quantità di Fe_2O_3 rilevato dalle analisi XRF e che si riflettono anche sulle sue proprietà di refrattarietà e resistenza meccanica.

3.2.3. Effetti su spessore sinterizzato e resistenza a flessione

Gli spessori rilevati nei refrattari L-MgO + BaSO₄ e H-MgO + BaSO₄ studiati sono riportati rispettivamente in Tab. 3.10 e Tab. 3.11.

N. colate	1	5
L-MgO (mm)	16.83 ± 2.71	25.83 ± 2.14

Tabella 3.10. Spessore dei refrattari L-MgO + BaSO₄ studiati

N. colate	3	3
H-MgO (mm)	32.67 ± 3.82	30.33 ± 3.88

Tabella 3.11. Spessore dei refrattari H-MgO + BaSO₄ studiati

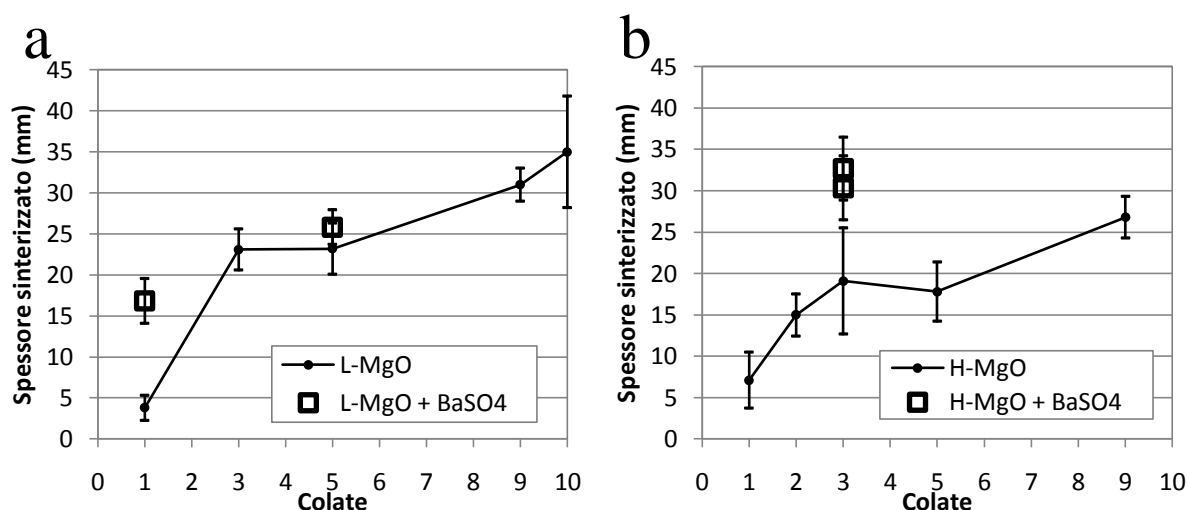


Figura 3.21. Confronto tra lo spessore sinterizzato del refrattario base e di quello con tracciante per le masse a) L-MgO e b) H-MgO

In Fig. 3.2a si osserva che il campione a una colata conferma la sua provenienza da una zona a contatto con la scoria, in corrispondenza della quale si è ottenuto uno spesso strato superficiale infiltrato di ossidi nonostante la bassa vita in esercizio dell'intonaco. Vi è però un disallineamento tra i comportamenti delle due masse unite al tracciante: mentre la massa L-MgO + BaSO₄ sviluppa uno spessore sinterizzato di dimensioni simili a quelle del refrattario base (Fig. 3.21a), l'intonaco H-MgO + BaSO₄ mostra una profondità di sinterizzazione sistematicamente maggiore di quella dell'intonaco normale. Questo dato è confermato dalle prove di resistenza meccanica sugli stessi provini (Tab. 3.12, Tab. 3.13).

N. colate	1	5
L-MgO (MPa)	9.57 ± 1.39	24.30 ± 5.21

Tabella 3.12. Resistenza a flessione dei refrattari L-MgO + BaSO₄ studiati

N. colate	3	3
L-MgO (MPa)	43.03 ± 10.54	25.26 ± 2.93

Tabella 3.13. Resistenza a flessione dei refrattari H-MgO + BaSO₄ studiati

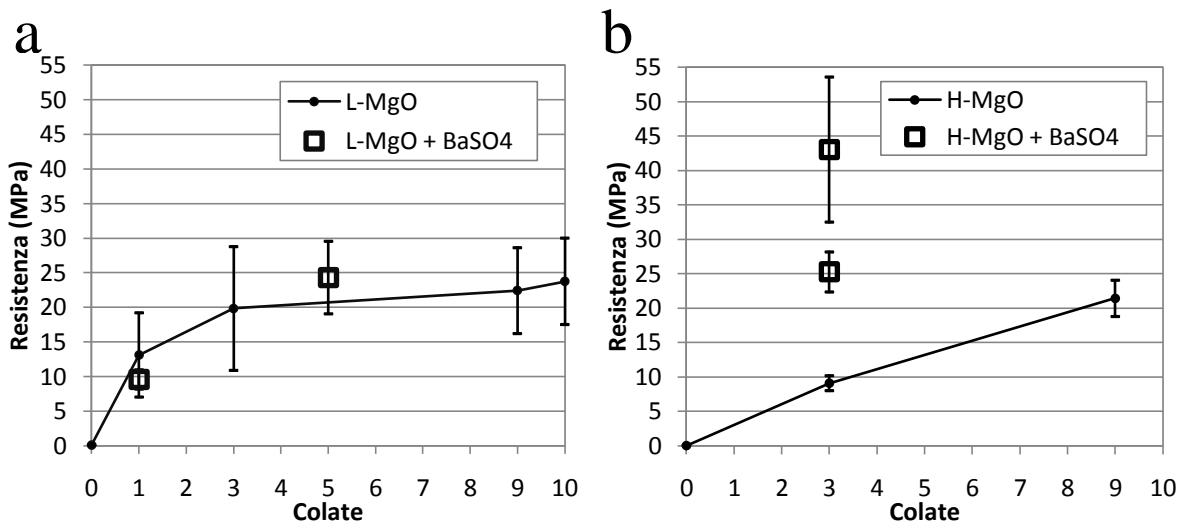


Figura 3.22. Confronto tra la resistenza a flessione del refrattario base e di quello con tracciante per le masse a) L-MgO e b) H-MgO

Anche in questo caso si osserva che, una volta introdotto il tracciante, la massa L-MgO non modifica sostanzialmente la propria resistenza meccanica, mentre il refrattario H-MgO aumenta sensibilmente e sistematicamente il proprio carico di rottura. Il motivo di queste

evidenze sperimentali va cercato nel comportamento a flessione dei refrattari, interpretando le loro tipiche curve di flessione (Fig. 3.23).

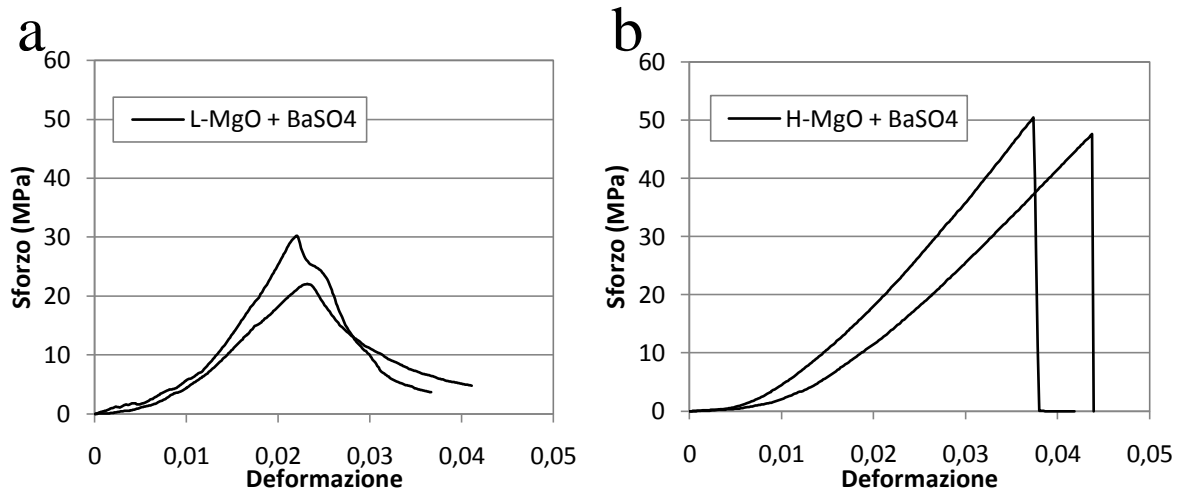


Figura 3.23. Confronto tra le tipiche curve di flessione per le masse a) L-MgO + BaSO₄ (5 colate) e b) H-MgO + BaSO₄ (3 colate)

Il refrattario base ha un comportamento lineare elastico, come evidenziato nel lavoro precedente ⁽⁶⁾. Si osserva che la massa H-MgO + BaSO₄ (Fig. 3.23b), che qui ha esercito per 3 colate, conserva questa proprietà. Invece l'intonaco L-MgO + BaSO₄ (Fig. 3.23a) utilizzato per 5 colate, diventa un materiale a comportamento plastico.

