



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI PER L'INGEGNERIA, SETTORE
MATERIALI

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

TESI DI LAUREA

**IMPIEGO E RUOLO DEL REFRATTARIO MAGNESIACO A SECCO
NELLA PANIERA DI COLATA CONTINUA: CARATTERIZZAZIONE E
ASPETTI QUALITATIVI**

*Use and role of the dry MgO-based refractory in continuous casting tundish:
characterization and qualitative aspects*

Relatore: Ch.mo Prof. Manuele Dabalà
Correlatore: Ing. Stelvio Buoro

Laureando: Francesco Mestriner

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Indice

Prefazione	iv
Capitolo 1	
Introduzione	1
1.1 La colata continua	1
1.2 La paniera nella colata continua.....	5
1.3 I refrattari magnesiaci e la preparazione della paniera	8
1.4 Le inclusioni non metalliche nell'acciaio	10
1.5 Origine e formazione delle inclusioni non metalliche	10
Capitolo 2	
Procedura Sperimentale	13
2.1 Spettrofotometria <i>XRF</i>	15
2.2 La diffrazione di raggi <i>X</i>	17
2.3 Prove con sonda Hydris	20
2.4 La microscopia elettronica a scansione.....	21
2.5 La prova a flessione a tre punti	23
2.6 Macinazione	27
Capitolo 3	
Risultati e discussione	29
3.1 Il refrattario magnesiaco pre-colata	29
3.2 Il refrattario magnesiaco post-colata.....	33
3.3 Analisi sull'acciaio.....	41
3.4 Meccanismo di formazione dello spinello $MgO \cdot Al_2O_3$	45
3.5 Soluzioni	48
Capitolo 4	
L'influenza del legante organico del refrattario nel quantitativo di idrogeno all'interno dell'acciaio.	55
Capitolo 5	
Conclusioni	61
Bibliografia	65
Ringraziamenti	67

Prefazione

Il lavoro riportato in questa trattazione, descrive i fenomeni d'interazione fra l'acciaio liquido e lo strato di usura della paniera della colata continua, costituito da un refrattario magnesiaco a secco. Presso le Acciaierie Venete S.p.A, nell'ultimo anno è stato notato un preoccupante incremento di inclusioni non metalliche di natura esogena. Poiché la composizione del refrattario magnesiaco è molto simile a quella dei difetti ritrovati, esso è stato analizzato per capire se fosse partecipante nel meccanismo di formazione delle inclusioni.

Una delle problematiche principali per un'acciaieria moderna, infatti, è quella di ridurre il più possibile il tenore di inclusioni all'interno dell'acciaio.

Un acciaio con un numero limitato di inclusioni porta a numerosi vantaggi sia di natura tecnica, in quanto risulta più resistente, sia di natura economica poiché si ha una diminuzione degli scarti e si evita di dover ripetere completamente il ciclo produttivo.

Dopo un'approfondita analisi della composizione del refrattario prima e dopo colata (in particolare è stata anche verificata la variazione di composizione al variare del numero di colate) e dell'acciaio che ha interagito con lo stato d'usura, è stato possibile determinare la natura e il meccanismo di formazione dell'inclusione ceramica ritrovata.

L'analisi è proseguita osservando cosa potesse variare sostituendo il tipo di refrattario utilizzato con uno più pregiato e più resistente alle alte temperature.

È stata dedicata, infine, una trattazione all'interazione tra l'acciaio ed il legante organico (contenuto all'interno del refrattario stesso) che presenta un alto contenuto di idrogeno, elemento che fragilisce l'acciaio e crea importanti problemi qualitativi al metallo.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 La colata continua

Le prime applicazioni industriali del principio di colata continua risalgono agli anni 1950 – 1955. Dopo una prima fase di sperimentazione, tale tecnologia ha preso sempre più piede nel mondo siderurgico, tanto da diventare la tecnologia di colaggio più diffusa.

I componenti principali della colata continua sono:

1. Siviera: un contenitore metallico ricoperto di refrattario che ha il compito principale di permettere il trasporto dell'acciaio dal forno alla macchina di colata. Sul fondo del contenitore è sempre presente un foro, chiuso con un apposito cassetto refrattario, che permette la fuoriuscita dell'acciaio.
2. Paniera: un recipiente metallico ricoperto con due strati di refrattario. Uno interno di refrattario alluminoso detto "strato permanente" ed uno strato esterno detto "strato di usura" che viene sostituito ogni volta che viene portata a termine una colata. Il compito principale della panierina è quello di mantenere un battente ferrostatico costante e quindi un deflusso regolare alla sottostante lingottiera. Nel caso di macchine a più linee disposte in parallelo, ha anche il compito di ripartire l'acciaio fra le diverse linee.
3. Lingottiera in rame: è un contenitore senza fondo raffreddato con circolazione di acqua demineralizzata. Essa deve permettere, nel breve tempo di permanenza dell'acciaio, la formazione di un sottile strato superficiale solidificato che consenta al metallo di auto sostenersi.

4. Zona per il raffreddamento: generalmente realizzato mediante spruzzi d'acqua in pressione.
5. Cilindri motorizzati: destinati ad afferrare e trascinare la barra.
6. Dispositivi per il taglio.

Per iniziare le operazioni di colata è necessaria una "falsa barra". Questa è articolata e si estende lungo la linea sino ai cilindri estrattori. La sua estremità superiore costituisce una chiusura mobile contro la quale si viene a saldare il primo acciaio liquido colato.

La macchina di colata continua effettua il colaggio con continuità e senza interruzioni, sino allo svuotamento completo della siviera. Svuotata una siviera la si deve sostituire rapidamente con una piena. Per tale operazione si fa uso di un'apposita giostra.

Le sezioni ottenibili con tale tecnica di produzione sono molteplici. Agli albori del suo utilizzo la sezione massima possibile per le billette era di 250 mm, ora esistono macchine di colata che permettono di ottenere sezioni anche di 800 mm di diametro.

Tra i problemi tecnologici che si possono verificare durante la fase di colata, il più comune è l'incollaggio della crosta solida sulle pareti della lingottiera. Per ovviare a ciò si ricorre all'uso di lubrificanti e si fa oscillare verticalmente tale componente.

I primi impianti di colata continua erano a sviluppo totalmente verticale e per tale motivo erano molto ingombranti. Più recentemente sono stati sviluppati impianti a linea curva. Con questo espediente è stata ridotta di molto l'altezza dell'impianto, poiché il massello a cuore liquido viene piegato già all'uscita della lingottiera.

I vantaggi del colaggio in continuo rispetto alla più antica colata in fossa sono numerosi:

- L'ottenimento di bramme direttamente utilizzabili dai treni di laminazione;
- L'inutilità di sbozzatori;
- Un grano più fine e un dendritismo molto meno pronunciato grazie alla maggiore velocità di raffreddamento;
- Una maggiore efficienza poiché è necessario scartare solamente due estremità per colata, cioè un'unica testa e un'unica coda, ricche di impurezze;
- La presenza del cono di ritiro solo nella coda di colata.

Per il lavoro svolto è stato utilizzata la linea di colata *CC4* presso le *Acciaierie Venete S.p.A.* di Padova, impianto recentemente installato e di ultima generazione (tavola 1). Tale macchina possiede una produttività di circa 100 tonnellate l'ora. E' inoltre dotata di tre linee curve con raggio di curvatura pari a 14 metri ed è stata progettata per colare blumi di sezione circolare di diametro compreso tra i 420 e i 600 mm.