La spiegazione a questo fenomeno può essere cercata nella quantità di acciaio infiltrata in questi refrattari (Fig. 3.24)

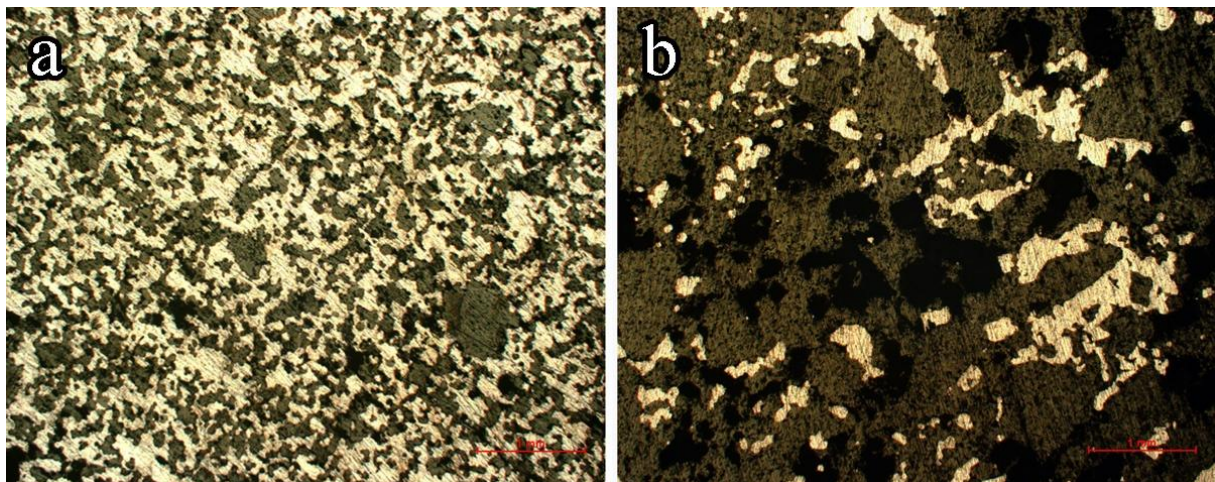


Figura 3.24. Confronto tra le quantità di acciaio penetrato (aree chiare) nelle masse refrattarie a) L-MgO + BaSO₄ (5 colate) e b) H-MgO + BaSO₄ (3 colate).

Si nota facilmente che il refrattario L-MgO (Fig. 3.24a), che ha esercito di più, presenta una massiccia infiltrazione di acciaio (pari a circa il 47.9 vol%), che riesce a costituire una rete interconnessa nei pori dell'intonaco. In questo caso la caratterizzazione meccanica tramite la determinazione del carico massimo di rottura perde di significato, perché il materiale non cede più elasticamente come un ceramico, ma è diventato tenace, ed assorbe una quantità elevata di energia durante il danneggiamento, come sottolineato dalle sue curve di flessione (Fig. 3.23a). Probabilmente la tenacità è innescata sia dall'elevato contenuto di acciaio (che ha comportamento plastico), sia dal riempimento dei pori dell'intonaco, il quale risulta meno indebolito dai difetti al suo interno. Inoltre, il metallo infiltrato aumenta considerevolmente la conducibilità dell'intonaco, che quindi sinterizza di più (Fig. 3.20) e ha una maggiore resistenza meccanica finale.

Si può quindi concludere che il refrattario aumenta sempre in maniera marcata le proprie caratteristiche meccaniche quando viene mescolato al solfato di Ba, a causa del degrado termico di questo composto e la conseguente infiltrazione di acciaio. All'aumentare della quantità di metallo penetrato si osserva una modifica del comportamento meccanico (da elastico a plastico) che rende sempre meno significativa una caratterizzazione delle masse tramite prova di flessione.

Gli studi sulle inclusioni di ossidi nell'acciaio colato con le paniere contenenti il tracciante non hanno identificato quantità misurabili di BaO nella popolazione inclusionale. Analizzando invece la scoria post-esercizio di queste paniere è stata invece osservato una quantità sensibile di questo ossido (1.34 ± 0.08 wt% dopo 3 colate con massa H-MgO + BaSO₄). La difficoltà nel reperire i campioni di scoria non ha permesso di confrontare le masse a diverso tenore di MgO a parità di condizioni operative; tuttavia, vista l'estesa analisi SEM condotte sui campioni di acciaio, è possibile concludere che la maggior parte del tracciante dissolto in esercizio finisce nella scoria di paniera.

Gli ulteriori sviluppi di una caratterizzazione con tracciante potrebbero essere l'adozione di un tracciante più resistente alle temperature di esercizio (per esempio ossido di cerio) e l'analisi estesa della quantità di tracciante nella scoria di paniera.

Capitolo 4

Effetti del refrattario di paniera sulla qualità dell'acciaio

Come visto in §1.4, le inclusioni esogene nell'acciaio sono causate principalmente dall'interazione del metallo fuso con i refrattari con cui esso viene a contatto durante il processo di produzione. In questa sezione si vuole quindi comprendere e isolare l'effetto dell'intonaco di paniera sulla popolazione inclusionale dell'acciaio attraverso l'analisi al microscopio ottico ed elettronico delle inclusioni peggiori.

La massa di usura contribuisce alla qualità del prodotto finito anche in un altro aspetto, cioè la quantità di gas disciolti nel bagno metallico. In effetti, l'intonaco in esercizio può rilasciare i gas trattenuti nella massa stessa (O_2 atmosferico) oppure quelli prodotti dalla decomposizione termica di alcuni suoi componenti (idrossidi, acqua o la sostanza legante impiegata). In questa sezione è stato quindi approfondito l'effetto delle masse L-MgO ed H-MgO sulla quantità di idrogeno H nell'acciaio della paniera, ricordando che entrambe utilizzano un legante zuccherino. Le loro prestazioni sono state confrontate con quelle di una terza massa con composizione chimica molto simile, ma che impiega acido citrico come legante.

4.1. Analisi inclusionale

Lo studio delle inclusioni peggiori nell'acciaio inizia dalla loro osservazione al microscopio ottico. L'acciaio è stato prelevato direttamente dal forno siviera e dalla paniera, quindi la morfologia predominante dei difetti più grandi è quella sferica, caratterizzante inclusioni omogenee (Fig. 4.1a) ma anche polifasiche (Fig. 4.1b). Queste ultime derivano dall'aggregazione tra ossidi differenti per tipo e origini.

Come riscontrato anche in letteratura (¹⁸), sono stati individuati anche altri tipi di inclusioni, caratterizzate da forme irregolari e a base di ZrO_2 (Fig.4.2) oppure formate da blocchi di