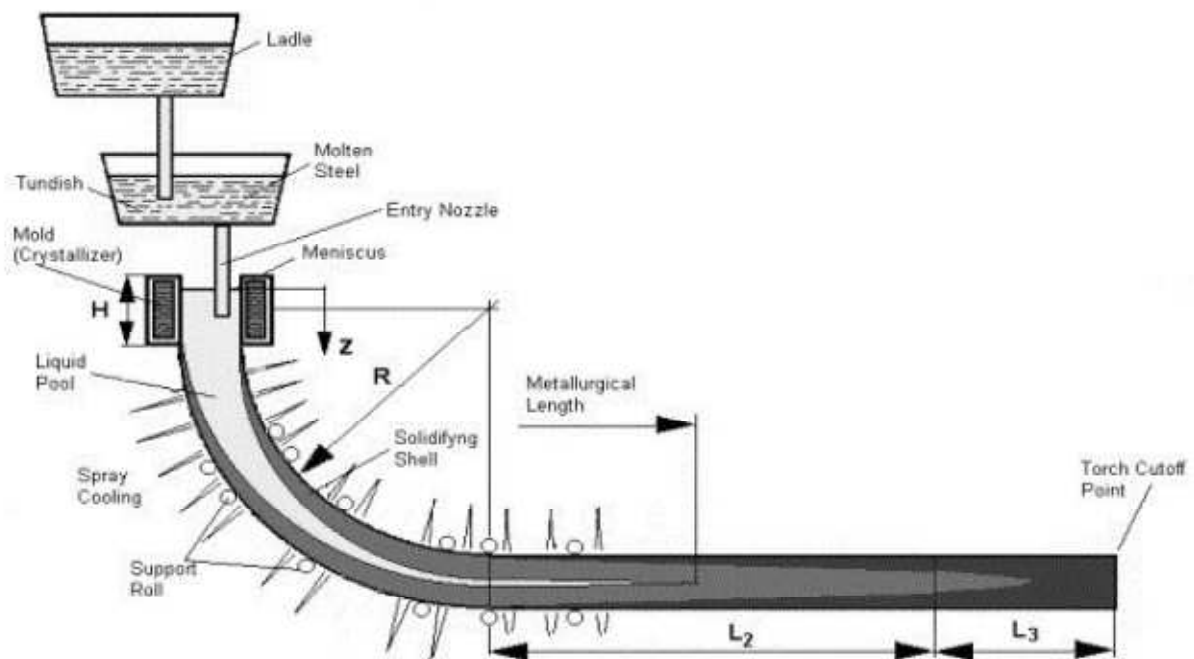


Figura 1 Schema di colata continua.

Una caratteristica particolare di tale colata è la presenza di due stirrer elettromagnetici, uno posizionato in lingottiera e uno in linea. Tale componente ha la funzione di agitare l'acciaio liquido e di diminuirne quindi il dendritismo.

Lo stirrer sfrutta il principio della Forza di Lorentz, ossia: una particella carica se posta in un campo elettromagnetico viene sottoposta ad una forza (detta appunto Forza di Lorentz) proporzionale all'intensità del campo magnetico indotto. Sfruttando quindi la conduttività dell'acciaio liquido e una corrente indotta molto elevata, si genera un moto vigoroso all'interno del bagno.

È da sottolineare che tale sistema è protetto in modo ottimale visti i pericoli che possono generare i campi magnetici per la salute degli operatori.

Un ulteriore componente interessante di tale linea di colata è la torretta rotante su cui vengono montate le siviere. Con tale espediente è possibile procedere allo svuotamento di più siviere riducendo tutti i tempi morti e ottimizzando così il ciclo produttivo.

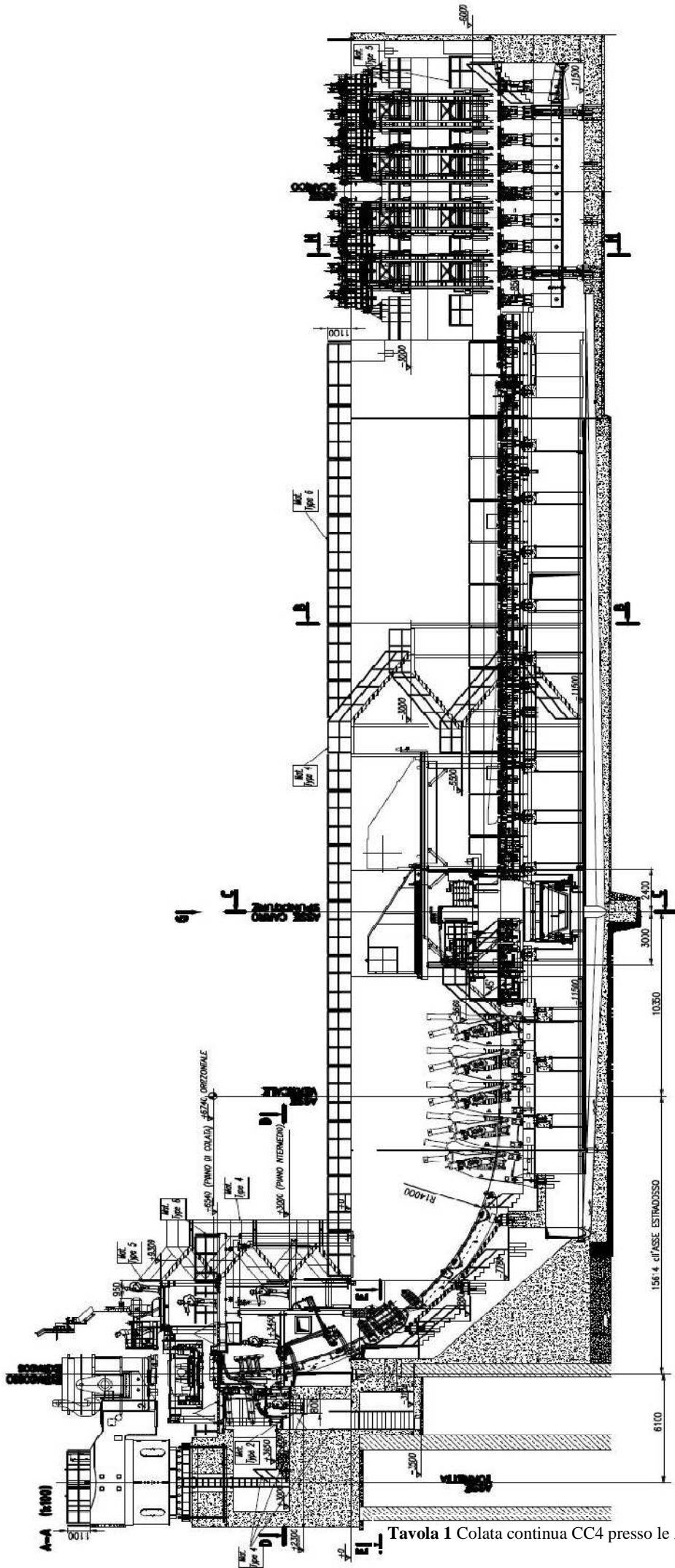


Tavola 1 Colata continua CC4 presso le Acciaierie Venete S.p.A

1.2 La paniera nella colata continua

Come descritto in precedenza la paniera possiede un ruolo fondamentale all'interno del processo della colata continua. Oltre ai compiti già descritti, essa ha anche l'importante ruolo di proteggere l'acciaio dall'ossidazione grazie alla formazione di uno strato superficiale di scoria. Generalmente tale scoria è costituita da una miscela di ossidi di silicio e calce e perciò è una scoria basica.

Un altro ruolo della paniera è quello di evitare che avvengano perdite termiche e chimiche nel bagno.

Affinchè la paniera svolga i suoi compiti in maniera ottimale deve essere progettata in modo preciso e anche la sua forma è determinante. Come si vede in figura 3 ne esistono di moltissime tipologie, ma generalmente le più utilizzate sono quelle denominate T-type e B-type. In particolare le T-type riscontrano maggior successo poiché garantiscono la giusta turbolenza al bagno e assicurano la giusta portata di acciaio in tutte le linee di colata. All'interno della paniera vengono creati dei moti convettivi necessari per far arrivare alla scoria le eventuali inclusioni esogene presenti nell'acciaio. Per la formazione di tali moti vengono utilizzati dei separatori o ancor meglio vengono creati grazie alla forma della paniera stessa.