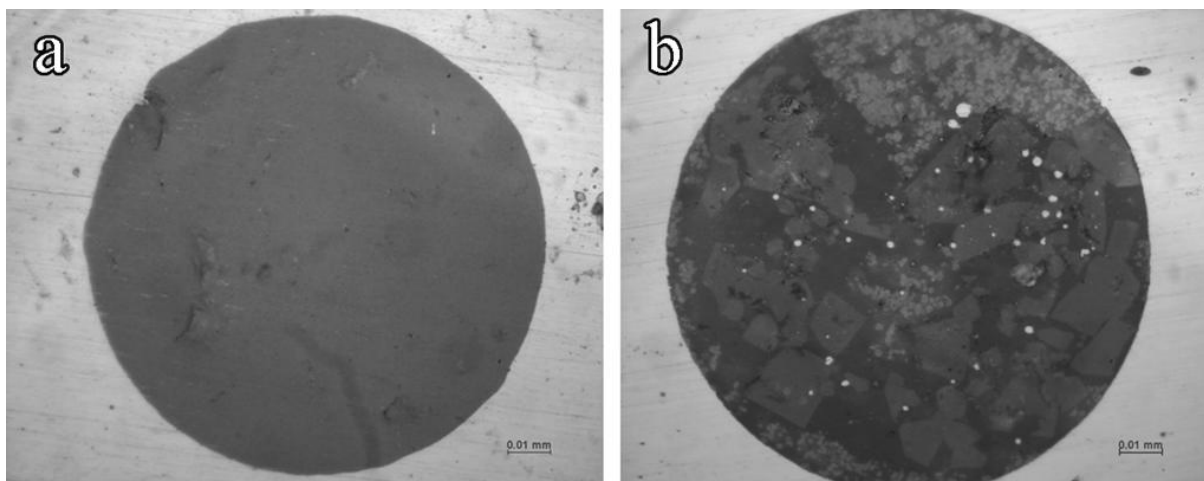


Figura 4.1. *Inclusioni di tipo a) omogeneo e b) polifasico*

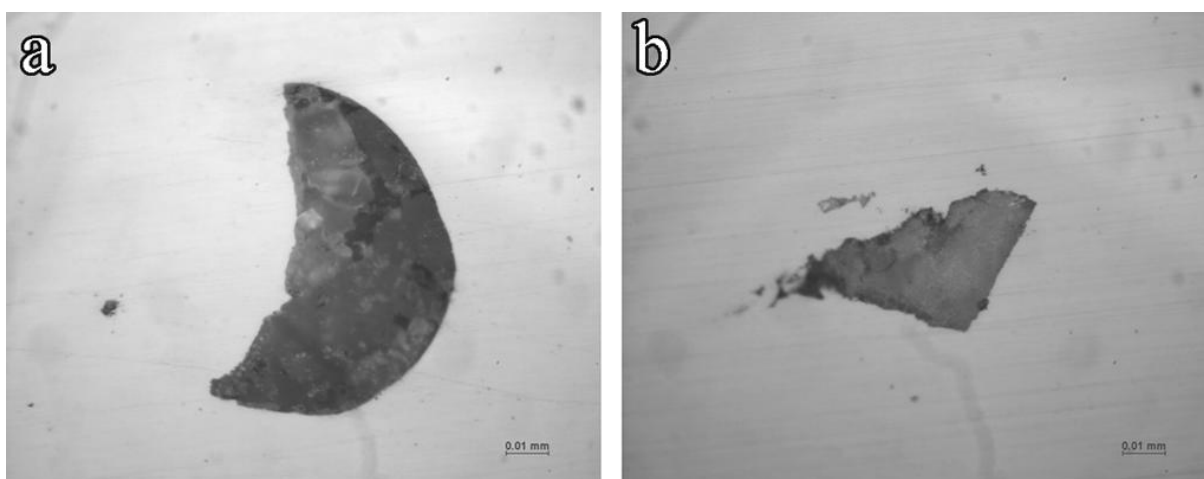


Figura 4.2. *Inclusioni a) a forma irregolare e b) a base di ZrO_2*

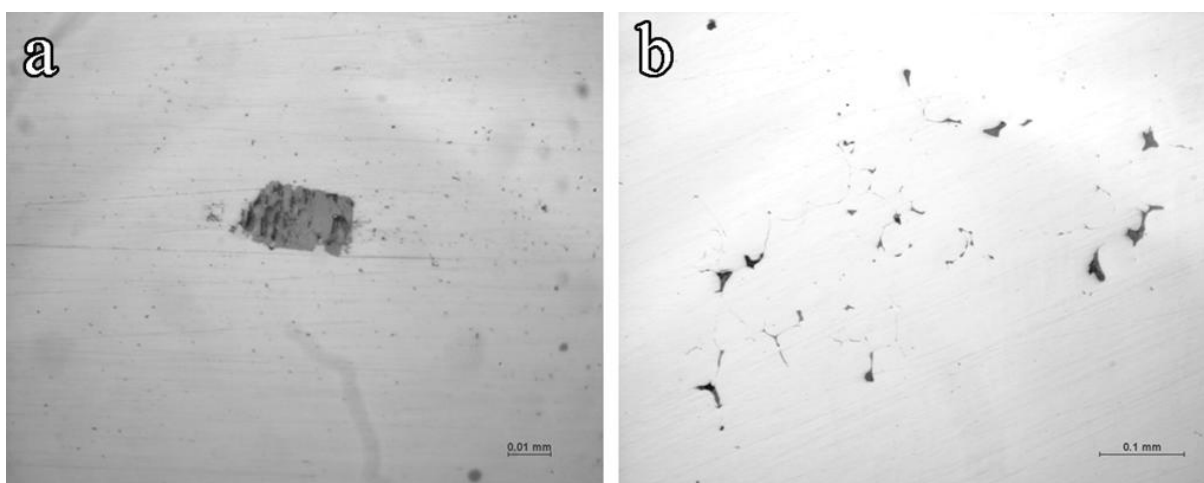


Figura 4.3. *Inclusioni a) a base di Al_2O_3 e b) a base di solfuri*

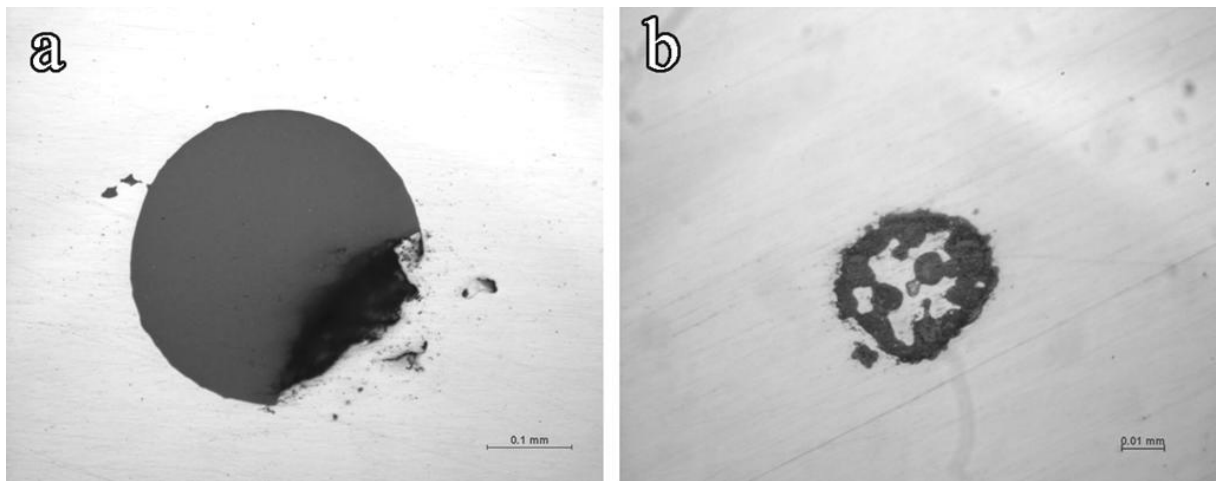


Figura 4.4. Inclusioni a) danneggiate nella lucidatura e b) formate attorno ad una preesistente bolla di gas

allumina o solfuri (Fig. 4.3). Alcune inclusioni poi sono state danneggiate dalla lucidatura, come evidenza la cavità immediatamente adiacente, oppure si sono formate attorno ad una bolla di gas, poi scomparsa durante la solidificazione (Fig. 4.4).

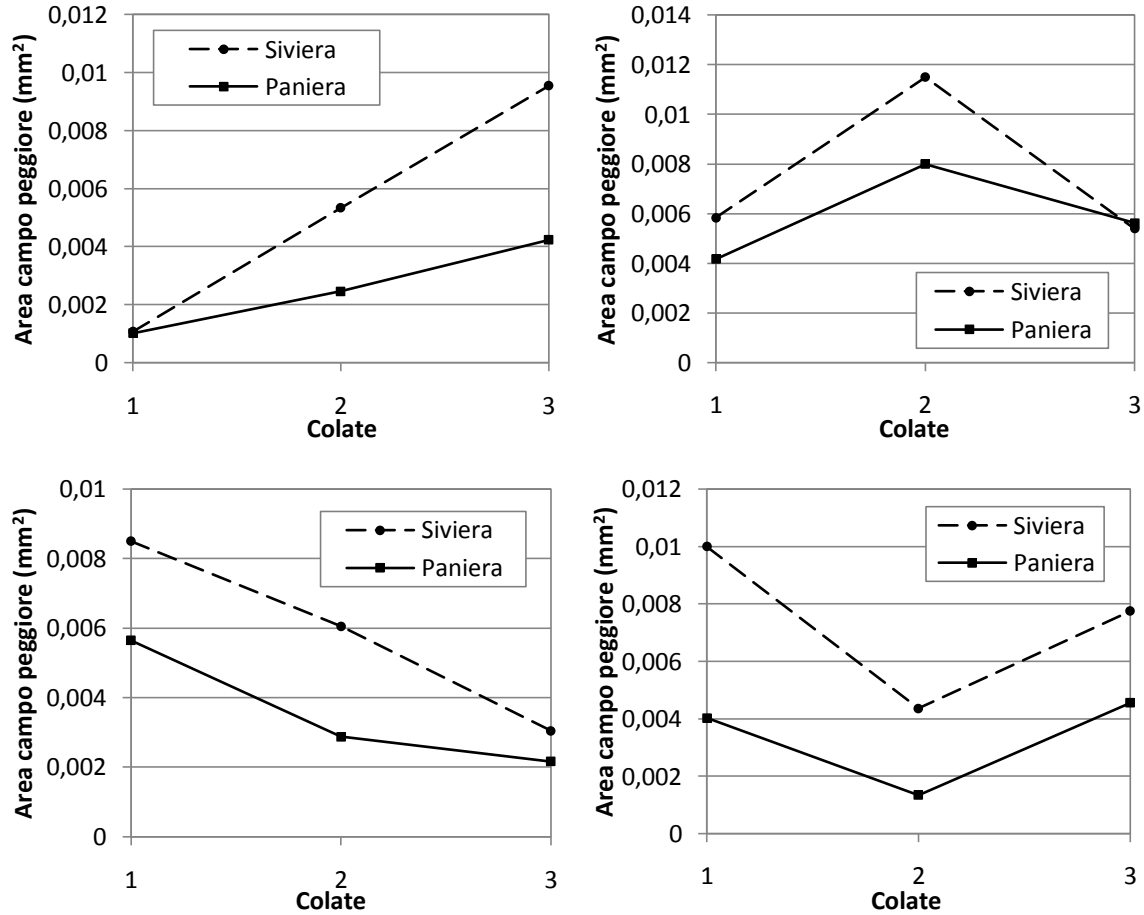


Figura 4.5. Risultati delle misurazioni del campo peggiore nelle quattro sequenze studiate

Per evidenziare eventuali andamenti nelle caratteristiche delle inclusioni, sono state misurate le dimensioni del campo peggiore in siviera e paniera per quattro sequenze di colata (Fig. 4.5), composte da tre colate ciascuna. Si osserva che nel passaggio di ciascuna colata dalla siviera alla paniera le dimensioni del difetto peggiore diminuiscono praticamente sempre. Questo fenomeno è spiegabile considerando il contributo dei moti convettivi in paniera sull'aggregazione e sulla flottazione delle inclusioni contenute nell'acciaio.