Un componente fondamentale inserito all'interno della paniera è il turbo-stopper (visibile in figura 2). Tale pozzetto refrattario è posto nel fondo della paniera nel punto di arrivo dell'acciaio dalla siviera. Il suo compito fondamentale è quello di dare un flusso costante al metallo liquido e garantisce un riempimento regolare della paniera.



Figura 2 Paniera pronta per la colata, a centro è possibile osservare la presenza del Turbo-stopper.

Al di là dei componenti appena descritti, il cuore della paniera sta nel suo ricoprimento refrattario. Come detto nel paragrafo 1.1 sono presenti due strati differenti di refrattario. Lo strato interno, che va direttamente a contatto con la struttura metallica della paniera, è detto strato permanente ed è generalmente una malta refrattaria alluminosa che viene ricostruita una volta all'anno circa.

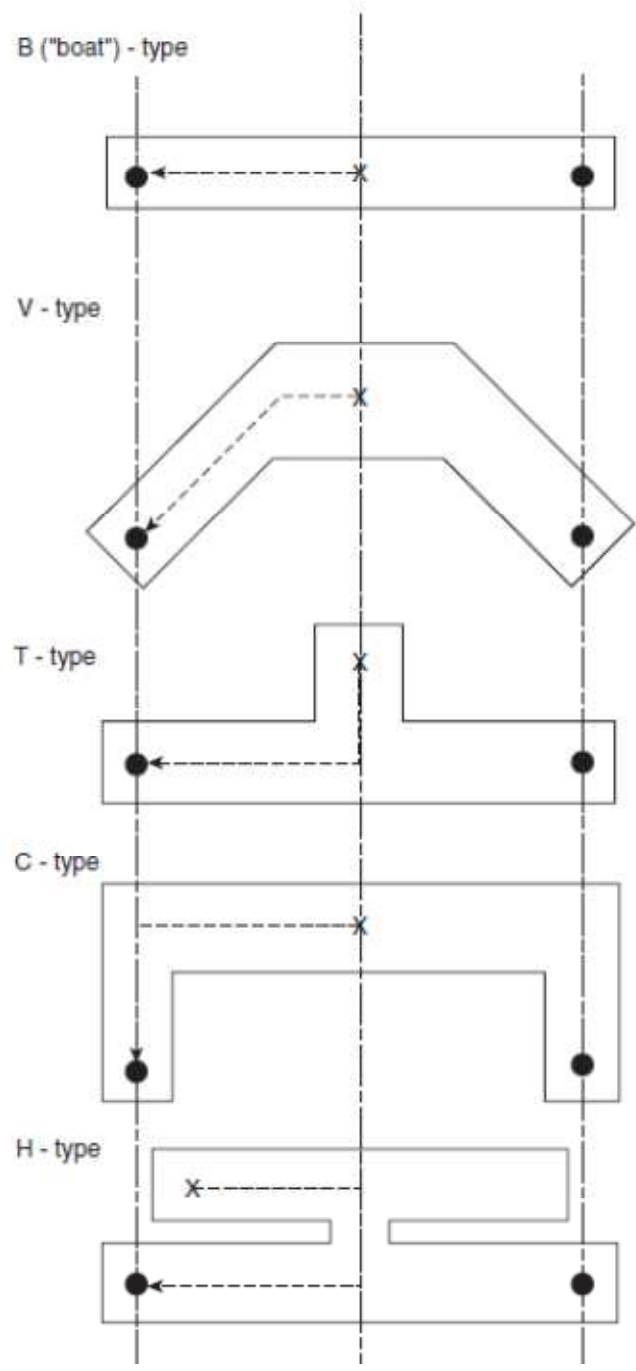


Figura 3 Tipologie di paniera (in sezione).

La parte sicuramente più interessante è lo strato che va direttamente a contatto con l'acciaio liquido. Tale strato, costituito di refrattario magnesiaco con uno spessore di circa 5 centimetri, viene cambiato ogni volta che si porta a termine una campagna di colata.

Esistono due tipologie di refrattario per lo strato di usura:

- Refrattario in massa a spruzzo: impastato con acqua per creare una malta in modo analogo al calcestruzzo. Viene applicato sullo strato permanente e va prima lasciato a temperatura ambiente per qualche ora e poi riscaldato per accelerare l'essiccazione.
- Refrattario a secco: è una polvere refrattaria contenente una percentuale adeguata di legante, essa viene applicata senza aggiunta d'acqua e scaldata a 400°C per 1 ora, per dare una prima compattazione necessaria per la movimentazione. Prima della fase di colata viene nuovamente riscaldata a 800°C.

Il refrattario analizzato in questa trattazione è di tipo secco. Questa tipologia offre numerosi vantaggi rispetto alla massa a spruzzo: non è necessaria l'acqua ed inoltre si ha una minore spesa in termini economici e di tempo perché non è prevista la lunga fase di asciugatura.

Anche se spesso i materiali refrattari vengono considerati poco importanti in ambito metallurgico, essi hanno un ruolo fondamentale nell'ambito della colata continua. Garantiscono, infatti, che la temperatura all'interno della paniera rimanga a circa 1500°C in tutte le sue parti. Inoltre, devono essere impiegati in modo adeguato poiché possono essere fonte di inclusioni nell'acciaio rovinando inevitabilmente la qualità di quest'ultimo.

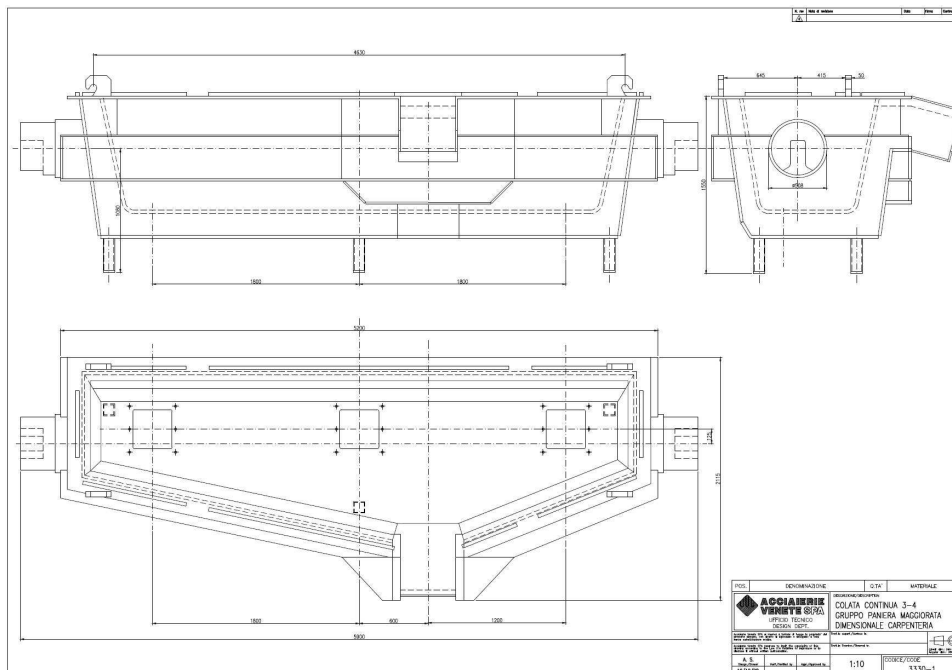


Figura 4 Paniera della linea di colata continua CC4.

1.3 I refrattari magnesiaci e la preparazione della panierina

I refrattari sono materiali ceramici la cui temperatura di fusione è superiore ai 1500 °C. Solitamente sono classificati secondo la loro natura chimica e il loro comportamento nei confronti delle altre sostanze.

Si distinguono così i refrattari acidi, quelli basici e quelli neutri.

Vengono considerati acidi i refrattari:

- Silicei;
- Silico alluminosi;
- Alluminosi.

Sono invece detti basici i refrattari:

- Magnesiaci;
- Forsteritici;
- Cromo magnesiaci;
- Magnesio cromitici;
- Dolomitici.

Sono detti neutri i refrattari:

- Cromitici.

I refrattari utilizzati nello strato di usura della panierina sono di tipo magnesiaci. Tali refrattari sono costituiti per gran parte da ossido di magnesio MgO che ha una temperatura di fusione di 2800°C. La materia prima è ovviamente l'ossido di magnesio che si ricava dal carbonato di magnesio. Generalmente possiedono una porosità del 15-19 %, modulo di rottura di 17-24 MPa, elevata refrattarietà sotto carico, ma scarsa resistenza agli sbalzi termici a causa dell'elevato coefficiente di dilatazione termica.

Gli altri ossidi presenti all'interno di tale refrattario sono principalmente CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃. Nella polvere utilizzata in questa trattazione il legante è una sostanza zuccherina che sopra i 1000°C compatta il tutto. E' da sottolineare il fatto che il fornitore non dichiara la composizione e la percentuale di tale legante e quindi è stata necessaria un'analisi ulteriore per ricavare (almeno in parte) tali parametri.

La preparazione di una paniera con refrattario magnesiaco a secco avviene in 6 fasi:

1. Preparazione del fondo: consiste nell'applicare gli scarichi per le varie linee di colata;
2. Riempimento: viene calata una dima all'interno della paniera e nel gap, che si crea tra questa e il refrattario permanente, si cala il refrattario magnesiaco in polvere. Tale fase è fondamentale perché determina la qualità e lo spessore dello strato di usura;
3. Riscaldamento a 400°C: viene fatto attraverso un coperchio con bruciatori che viene posto al di sopra della dima. È necessario per dare la consistenza al refrattario tale da non farlo crollare durante le fasi di movimentazione della paniera;
4. Finitura: in tale fase viene montato il turbo-stopper e gli elementi mancanti del fondo.
5. Sistemazione: attraverso un carro-ponte, si colloca e si aggancia la paniera in linea di colata;
6. Riscaldamento a 800°C: questo è l'ultimo riscaldamento prima dell'avvio della colata e serve per dare la compattazione e la resistenza adeguata al refrattario. Inoltre diminuisce lo sbalzo termico che si genera all'arrivo dell'acciaio.

Una volta terminata la campagna di colata, la paniera viene prima svuotata e poi capovolta in modo da far cadere lo strato d'usura. Dopo averla opportunamente fatta raffreddare, viene tolto il refrattario magnesiaco residuo ed, eventualmente, la si prepara per una nuova colata.

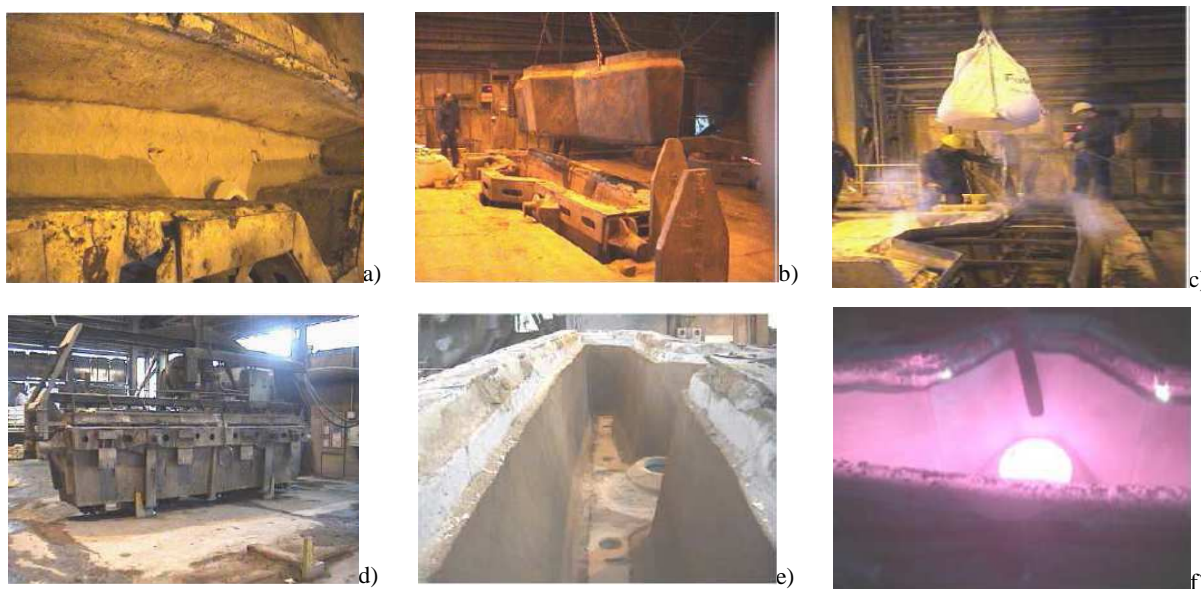


Figura 5 Varie fasi di preparazione della paniera: a) Preparazione del fondo, b) Posizionamento della dima, c) Riempimento, d) Riscaldamento, e) Paniera pronta, f) Partenza colata.

1.4 Le inclusioni non metalliche nell'acciaio

Per inclusioni non metalliche si intendono tutte le impurezze che non possiedono le proprietà fisiche dei metalli e che non fanno parte della struttura della matrice metallica.

Generalmente vengono individuate con metodi metallografici microscopici e possiedono forma dimensione e distribuzione varia.

Le inclusioni non metalliche si possono classificare in due categorie:

- Inclusioni non metalliche esogene: hanno natura estranea al metallo, risultano incluse casualmente e vengono trattenute nel corso del processo produttivo.
- Inclusioni non metalliche endogene: si generano nel bagno metallico in seguito alle reazioni che avvengono durante la produzione dell'acciaio. La loro formazione è vincolata alla diversa affinità chimica che gli elementi presenti nel bagno possiedono nei confronti dello zolfo, dell'ossigeno e dell'azoto. A differenza delle esogene, sono considerate parte integrante dell'acciaio. Possono essere ridotte, ma non è possibile eliminarle del tutto.

Mentre le inclusioni esogene sono facilmente individuabili e controllabili, le inclusioni endogene sono difficilmente controllabili poiché si originano nell'acciaio liquido o solido per precipitazione di fasi non metalliche sottoforma di particelle (in genere solfuri, nitruri e ossidi).

La loro formazione avviene grazie a reazioni chimiche in seguito alla formazione di sostanze in quantità tali da superare il limite di solubilità dell'acciaio.

1.5 Origine e formazione delle inclusioni non metalliche

L'ossigeno è insolubile nell'acciaio, mentre presenta una serie di affinità per molti altri elementi presenti al suo interno. Il processo di creazione di un'inclusione consiste nella formazione di particelle non metalliche nella matrice metallica omogenea.

La solubilità del ferro per elementi come l'ossigeno, l'azoto, l'idrogeno, lo zolfo cala sensibilmente con il diminuire della temperatura. Quando in seguito al raffreddamento il ferro diventa sovrassaturo di ossigeno, quest'ultimo inizia a legarsi con elementi più affini che si trovano in soluzione o che vi sono stati aggiunti appositamente (es. silicio, alluminio, manganese) e si formano per precipitazione i rispettivi ossidi.

La solubilità di tali ossidi nel bagno è molto bassa o addirittura nulla (ad esempio per l'allumina), quindi tali composti si separano subito.

La fase più soggetta alla formazione di inclusioni endogene è quella di calmaggio, in particolare in seguito all'aggiunta di disossidanti (es. silicio e alluminio). Anche durante la colata e la solidificazione si formano altre inclusioni ad opera dell'ossigeno contenuto nell'aria che eventualmente viene a contatto con l'acciaio e genera ulteriori ossidazioni.