Si nota anche che l'andamento delle dimensioni del campo peggiore in siviera (che è casuale perché dipende dalle condizioni operative di ogni colata) viene seguito da quello di paniera. Ciò significa che il tempo di permanenza in paniera permette un miglioramento della qualità dell'acciaio ma non annulla la quantità di inclusioni proveniente dalle lavorazioni precedenti.

Con le analisi al microscopio ottico non è stato possibile individuare il contributo del solo refrattario di paniera a causa della variabilità (fisiologica) delle condizioni operative di ciascuna colata studiata. Sono stati quindi analizzate al SEM le inclusioni peggiori di alcune mezzelune provenienti sempre dalla stessa posizione dei campionatori. La posizione scelta è quella del fondo, per evitare contaminazioni da parte della scoria eventualmente catturata dal campionatore.

Conoscendo le dimensioni e la composizione di ogni inclusionione sferica studiata è stato possibile ricavare la frazione (in wt%) di elementi inclusionali, cioè che costituiscono le inclusioni (equazione 2.10). Questo procedimento è stato inizialmente applicato ai campioni di uno stesso acciaio provenienti dal forno siviera e dalla paniera per comprendere se fosse importante il dato relativo alle condizioni di partenza (nel forno siviera).

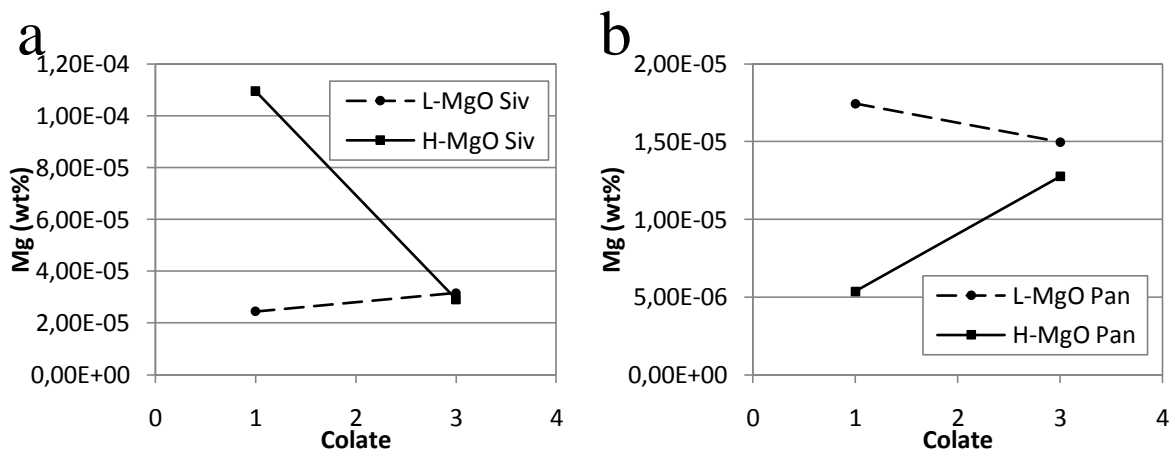


Figura 4.6. *Quantità di Mg inclusionale a) in siviera e b) in paniera*

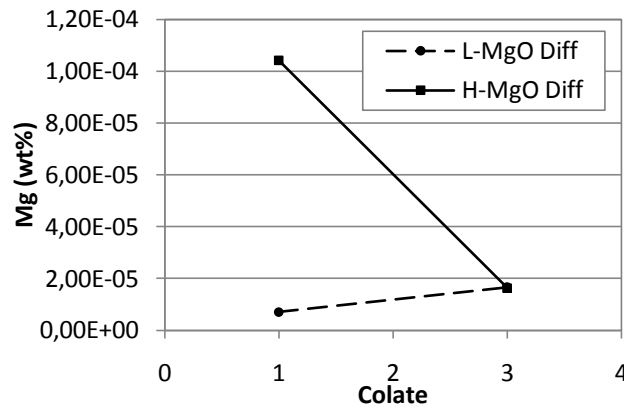


Figura 4.7. Differenza della quantità di Mg inclusionale per le masse studiate

Il dato più importante è quello relativo al Mg, introdotto principalmente dai refrattari durante la produzione dell'acciaio. Si osserva facilmente che la quantità di Mg contenuta in siviera è molto maggiore di quella di paniera, e questo a causa dei fenomeni di flottazione già confermati dalle osservazioni al microscopio ottico. Di conseguenza quando si calcola la loro differenza (Fig. 4.6) non si isola il contributo del refrattario di paniera, ma il potente effetto dei fenomeni di galleggiamento. Quindi il dato più significativo per lo studio delle masse di usura è quello ricavato direttamente dall'analisi dell'acciaio di paniera: i risultati sono riportati in Tab. 4.1.

	L-MgO colata 1 (wt%)	L-MgO colata 3 (wt%)	H-MgO colata 1 (wt%)	H-MgO colata 3 (wt%)
Mg	1.74E-05	1.5E-05	5.36E-06	1.28E-05
Al	2.77E-05	3.97E-05	3.03E-05	4.16E-05
Si	5.20E-05	1.19E-04	2.24E-04	6.77E-05
Ca	3.40E-05	4.54E-05	1.03E-06	2.97E-05
Mn	3.51E-05	1.23E-04	2.85E-04	5.59E-05
K	9.75E-07	0	0	1.40E-06
S	0	2.66E-06	1.21E-06	2.32E-06
Ti	0	0	0	7.34E-07
Zr	1.27E-05	0	1.33E-05	2.38E-06

Tabella 4.1. Risultati delle analisi EDS sulle inclusioni di paniera riportati come quantità di elementi contenute nei campi peggiori (equazione 2.10)

In Fig. 4.6b si osserva dunque che la massa H-MgO rilascia meno Mg all'interno dell'acciaio, e questo conferma la sua maggiore refrattarietà e resistenza chimica notate con le analisi XRF sullo stesso intonaco.

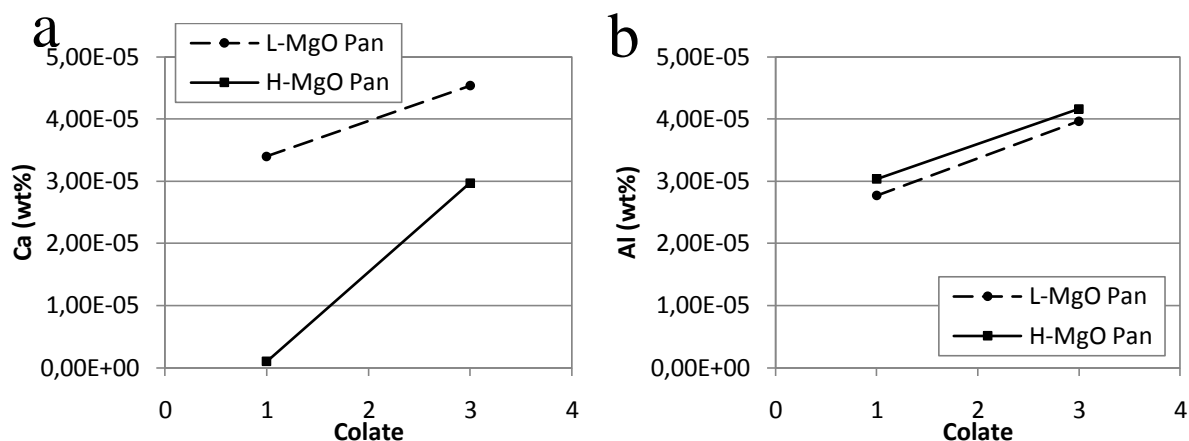


Figura 4.8. *Quantità di a) Ca inclusionale e b) Al inclusionale nell'acciaio che ha interagito con le masse studiate*