Tra le inclusioni legate all'interazione dell'acciaio con i refrattari della paniera è doveroso menzionare l'allumina, gli alluminati e gli spinelli con allumina. Questi ultimi sono legati all'interazione dell' Al_2O_3 con altri ossidi contenuti nel refrattario stesso, primo fra tutti l'ossido di magnesio. Tale tipo di inclusione è particolarmente pericoloso in quanto precipita da subito allo stato solido a causa dell'alto punto di fusione ed è caratterizzata da notevole durezza. Ciò può creare problemi durante le lavorazioni successive in quanto non si deformano, oppure si allineano e si frantumano. Questo comporta una diminuzione delle proprietà meccaniche dell'acciaio, dato che viene infragilito localmente.

Capitolo 2

Procedura Sperimentale

In questa esperienza è stata eseguita un'analisi dettagliata delle caratteristiche della polvere refrattaria. Sono stati fatti studi sia prima che questa venisse inserita all'interno della paniera, sia dopo il processo di colata continua.

In particolare è stato osservato il diverso comportamento che subisce tale polvere all'aumentare delle sequenze di colata. Una paniera, infatti, può essere utilizzata per una colata singola, ossia passa attraverso di lei l'acciaio proveniente da una siviera, oppure può rimanere in postazione per una colata multipla cioè una sequenza da due fino a 10 siviere. In quest'ultimo caso si parla di colata a lunga sequenza.

Inizialmente lo studio si è concentrato sul tipo di composizione di partenza della polvere. Per eseguire tale prova è stato utilizzato uno spettrofotometro *XRF* che offre il vantaggio di fornire la percentuale di ossidi o elementi presenti all'interno di un solido. Inoltre attraverso un diffrattometro *XRD* è stato possibile confermare i risultati ottenuti con l'analisi precedente e capire che tipo di fasi cristalline fossero presenti.

È stata raccolta una grande mole di dati e si è confrontata la variazione di composizione sia prima che dopo colata, sia tra le varie paniere che avevano subito una differente sequenza di colata.

Per quanto concerne il refrattario post colata è stato necessario eseguire una macinazione poiché risultava compatto.

Oltre alle prove sopra citate è stata effettuata una caratterizzazione meccanica attraverso una prova a flessione a tre punti. Con tale prova si è confrontato il comportamento del refrattario all'aumentare delle sequenze di colata. Lo scopo è stato quello di ottenere informazioni circa la morfologia e la compattazione della polvere in seguito allo stress termico subito in paniera.

Parallelamente alla caratterizzazione meccanica è stata eseguita la misurazione dello spessore sinterizzato verificando che questo aumentasse all'aumentare delle sequenze di colata.

L'analisi non si è concentrata solamente sul comportamento del refrattario, ma è stato monitorato e studiato anche l'acciaio che aveva interagito con la panierina. In particolare con l'ausilio di una sonda Hydris è stato possibile ottenere un andamento in tempo reale della quantità di idrogeno presente all'interno del bagno della panierina. Era infatti contemplato il sospetto che l'alto tasso di idrogeno presente nel legante del refrattario potesse inquinare l'acciaio. L'idrogeno è un elemento che fragilisce moltissimo l'acciaio e il suo tenore all'interno di un metallo deve essere minimo.

Per quanto riguarda l'analisi della quantità di idrogeno presente all'interno del refrattario si sono riscontrate molte difficoltà. Non è stato possibile utilizzare la macchina *LECO TCH 600* (usata per determinare la quantità di gas presenti nell'acciaio) poiché non si sono trovati gli standard adatti alla misura. È stata così eseguita una prova "empirica", che verrà descritta in seguito, che ha comunque fornito un valore significativo circa la quantità di idrogeno presente all'interno del refrattario.

L'analisi con il microscopio elettronico a scansione *SEM* ha permesso di osservare le inclusioni formatesi in seguito all'interazione metallo liquido – refrattario, e di conoscerne la composizione.

Si procederà nel seguito alla descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato nella seguente esperienza. La campionatura, la macinazione, l'analisi allo spettrofotometro, l'analisi con la sonda Hydris sono state eseguite presso le *Acciaierie Venete S.p.A.* L'analisi diffrattometrica e la caratterizzazione meccanica e parte dell'analisi al *SEM* sono state eseguite presso i laboratori del Dipartimento di Processi Chimici Industriali settore Materiali e del Dipartimento di Costruzioni e Trasporti dell'Università degli Studi di Padova. Per ulteriori analisi con il *SEM* ci si è avvalsi di un laboratorio esterno.

2.1 Spettrofotometria XRF

La spettrofotometria *XRF* è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di conoscere la composizione di un materiale attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza *X*. Gli atomi del campione in seguito all'irradiazione con raggi *X* e *gamma* emettono la radiazione di fluorescenza.

Quando un atomo è esposto ad una radiazione incidente di energia opportuna vi è una certa probabilità che sia ad esso strappato un elettrone, inizialmente allo stato di energia E_1 , producendo una lacuna. Tale fenomeno è detto effetto fotoelettrico. Il sistema si trova fuori equilibrio finché un elettrone di energia $E_2 > E_1$ occupa il posto lasciato vuoto liberando un fotone di energia $E = E_2 - E_1$.

È da sottolineare che le transizioni permesse sono solo quelle permesse dalla meccanica quantistica. Il termine fluorescenza si riferisce al fatto che in seguito all'irraggiamento si ottiene una riemissione di radiazione con lunghezza d'onda superiore di quella incidente.

La radiazione di fluorescenza emessa da un elemento presenta uno spettro caratteristico con righe di energia note e tabulate. Ciò dipende dallo spettro dei suoi livelli energetici e lo rende riconoscibile da ogni altro elemento.

Le energie utilizzate (decine di KeV) coinvolgono quasi esclusivamente gli elettroni di core. Questo aspetto giustifica la non distruttività della tecnica poiché i legami chimici non sono alterati.

L'aspetto significativo degli spettri *X* di emissione degli atomi è che essi variano con grande regolarità in funzione del numero atomico. Tale fenomeno fu dimostrato da Henry Moseley e permette di rilevare tutti gli elementi aventi peso atomico superiore a quello del sodio.

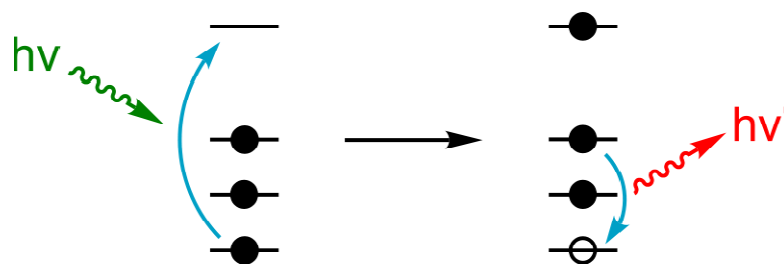


Figura 6 Fluorescenza X: il fotone incidente (verde) promuove un elettrone ad uno stato di energia maggiore. La lacuna viene colmata da un altro elettrone, che libera energia attraverso un fotone di fluorescenza (rosso).

Con il termine *XRF* si intende per convenzione la tecnica di analisi nella quale la radiazione ionizzante che provoca l'emissione di fluorescenza caratteristica è costituita da raggi *X*. Questi possono essere prodotti, per apparecchi di grandi dimensioni, da un tubo, oppure da piccoli tubi *RX* per sistemi portatili.

Si distinguono due sistemi principali per l'analisi *XRF*:

- *XRF a dispersione di lunghezza d'onda (WD XRF)*: la radiazione emessa viene dispersa geometricamente da un cristallo in modo che le diverse righe dello spettro legate alle diverse energie possano essere rilevate in funzione dell'angolo di dispersione. È una tecnica che fornisce una migliore risoluzione per elementi che presentano righe di emissione vicine. Richiede elevate potenze per i tubi di eccitazione e le apparecchiature sono grandi e costose.
- *XRF a dispersione di energia (ED XRF)*: la radiazione fluorescente emessa dal campione in analisi viene raccolta da un detector che tipicamente è un semiconduttore (es. Silicio driftato Litio). Tale tecnica fornisce il vantaggio di avere un'analisi simultanea di molti elementi e consente di produrre strumenti di piccole dimensioni anche portatili.

L'analisi qualitativa è possibile mediante le righe di emissione *X* caratteristiche di ogni elemento chimico. Per un'analisi quantitativa è necessario elaborare le diverse righe *X* emesse correlandole con le analoghe emissioni di campioni standard contenenti quantità conosciute dell'elemento da stimare.



Figura 7 *XRF* Thermo Scientific ARL ADVANT'X.

Per le prove riportate in questa trattazione è stato utilizzato un macchinario *WD XRF*. Come campioni sono stati preparate delle pastiglie di 25 mm di diametro e 5 mm di altezza costituite da 15 grammi di polvere di refrattario e 1,5 grammi di cellulosa con il ruolo di legante. Per la

formazione della pastiglia si è ricorsi ad una pressa idraulica applicando una forza di 200 KN per 60 secondi.



Figura 8 Pastiglia pronta per l'analisi XRF.

2.2 La diffrazione di raggi X

La diffrazione di raggi X è attualmente una delle tecniche più importanti per lo studio dei materiali cristallini. Essa sfrutta le interazioni tra radiazioni elettromagnetiche ad alta energia, quali sono i raggi X, e il reticolo atomico del materiale in esame.

I raggi X sono onde elettromagnetiche della stessa natura della luce visibile, ma con lunghezza d'onda molto più piccola: 0.5-2.5 Å contro i circa 6000 Å della luce visibile.

Essi vengono prodotti in un tubo radiogeno sotto vuoto, in seguito al passaggio di corrente in un filamento di tungsteno che per effetto termoionico emette elettroni. Il filamento è posto tra due elettrodi ad alta differenza di potenziale, di conseguenza gli elettroni prodotti subiscono una netta accelerazione dall'elettrodo catodo verso l'anodo bersaglio. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia cinetica e al punto d'impatto vengono prodotti raggi X che si irradiano in tutte le direzioni. Quasi tutta l'energia cinetica viene convertita in calore, soltanto meno dell'1% viene trasformata in radiazione che consiste in un insieme di diverse lunghezze d'onda.

Per bassi valori di tensione applicata la radiazione X viene prodotta in uno spettro di frequenze continuo, ed è chiamata radiazione *continua* o *bianca*. Per tensioni maggiori di un certo valore critico (tipico dell'elemento bersaglio) a certi valori della lunghezza d'onda, appaiono dei picchi stretti sovrapposti allo spettro continuo detti *linee caratteristiche* del materiale usato come bersaglio. L'origine di queste linee sta negli atomi del bersaglio: se uno degli elettroni bombardanti ha energia sufficiente per espellere un elettrone K, uno degli

elettroni più esterni cade immediatamente nello spazio rimasto disponibile e l'atomo emette un quanto di lunghezza d'onda definita. In base al materiale usato come bersaglio, quindi, si avrà un fascio di raggi X con un certa lunghezza d'onda.

I raggi X possono interagire con la materia in due modi:

- La materia può assorbire i raggi X in seguito all'interazione di questi con gli atomi, che determineranno transizioni allo stato eccitato ed un aumento di temperatura del materiale. Nel caso di raggi X , l'elevata energia con cui colpiscono la materia provoca l'espulsione di un elettrone per effetto fotoelettrico da parte dell'atomo con cui interagiscono;
- Diffusione (scattering): la radiazione viene diffusa dalla materia e le onde ad essa associate variano la loro direzione di propagazione. Tale variazione può avvenire con uno scambio di energia tra fotoni e materia (scattering anelastico) o senza scambio di energia (scattering elastico).

La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sullo scattering elastico coerente, in quanto la diffusione nasce dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano su vari piani atomici. Per manifestarsi, ovviamente, richiede la presenza di un ordine a lungo raggio nella struttura del materiale analizzato.

Quando il fascio di raggi X incontra il reticolo cristallino, le onde diffratte o secondarie possiedono un'intensità che è variabile a seconda dell'interferenza che avviene lungo la direzione percorsa dal fascio. L'interferenza è un fenomeno legato alla natura ondulatoria delle onde che vengono a coincidere nel tempo e nello spazio, e può essere di tre tipi:

- Interferenza costruttiva: l'onda risultante avrà un'intensità doppia grazie all'assenza di sfasatura che porta a sommare l'intensità delle due onde;
- Interferenza intermedia: la sfasatura è compresa tra 0 e $\lambda/2$ e da questa dipenderà il calo di intensità;
- Interferenza distruttiva: le onde si trovano in opposizione di fase e l'onda risultante sarà nulla.

Nel reticolo cristallino, gli atomi fungono da sorgenti secondarie di radiazione, che darà interferenza costruttiva se si verificherà la relazione:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

nota come *Legge di Bragg*. Una famiglia di piani reticolari, quindi, sarà in grado di produrre una riflessione costruttiva dei raggi X lungo le direzioni dettate da tale legge.

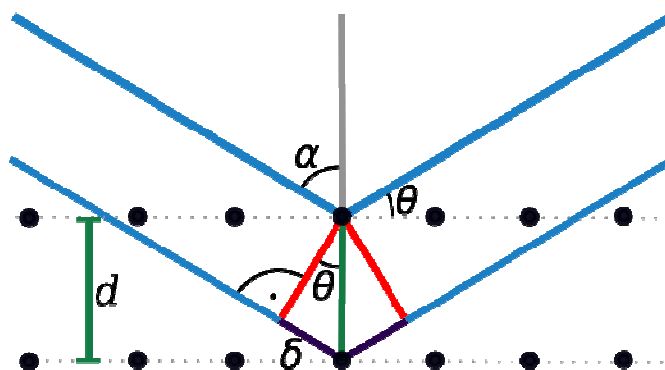


Figura 9 Riflessione alla Bragg dei raggi incidenti.

Per le misurazioni svolte si è utilizzata la diffrattometria a polveri. Le polveri sono state successivamente distribuite sul porta campioni, facendo attenzione a rendere la superficie omogenea e priva di rilievi poiché in caso contrario i raggi X risulterebbero riflessi secondo un angolo impreciso portando quindi alla costruzione di un diffrattogramma errato.

L'analisi diffrattometrica è utile principalmente per due motivi:

- Valutare in prima approssimazione l'effettiva cristallizzazione dopo il trattamento termico, osservando il numero di conteggi ottenuto per le fasi cristalline principali (soffermandosi sui picchi più alti);
- Individuare le fasi cristalline all'interno del provino mettendo a confronto il diffrattogramma ottenuto con un database multimediale grazie al programma open-source "*Match!*", che permette di confrontare la corretta sovrapposizione dei picchi tra il dato sperimentale e quelli disponibili in letteratura, valutando anche in prima istanza la percentuale delle diverse fasi cristalline presenti.

La geometria del dispositivo utilizzato non è quella classica di Bragg-Brentano, nota anche come configurazione $\theta/2\theta$, nella quale ad ogni spostamento del portacampioni di uno step angolare $\Delta\theta$ corrisponde sempre uno step angolare del contatore di $2\Delta\theta$.

Nel nostro caso abbiamo utilizzato un'apparecchiatura con una configurazione θ/θ , nella quale il portacampioni con la polvere rimane fisso al centro mentre il tubo radiogeno e il rivelatore si muovono contemporaneamente e con lo stesso incremento angolare $\Delta\theta$ rispetto all'orizzonte.