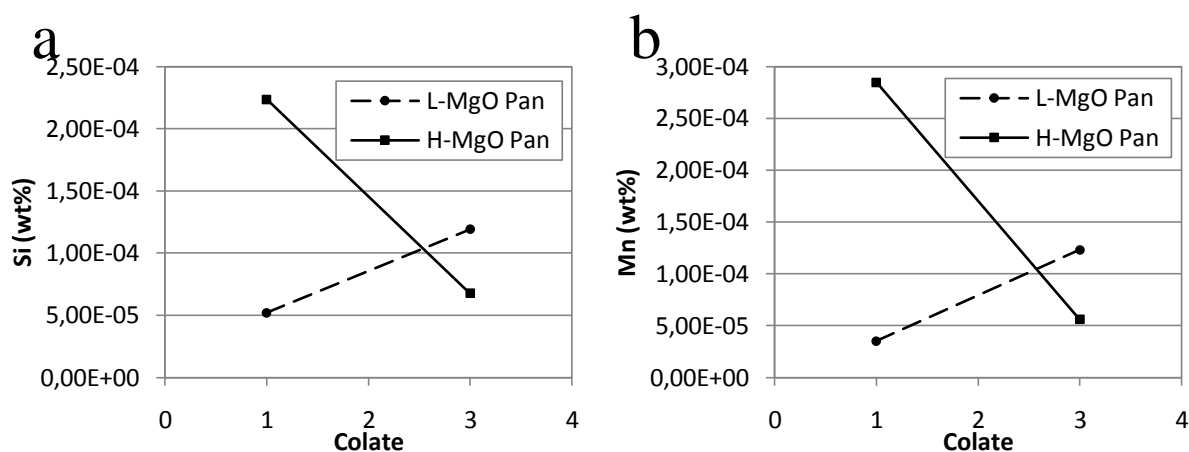


Figura 4.9. *Quantità di a) Si inclusionale e b) Mn inclusionale nell'acciaio che ha interagito con le masse studiate*

La quantità di Ca (Fig. 4.8a) portato dalle inclusioni peggiori è nuovamente più alta per il refrattario L-MgO; invece, per quanto riguarda la frazione di Al (Fig. 4.8b), la situazione osservata con i due refrattari è praticamente uguale. È però doveroso osservare che la quantità di questi elementi dipende anche dalle modalità di degasaggio dell'acciaio ed è meno indicativa dell'effetto del refrattario studiato.

Infine si nota che gli andamenti delle quantità di Si e Mn nelle inclusioni (Fig. 4.9) sono più disordinati ma molto sovrapponibili tra loro; questo suggerisce che l'influenza sul tenore di questi due elementi nelle inclusioni sia molto collegata alla quantità di ferrolega Si-Mn utilizzata nel processo di affinazione. Si può quindi concludere che il dato più rilevante, ovvero la quantità di Mg contenuta nelle inclusioni peggiori di paniera, è collegabile al tipo di

intonaco utilizzato, e la massa più ricca di MgO, a causa della sua resistenza chimica più alta, rilascia meno magnesio all'interno dell'acciaio, contribuendo positivamente alla qualità del prodotto finito.

È interessante notare che circa il 20% delle inclusioni analizzate contengono una frazione di zirconio ben misurabile. In particolare, si osserva che questa quantità aumenta quasi sempre (Tab. 4.2) nel passaggio da siviera a paniera.

	Siviera (wt%)	Paniera (wt%)
L-MgO colata 1	3.42E-06	1.27E-05
L-MgO colata 3	1.90E-05	0
H-MgO colata 1	5.48E-06	1.33E-05
H-MgO colata 3	0	2.38E-06

Tabella 4.2. *Quantità di Zr contenuto nelle inclusioni delle colate studiate*

Questo dato può essere spiegato dall'erosione dello scaricatore di siviera, che contiene una frazione di ossido di zirconio.

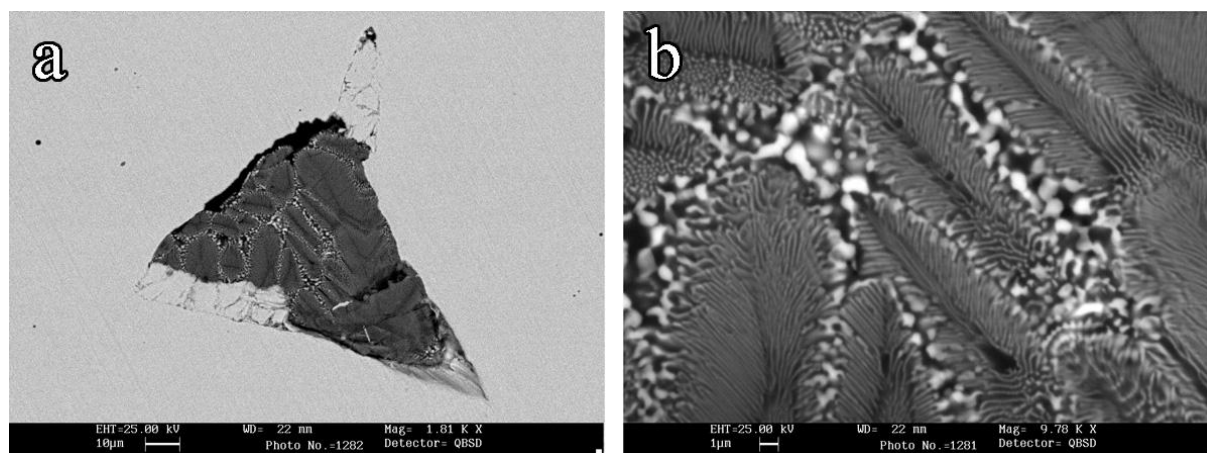


Figura 4.10. *Inclusione di paniera contenente Zr a) a 1810x e b) a 9780x (BSE)*

Le inclusioni più ricche di questo elemento (Fig. 4.10) sono poligonali e composte quasi esclusivamente di Zr e Al, che si susseguono in una struttura molto fine di ossidi alternati. Si conferma quindi il contributo degli scaricatori, utilizzati in più punti del processo di colata continua, sulla qualità finale dell'acciaio, in quanto la velocità del flusso di metallo liquido al loro interno è sostenuta e, come visto in §1.4, tendono a reagire con gli ossidi trasportati dal fuso.

4.2. Quantità di idrogeno disciolto in paniera

L'effetto della massa refrattaria di paniera sul quantitativo di idrogeno H disciolto nell'acciaio liquido è stato analizzato con misure Hydris. Durante una sequenza di colata la quantità assoluta di H in paniera ha il tipico andamento riportato in Fig. 4.11: si osserva un picco iniziale seguito da una progressiva stabilizzazione a valori più bassi.

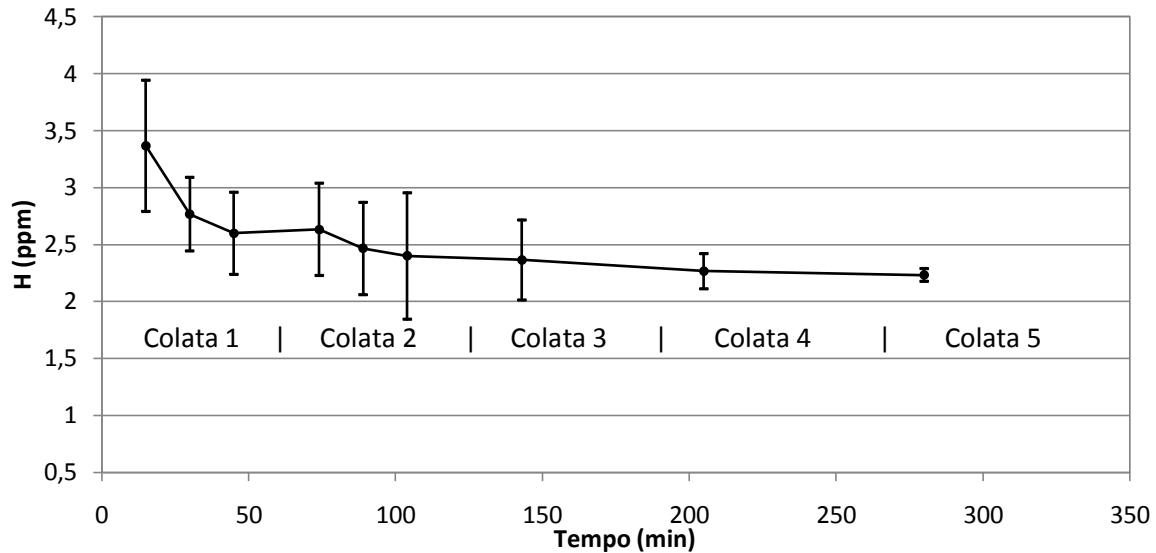


Figura 4.11. Andamento tipico della quantità assoluta di H in paniera

Disponendo però del dato relativo alla quantità di H nell'acciaio di siviera prima dell'invio alla giostra della colata continua è possibile calcolare il pickup di idrogeno in paniera, isolando l'effetto di quest'ultima sul quantitativo di questo gas nel prodotto finale.

In generale, si è osservato ⁽⁶⁾ che il pickup di H scende nel tempo perché si esaurisce la fonte principale di questo elemento, che è il legante del refrattario di paniera. Inoltre, l'aumento dello spessore sinterizzato all'interfaccia tra massa e metallo liquido impedisce la migrazione di questo elemento verso il fuso, contribuendo alla diminuzione dell'H rilevato.

Tempo (min)	8	40	85	105
H pickup L-MgO (ppm)	1.8	1.5	1.4	1.2

Tabella 4.3. Andamento del pickup di idrogeno per la massa L-MgO

Tempo (min)	15	25	53	71	81	111
H pickup H-MgO (ppm)	2.2	2.0	1.6	1.7	1.6	1.3

Tabella 4.4. Andamento del pickup di idrogeno per la massa H-MgO

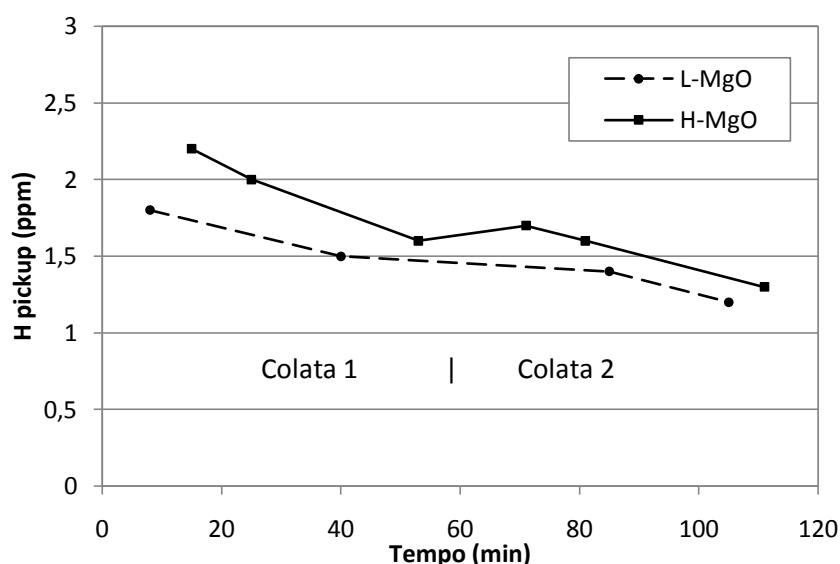


Figura 4.12. Pickup di H in paniera misurato durante l'utilizzo delle masse L-MgO e H-MgO

Confrontando quindi il pickup generato dalle due masse refrattarie L-MgO e H-MgO (Fig. 4.12) si nota che il loro comportamento è molto simile se si considera la dispersione tipica di queste misure. Il fatto che l'intonaco L-MgO rilasci un quantitativo leggermente inferiore di H potrebbe essere spiegato dalla maggiore sinterizzazione raggiunta in esercizio da questa massa (cfr. §3.1.2), che garantisce una barriera più efficace alla migrazione dell'idrogeno proveniente dal refrattario stesso. Tuttavia, considerando che il legante utilizzato all'interno delle due masse è dello stesso tipo (zuccherino), non ci si aspetta una grossa differenza tra i due intonaci, ed effettivamente essi hanno prestazioni molto vicine.

4.2.1. Massa refrattaria con legante alternativo

Per cercare prestazioni più elevate in termini di H rilasciato nel fuso è stato quindi testato un intonaco di paniera alternativo.

	(wt%)
MgO	93.8
Al₂O₃	0.2
CaO	2.7
SiO₂	2.7
Fe₂O₃	0.6

Tabella 4.4. Composizione del refrattario con legante alternativo

La sua composizione chimica della massa è molto simile a quella del refrattario H-MgO, però

utilizza acido citrico ($C_6H_8O_7$) come sostanza legante. La messa in opera di questo intonaco prevede il mescolamento con una frazione di acqua relativamente ridotta ($H_2O < 1.5 \text{ wt\%}$). L'omogeneizzazione è ottenuta tramite un apposito miscelatore (Fig. 4.13a). Successivamente si versa la massa tra il refrattario permanente ed una dima a pareti vibranti (Fig. 4.13b) che impacca il refrattario durante il processo di presa.

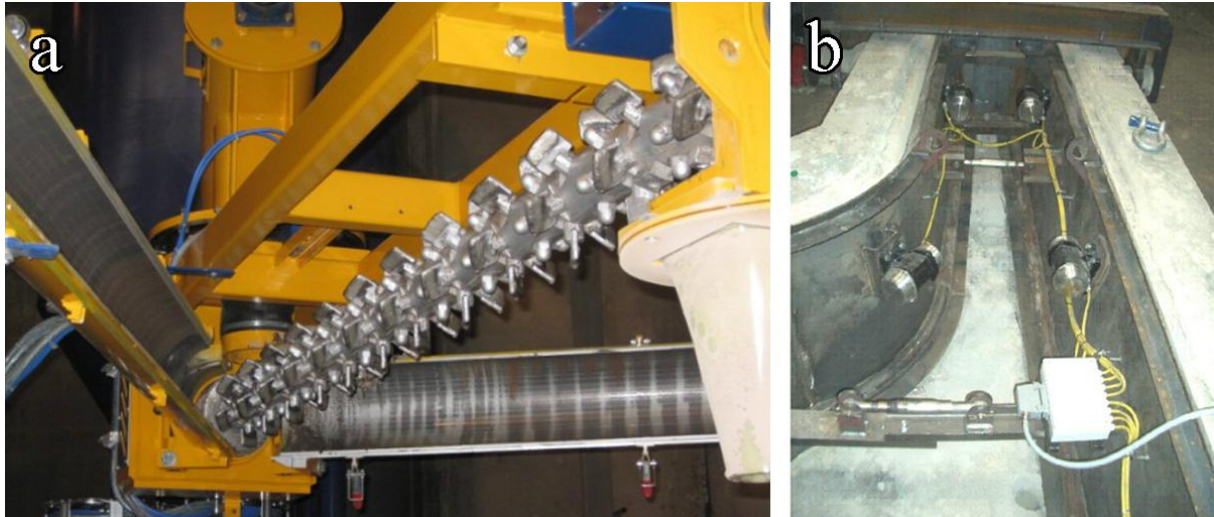


Figura 4.13. a) *Miscelatore per la messa in opera della massa alternativa e b) impaccamento con una dima a pareti vibranti*

Il principale vantaggio offerto da questa massa è la possibilità di far presa a freddo senza la necessità del trattamento a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ necessario per le masse con legante zuccherino. L'acqua introdotta si combina con l'acido citrico formando un sale organico seguendo una reazione esotermica. Il sale ottenuto lega quindi le particelle di polvere favorendo l'impaccamento e la resistenza meccanica pre-esercizio ⁽¹⁹⁾. Superato il tempo necessario per l'essiccazione, (almeno 30 minuti) l'intonaco è pronto per l'utilizzo. L'impiego di questa massa porta ad un risparmio in termini di energia e di tempo di preparazione, visto che non serve il trattamento termico di sinterizzazione a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ necessario per gli intonaci con legante zuccherino.

È però possibile che una certa quantità di acqua rimanga nel refrattario, soprattutto nei punti dove lo strato impaccato è più spesso. Questo fatto, unito al degrado termico dell'acido citrico ($C_6H_8O_7$ decompone a $175 \text{ }^\circ\text{C}$), costituisce un rischio per la quantità di H rilasciato in esercizio.

I risultati ottenuti dalle prove Hydris sono riassunti in Tab. 4.5, Tab. 4.6, Tab. 4.7.

Tempo (min)	15	30	45	70	105	120	135	160
H pickup (ppm)	2.7	2.1	1.8	1.5	1.2	1.1	1.0	1.1

Tabella 4.5. Andamento della quantità di H disciolto in paniera durante l'utilizzo della massa alternativa ($H_2O = 1.19 \text{ wt\%}$)

Tempo (min)	20	40	60	95	115	135
H pickup (ppm)	1.8	1.2	1.1	1.1	1.0	1.1

Tabella 4.6. Andamento della quantità di H disciolto in paniera durante l'utilizzo della massa alternativa ($H_2O = 0.95 \text{ wt\%}$)

Tempo (min)	15	30	45	69	84	99
H pickup (ppm)	2.0	1.2	1.2	1.0	1.0	0.9

Tabella 4.7. Andamento della quantità di H disciolto in paniera durante l'utilizzo della massa alternativa ($H_2O = 0.75 \text{ wt\%}$)

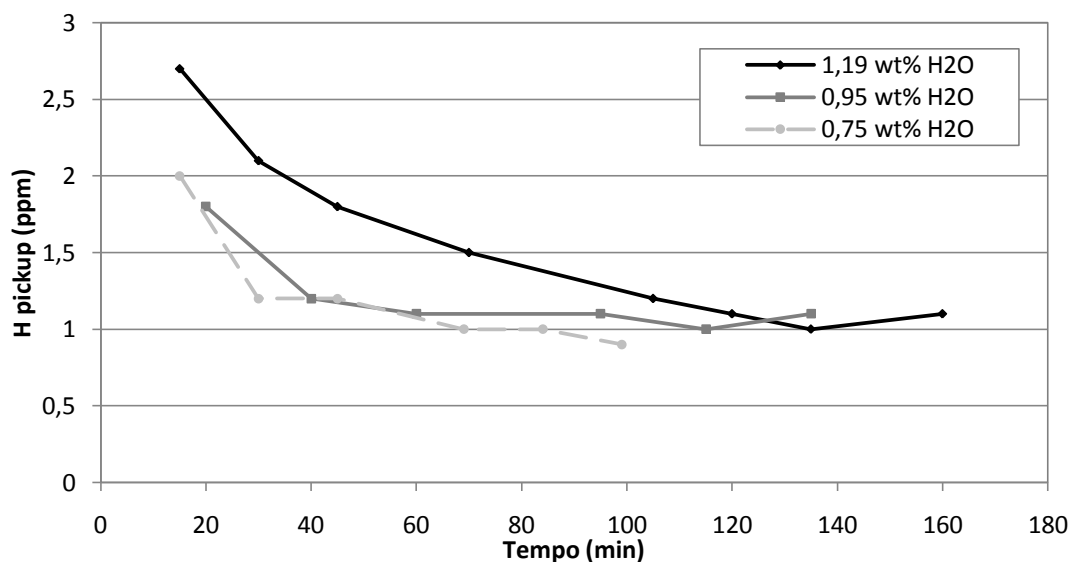


Figura 4.14. Andamento della quantità di H in paniera al variare della percentuale di acqua mescolata al refrattario alternativo

Le quantità di acqua ritenute nei refrattari sono state misurate con prove di essiccazione in stufa a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ su porzioni di intonaco pre-esercizio.