L'analisi diffrattometrica è stata eseguita all'interno dell'intervallo $2\theta = 15 \div 120^\circ$, poiché era necessario avere un'analisi il più completa possibile da confrontare poi con i dati ottenuti dalla prova *XRF*. L'incremento è stato di 0.05° ogni 2 secondi.

La radiazione utilizzata è la $\text{CuK}\alpha$, ovvero quella relativa alla transizione $\text{K}\alpha$ del rame, di lunghezza d'onda $\lambda=1,541874 \text{ \AA}$. La tensione viene impostata ad un valore di 30 kV, con un'intensità di corrente elettrica di 40 mA. Questo tipo di sorgente, con l'anodo in rame, è una delle più comuni utilizzate in diffrattometria.

2.3 Prove con sonda Hydris

La presenza di idrogeno nell'acciaio è sempre stato uno dei principali problemi nella produzione di tale materiale. Questo elemento ha, infatti, una grossa influenza nella qualità finale del metallo e inoltre crea complicazioni durante la ricottura e la laminazione a caldo.

Con lo sviluppo della sonda Hydris è stato reso possibile monitorare in-situ la concentrazione di idrogeno presente nell'acciaio in due punti critici del processo di produzione, ossia nella fase di affinaggio in forno-siviera e in paniera.

Il sistema è costituito da una sonda da immergere nel bagno, una lancia per sorreggere tale sonda, un circuito dove far girare il gas e un calcolatore che controlli le fasi di misurazione e che calcoli la quantità di idrogeno presente.

La misurazione sfrutta il principio della distribuzione della pressione parziale di idrogeno tra gas e fase liquida. Per fare ciò si insuffla nel metallo liquido un preciso volume di gas inerte, questo viene ricatturato dal guscio ceramico poroso presente alla fine della sonda e fatto circolare all'interno di un circuito chiuso. L'idrogeno viene trasferito dall'acciaio liquido al gas circolante fino a quando la pressione parziale di idrogeno è prossima alla concentrazione di idrogeno nell'acciaio.

Utilizzando la legge di Sievert:

$$[\%H_2]_{steel} = K\sqrt{p_{H_2}}$$

è possibile calcolare la concentrazione di idrogeno in ppm nel metallo liquido. Nella formula K è una costante e p_{H_2} è la pressione parziale di idrogeno.

I vantaggi di tale strumento sono la sua semplicità di utilizzo (l'abilità dell'operatore non è infatti determinante) e la precisione della misurazione.



Figura 10 Sistema Hydris.

2.4 La microscopia elettronica a scansione

Uno dei grossi limiti della microscopia ottica è la risoluzione. Il potere risolutivo, infatti, cresce proporzionalmente al decrescere della lunghezza d'onda della radiazione impiegata.

La scoperta che gli elettroni hanno una radiazione con bassissima lunghezza d'onda ha permesso di usare i fasci di elettroni per creare microscopi con un potere risolutivo molto più elevato.

Il funzionamento del microscopio elettronico è simile a quello ottico con la grande differenza che sono necessarie lenti elettrostatiche o lenti magnetiche. Queste, infatti, agiscono sulla carica degli elettroni facendone deviare il fascio.

Il *SEM* è composto da una sorgente elettronica di adeguata intensità e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso. Il fascio viene generato da un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio per effetto termoionico¹ e viene poi accelerato in un campo elettrico mediante una differenza di potenziale variabile tra 0.3 e 30 KV. Un sistema di lenti elettromagnetiche permettono la focalizzazione e di ottenere un fascio finale di dimensione molto piccola. La particolarità di tale sistema è che il fascio di elettroni focalizzato viene spostato per scandire la superficie del campione. La scansione viene eseguita come nei tubi catodici, ossia si fanno scorrere i raggi elettronici sulla superficie del

¹ Un materiale (tipicamente un metallo) riscaldato ad alta temperatura emette particelle cariche elettricamente. L'aumento di temperatura genera un aumento di energia cinetica degli elettroni che permette loro di vincere la forza che li tiene vincolati agli atomi del materiale. La particella emessa tende a rimanere in prossimità della superficie emettitrice che per contro si caricherà con carica uguale ma opposta della particella emessa.

campione orizzontalmente, poi si riportano nella posizione iniziale e vengono traslati verticalmente di una quantità fissa. L'operazione continua finché non viene analizzata tutta la superficie.

Quando una superficie è investita da un fascio di elettroni vengono prodotti molti segnali. I segnali di interesse per la microscopia elettronica sono gli elettroni secondari e gli elettroni retrodiffusi.

Gli elettroni secondari nascono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni elettrodiffusi con gli elettroni di valenza. Essi escono dal campione con energia minore o uguale di 50 eV e provengono da pochi nanometri di profondità. Per tale motivo forniscono informazioni sulla topografia delle superfici (l'immagine infatti appare in rilievo) e sulla presenza e distribuzione di campi elettrici e magnetici. La rilevazione di tali elettroni avviene con uno scintillatore/fototubo preceduto da uno stadio acceleratore.

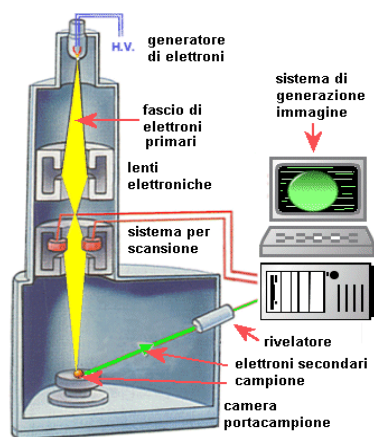


Figura 11 Schema di funzionamento del SEM.

Gli elettroni retrodiffusi derivano dall'interazione del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Perciò sono elettroni con energia maggiore di 50 eV. Forniscono informazioni sulla struttura cristallina del campione e sul numero atomico medio della zona di provenienza. Degli opportuni rilevatori raccolgono il segnale che viene utilizzato per modulare l'intensità del fascio del tubo a raggi catodici.

Un generatore controlla il movimento di scansione della sonda e del pennello elettronico. Ciò che è importante è che ad ogni posizione della sonda sul campione ne corrisponde una sullo schermo del tubo la cui luminosità dipende dall'intensità del segnale raccolto.

Il risultato che si ottiene è un'immagine in bianco e nero molo simile ad una fotografia, facilmente leggibile e interpretabile.

2.5 La prova a flessione a tre punti

La prova a flessione è usata con moltissime tipologie di materiali ed è sfruttata per ricavare la tensione di rottura nei materiali fragili in cui è impossibile eseguire la prova a trazione, poiché le ganasce con cui verrebbe afferrato il campione lo scalfirebbero influenzando così il risultato della prova.

Nella prova a flessione il materiale viene appoggiato su dei supporti, evitando qualsiasi tipo di organo di presa.

Per avere un'idea della resistenza è necessario operare una serie di test sul medesimo campione. Durante l'esperienza i provini sono stati accuratamente tagliati con una mola a disco e gli angoli sono stati smussati per evitare fenomeni di concentrazione delle tensioni e propagazione di cricche dai bordi. In tal modo è stato possibile ottenere un buon campione statistico da poter poi analizzare.

Per definizione un materiale è fragile se la rottura avviene in campo elastico. I motivi che portano alla rottura in campo elastico sono molteplici:

- Sforzo di snervamento maggiore dello sforzo di rottura, dovuto alla presenza di poche dislocazioni e poco mobili o con pochi piani di scorrimento;
- Carico di rottura basso, inferiore allo sforzo di snervamento, per meccanismi di concentrazione di sforzo.

Nei materiali ceramici si verificano entrambe le situazioni poiché le dislocazioni presenti sono poco mobili, inoltre sono presenti moltissimi difetti che si originano durante la sinterizzazione ed eventuali trattamenti di finitura superficiale.