In Fig. 4.14 si osserva dunque che la quantità di H aggiunto dalla paniera ha un picco iniziale seguito da una stabilizzazione a circa 1 ppm. Si nota inoltre che la frazione di acqua utilizzata per la reazione di presa influisce con regolarità sul quantitativo di H disciolto; questo significa

che non tutta l'acqua mescolata viene eliminata nell'atmosfera durante l'essiccazione a temperatura ambiente.

Osservando le figure Fig. 4.12 e Fig. 4.14 è facile notare che il profilo di rilascio del refrattario alternativo è diverso da quello delle masse L-MgO e H-MgO. Questi intonaci causano un pickup piuttosto costante nel tempo, causato probabilmente dal graduale degrado termico dello zucchero. Invece la massa con acido citrico libera una quantità elevata di H nei primi 30~40 minuti, ma poi stabilizza il suo rilascio attorno a 1 ppm. Questo suggerisce che sia proprio la decomposizione improvvisa dell'acqua mescolata ad influire sulla prestazione di quest'ultima massa nelle prime fasi della colata.

Per migliorare la prestazione del refrattario con legante acido citrico si potrebbero dunque impiegare frazioni di acqua inferiori all'1.2 wt%. Si è osservato che questo accorgimento ha diminuito il quantitativo di H rilasciato, ma al di sotto dello 0.7 wt% si sono verificati crolli del refrattario dopo il preriscaldamento precedente la colata. Prove qualitative di sfaldabilità ad alta temperatura, effettuate in un forno a muffola a 800 °C, hanno effettivamente evidenziato che durante il riscaldamento la resistenza meccanica di questa massa scende sensibilmente a causa della decomposizione termica del sale organico legante. Quello che si ottiene dal riscaldamento è una massa quasi farinosa che affida tutta la sua resistenza meccanica all'impaccamento della polvere raggiunto nella sua preparazione. In effetti, i tempi e la temperatura di preriscaldamento della paniera non permettono una sinterizzazione sensibile della massa, come invece avviene nel trattamento termico delle masse L-MgO e H-MgO, concepito appositamente per sinterizzare uno strato esterno di refrattario. In quest'ottica, l'utilizzo di una quantità di H₂O (attivatore) troppo bassa nella massa con acido citrico causa probabilmente un'insufficiente attivazione del legante, e quindi una resistenza meccanica pre-esercizio troppo bassa.

Un'altra tecnica utilizzabile per migliorare le prestazioni della massa con acido citrico potrebbe essere un'essiccazione a bassa temperatura (110 °C) per estrarre più acqua senza bruciare il sale organico legante. Questo accorgimento, teoricamente applicabile, complicherebbe la gestione del ciclo di fabbricazione delle paniere, visto che introdurrebbe un ulteriore passaggio intermedio di riscaldamento.

Si può quindi concludere che l'intonaco con legante acido citrico permette di risparmiare in termini energia necessaria e di tempo di preparazione, e dopo una stabilizzazione iniziale genera un pickup di H inferiore alle masse precedentemente analizzate. Tuttavia l'elevato

rilascio di H nella prima parte della sequenza di colata e le sue basse caratteristiche meccaniche pre-esercizio non giustificano il costo aggiuntivo rispetto alle masse tradizionali.

4.2.2. Polvere di copertura della paniera

Durante le lavorazioni sull'acciaio liquido è sempre necessario isolare il fuso dall'atmosfera. Infatti il bagno è molto reattivo e dissolve una quantità di gas molto maggiore del solido. È noto che in siviera si introduce una scoria sintetica a base di CaO per proteggere l'acciaio fuso dall'ossidazione; l'analoga schermatura in paniera è fornita da una polvere di copertura basica a base di MgO (Tab. 4.8). La sua composizione abbassa le differenze di concentrazione di MgO (e per estensione, le differenze di indice di basicità) tra scoria e refrattario di paniera, sfavorendo la dissoluzione dello strato di usura⁽⁸⁾. Nello strato di copertura si unisce anche una polvere con funzione di isolamento termico del fuso, per evitare raffreddamenti troppo elevati in paniera.

	wt%
MgO	95.63
Al₂O₃	0.23
CaO	1.31
SiO₂	1.22
Fe₂O₃	0.57
Altri	1.04

Tabella 4.8. *Composizione della polvere basica di copertura della paniera*

Sono state svolte delle prove di essiccazione della polvere basica per verificare la quantità di acqua assorbita e la sua capacità di idratarsi in atmosfera. La polvere viene fornita in sacchetti cilindrici sigillati gettabili direttamente in paniera.

Il quantitativo di H₂O rilevato nella polvere del sacchetto è pari allo 0.49 wt%. In seguito all'esposizione all'atmosfera, la stessa polvere si reidrata come mostrato in Fig. 4.15.

Si osserva che la polvere esposta all'aria assorbe l'umidità atmosferica ed aumenta il suo quantitativo di H₂O con andamento regolare e logaritmico nelle prime 72 ore di esposizione. La velocità di assorbimento dipende dalla superficie esposta e dall'atmosfera, ma presenta sempre un andamento logaritmico. Naturalmente ci si aspetta una stabilizzazione su un valore costante per tempi di assorbimento più lunghi.

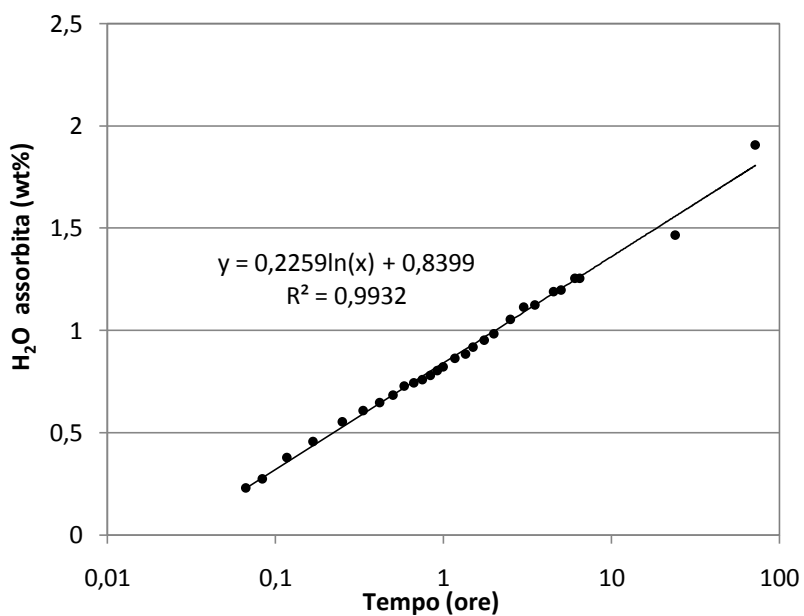


Figura 4.15. *Profilo di reidratazione in atmosfera della polvere basica di copertura della paniera*

Si può concludere che è importante stoccare i sacchetti di polvere di copertura in un luogo asciutto e mantenerli sigillati fino al momento dell'esercizio, perché questa polvere assorbe facilmente l'umidità dell'aria e può raggiungere facilmente frazioni di H₂O vicine a quelle della massa con legante ad acido citrico (~1 wt%).

Conclusioni

In questo lavoro sono state studiate le caratteristiche di due masse refrattarie a secco utilizzate per il rivestimento esterno della paniera di colata continua. I refrattari analizzati si distinguono per la quantità di ossido di magnesio al loro interno.

Le analisi XRF svolte sullo strato sinterizzato dei refrattari post-utilizzo hanno dimostrato che la massa più ricca di MgO ha una resistenza chimica più elevata. In effetti, essa ha dissolto meno MgO durante l'interazione con la scoria e l'acciaio fuso e ha presentato una minore quantità di ossidi estranei al suo interno. Inoltre questo refrattario ha esibito un quantitativo più basso di Fe_2O_3 rispetto al concorrente, e questo implica un minore rilascio di O nel bagno fuso. I dati dello spessore sinterizzato e della resistenza meccanica hanno confermato che la massa ad elevato tenore di MgO si è sinterizzata di meno ed ha mantenuto una refrattarietà più elevata in esercizio.

Successivamente è stata studiata la possibilità di utilizzare un tracciante (BaSO_4) per caratterizzare gli intonaci refrattari. Con analisi XRF e EDS si è scoperto che l'introduzione del solfato di Ba ha causato una pesante infiltrazione di acciaio nella struttura delle masse, implicando modifiche nella loro composizione chimica e della loro resistenza a flessione. Dal punto di vista chimico, questo fenomeno ha implicato un aumento della quantità di Fe e Fe_2O_3 , mentre il comportamento meccanico è passato da elastico a plastico all'aumentare del quantitativo di Fe infiltrato. Si è avanzata l'ipotesi che la decomposizione termica della barite (a $T \simeq 1600$ °C) abbia generato un volume di gas elevato, e che la conseguente espansione abbia formato molte cavità nel refrattario, prontamente riempite dal metallo fuso. Questa ipotesi è stata corroborata dalle analisi SEM svolte sui refrattari, che non hanno trovato tracce di zolfo (componente della barite) nello strato sinterizzato. Con il microscopio elettronico è stato anche possibile studiare la struttura dei refrattari, costituita da grani di MgO circondati da una fase vetro ricca di altri ossidi (SiO_2 , CaO, Al_2O_3 e, quando inserito il tracciante, BaO). Alla luce di questi risultati si è concluso che gli studi con tracciante vanno eseguiti con un composto più resistente alle temperature di esercizio per permettere la caratterizzazione della

resistenza chimica dei refrattari senza modificarne eccessivamente le caratteristiche chimiche e meccaniche.

L'effetto del refrattario di paniera sulla qualità dell'acciaio è stato analizzato attraverso le analisi delle inclusioni peggiori nell'acciaio di paniera svolte al microscopio ottico ed elettronico. Si è osservato che la massa refrattaria ad alto contenuto di MgO ha liberato meno magnesio all'interno del metallo fuso e quindi collabora positivamente alla qualità finale dell'acciaio.

Successivamente è stato approfondito l'effetto dello strato di usura della paniera sulla quantità di idrogeno nel metallo fuso, misurata con la sonda Hydris. Le masse a diverso tenore di MgO hanno evidenziato un rilascio di H molto simile, e questo è stato spiegato considerando il fatto che entrambe utilizzano un legante zuccherino. È stata quindi testata la prestazione di una terza massa, con legante acido citrico attivato con H₂O. Il profilo di rilascio dell'idrogeno relativo a questo refrattario ha evidenziato un contributo importante della quantità di acqua utilizzata nell'impasto, che quindi non è evaporata completamente dopo la presa della massa. Si è osservato che la riduzione del quantitativo di H₂O introdotta ha portato a rilasci più contenuti ma anche ad una riduzione delle proprietà meccaniche pre-esercizio; questo può causare dei crolli della paniera subito prima della sua messa in esercizio, complicando notevolmente la gestione del ciclo produttivo. Anche un'essiccazione di questa massa, effettuata a 110 °C prima del colaggio, complicherebbe il processo di produzione delle paniere. Si è dunque concluso che questo intonaco, a fronte di un costo più elevato, permette di ottenere prestazioni marginalmente più elevate in termini di rilascio di H, ma non semplifica il procedimento di fabbricazione della paniera.

Infine è stata studiata la polvere di copertura della paniera e la sua capacità di assorbire l'umidità atmosferica. Si è notato che essa è in grado di idratarsi facilmente e che può arrivare a frazioni di acqua assorbita rilevanti in poche ore o giorni. Si è quindi concluso che è necessario curare lo stoccaggio e l'utilizzo di questa polvere per evitare l'introduzione di ulteriore H durante la permanenza dell'acciaio nella paniera.

Bibliografia

- (1) S. Jansson, V.Brabie, P. Jonsson, “Magnesia-carbon refractory dissolution in Al killed low carbon steel”, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol 33 no. 5 (2006) pp. 389-397
- (2) <http://metals.about.com/od/properties/a/Steel-Production.htm>
- (3) E. Ramous, *Siderurgia*, dispense del corso
- (4) www.britannica.com
- (5) www.substech.com
- (6) F. Mestriner, “Impiego e ruolo del refrattario magnesiaco a secco nella paniera di colata continua: caratterizzazione e aspetti qualitativi”, *Tesi di laurea in Ingegneria dei Materiali* (2011) DIPIC Settore materiali, Università di Padova
- (7) www.asfo.it
- (8) A. R. Pal, S. Bharati, N. V. S. Krishna, G. C. Das, P. G. Pal, “Study of penetration and corrosion of olivine-periclase and periclase based tundish DMVs by molten slag”, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol .38 no.8 (2011), pp 602-607
- (9) K. Beskow, Du Sichen, “Ladle glaze: major source of oxide inclusions during ladle treatment of steel”, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol 31 no 5 (2004), pp 393-400
- (10) C. D’Arcangelo, P. Guillo, A. Di Donato, “Advanced design of refractory components for continuous casting”, presentato ad AIM 14/11/2002
- (11) M. Dabalà, *Tecnologia dei Materiali Metallici*, dispense del corso
- (12) M. Guglielmi, *Materiali Ceramici*, dispense del corso
- (13) G. Pitarresi, *Elementi di meccanica dei materiali*, dispense del corso
- (14) www.olympusmicro.com
- (15) G. Principi, *Caratterizzazione dei Materiali*, dispense del corso
- (16) R. A. Oriani, “The Physical and metallurgical aspects of hydrogen in metals”, *Fourth international conference on cold fusion* (1993)
- (17) www.heraeus.com
- (18) L. Zhang, B. Rietow, B. G. Thomas, K. Eakin, “Large inclusions in plain-carbon steel ingots cast by bottom teeming”, *ISIJ International*, Vol. 46 no 5 (2006), pp. 670-679
- (19) R. Sorger, B. Petriz, “Cold setting working lining mixes for tundish”, presentato a METEC InSteelCon 2011, sessione 14

Lecture consigliate:

- G. Cornacchia, M. Gelfi, C. Mapelli, A. Paderni, S. Panza, R. Roberti: “The role of mullite-based refractory chemical interactions on the formation of exogenous non-metallic inclusions in vacuum treated 0.3% C steel”, *ISIJ International*, Vol. 47 (2007) no 3, pp. 392-401
- R. A. Mattilla, J. P. Vatanen, J. J. Harkki, “Chemical wearing mechanism of refractory materials in a steel ladle slag line”, *Scandinavian Journal of Metallurgy* (2002), Vol 31, pp. 241-245
- C. Lyons, P. Kaushik, “ Inclusion characterization of Titanium-stabilized ultralow carbon steels – Impact of Oxygen activity at deoxidation”, *Iron and Steel Technology*, November 2011, pp 59-68

Ringraziamenti

Al termine di questo lavoro desidero ringraziare vivamente il Prof. Manuele Dabalà per avermi dato la possibilità di svolgere l'attività di tesi su una materia che trovo molto interessante e per la disponibilità ed i consigli offerti nel periodo di tesi.

Rivolgo un grande grazie a tutto il personale di Acciaierie Venete S.p.A. per avermi accolto nella loro realtà aziendale con simpatia e per l'aiuto rivoltomi, sempre caratterizzato da estrema competenza. Ringrazio l'Ing. Stelvio Buoro per l'assistenza fornita durante tutto il periodo di tirocinio e per l'esteso aiuto offerto nelle attività di analisi dei dati ottenuti.

Un grazie speciale a Giuseppe per la paziente assistenza in microscopia ottica, a Matteo per l'aiuto nella caratterizzazione dei refrattari ed a Ighli per i preziosi consigli forniti: affrontare questa tesi con il loro aiuto è stata un'esperienza molto formativa e divertente. Ringrazio anche il Sig. Galenda per le numerose informazioni condivise, il personale dell'officina prove meccaniche per il paziente taglio dei campioni ed il personale ASEA e del settore preparazione paniere per il loro indispensabile contributo a questo lavoro.

Un doveroso ringraziamento va all'Ing. Katya Brunelli e all'Ing. Carlo Lora per l'aiuto offerto nelle analisi SEM, ed al Sig. Vittadello del Dipartimento di Costruzioni e Trasporti che ha permesso lo svolgimento delle prove a flessione.

Ringrazio di cuore i miei compagni di corso che mi hanno accompagnato in tutto il periodo di studio universitario. Pila, Mestri, Teo, Pava, Franzo, Virgin, Laura, Jack, Campa, Pax, Zocca: avete reso questi anni un periodo unico ed indimenticabile.

Infine, rivolgo un grande grazie alla mia famiglia, che mi ha sostenuto durante tutta la mia vita e la mia carriera di studente. Francesco, Lucia ed Enrico mi hanno educato più di chiunque altro a rivolgere sempre cura ed impegno alle mie attività perché "Le tue opere parlano di te" ed anche per questo dedico a loro questa tesi.

Manuele