Per tali motivi nei materiali ceramici la rottura si verifica per valori più bassi rispetto ai valori teorici previsti sulla base delle forze di legame. La rottura non può essere prevista in quanto essa è catastrofica ed avviene senza preavviso, cioè non sono previsti meccanismi di deformazione plastica. Infine i valori di carico sono estremamente dispersi.

Secondo la teoria della meccanica della frattura, ad una data lunghezza di difetto si associa un carico critico. Se i difetti variano in un certo intervallo, anche la resistenza non è definita in un singolo valore ma varia in un intervallo più ampio.

Per poter determinare la resistenza dei campioni è necessario ricorrere alla statistica di Weibull. Il punto di partenza di tale statistica sta nell'individuazione di una probabilità di sopravvivenza $P_s(V_0)$, cioè la frazione di campioni di volume V_0 che sopravvivono ad uno sforzo σ :

$$P_s(V_0) = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$

dove m è un parametro detto modulo di Weibull e σ_0 un parametro di normalizzazione detto resistenza caratteristica. Quando $\sigma=0$ ovviamente $P_s(V_0)=1$, visto che tutti i campioni sopravvivono se non sollecitati. Per sforzi molto grandi tutti i campioni saranno rotti, ovvero $P_s(V_0)=0$

In Fig. 12 sono riportati tre esempi di distribuzione di resistenza. Sono considerati tre materiali con lo stesso σ_0 , ma valori di modulo di Weibull diverso. Si può vedere facilmente che σ_0 è legato ad un valore fisso di probabilità di sopravvivenza, indipendente da m , pari a $P_s(V_0)=e^{-1}=0.37=37\%$.

Valori di m bassi, ben sotto $m=10$, sono tipici dei vetri, i materiali in assoluto meno affidabili, in quanto la propagazione della frattura è pressoché incontrollata.

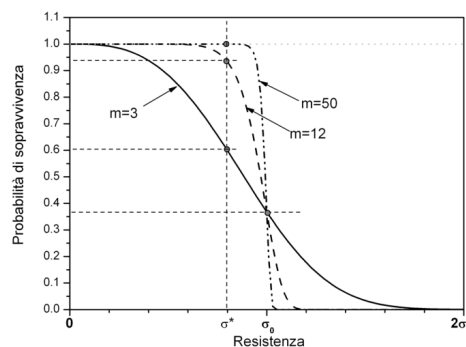


Figura 12 Esempi di distribuzione di Weibull.

I ceramici con curva R, dotati di una certa capacità di controllo della frattura, possono essere caratterizzati invece da valori molto superiori a 10: come già visto, presentando un intervallo di insensibilità ai difetti (Fig.13), si riduce molto la variabilità della resistenza.

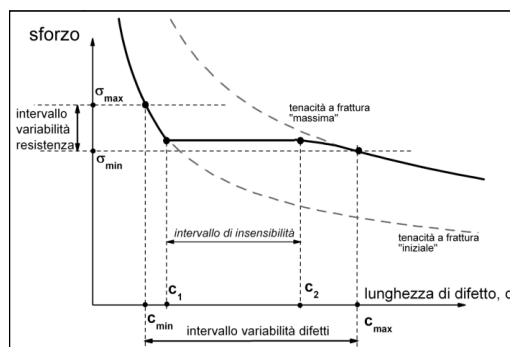


Figura 13 Distribuzione ristretta dei dati di resistenza in un materiale ceramico con curva R.

Per m elevato ($m=50$) tutti i campioni si rompono ad uno sforzo vicino a σ_0 . Tale comportamento è tipico dei materiali metallici: per un acciaio si propone talvolta un modulo di Weibull dell'ordine di 100 (la distribuzione di resistenza è strettissima). Nei metalli, infatti, l'effetto della variabilità dei difetti è minimo, visto che la propagazione della frattura è fortemente ostacolata dalla deformazione plastica.

Si può facilmente apprezzare la diversa affidabilità dei materiali al variare di m . Se si applica uno sforzo pari a $\sigma^*=0.8\sigma_0$, per $m=3$ si ottiene una probabilità di sopravvivenza di poco più del 60%, per $m=12$ di circa il 94% e per $m=50$ praticamente il 100%. Ciò dimostra che se non è noto il modulo di Weibull, la conoscenza del parametro di normalizzazione è praticamente inutile.

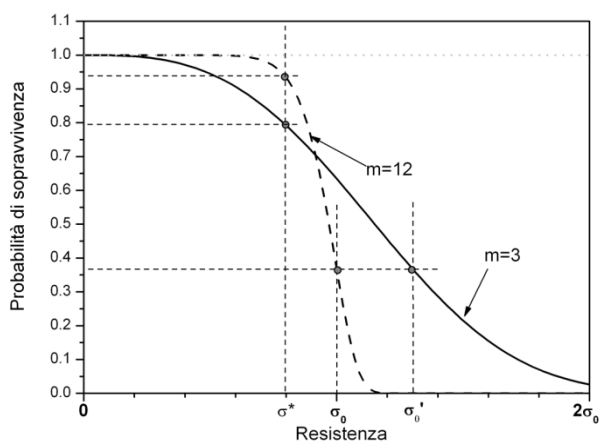


Figura 14 Confronto tra due materiali in base alla statistica di Weibull.

Talvolta due materiali possono avere un parametro di normalizzazione diverso: come dimostrato dalla figura 12 scegliere il materiale con σ_0 maggiore non è sempre la soluzione migliore. Il materiale con parametro di normalizzazione σ_0 e $m=12$ a σ^* è affidabile al 94%; il materiale con parametro di normalizzazione più alto $\sigma_0' > \sigma_0$ (parametro di normalizzazione aumentato del 30%) ma con modulo di Weibull più basso, $m=3$, a σ^* è affidabile solo all'80%. Pertanto, scegliere solo in base al valore di σ_0 è pericoloso.

Solitamente nella prova a flessione i campioni sono a sezione rettangolare e possono essere caricati in tre o in due punti. Durante questo test il provino viene deformato in modo che la parte superiore del provino venga posta in trazione e il profilo di carico ottenuto è quello di figura 15.

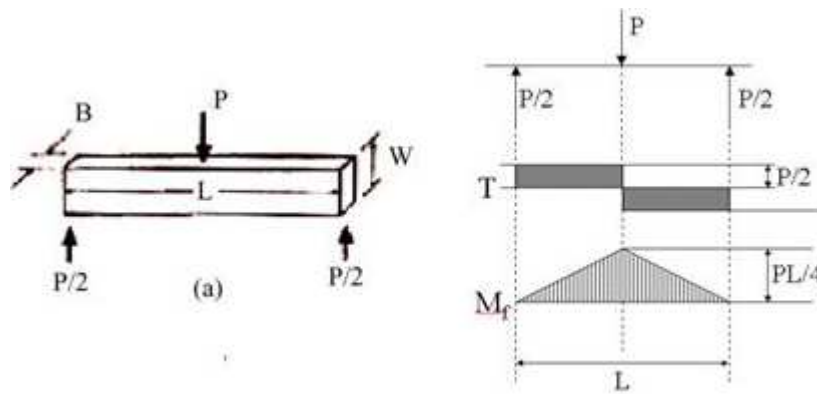


Figura 15 Modalità di carico e conseguente profilo di carico nella prova a flessione a tre punti.

L'andamento della forza contro la deformazione è rettilineo, poiché trattando materiali fragili la rottura avviene nel campo elastico. Il carico che viene utilizzato nel calcolo di $\sigma_{f \max}$ è proprio il valore letto dal calcolatore al momento del cedimento, mentre non viene preso in considerazione il valore dell'abbassamento della testata mobile perché di scarso interesse pratico.

Per ottenere i valori di resistenza meccanica delle prove di flessione a tre punti, tenendo conto della geometria del provino, delle caratteristiche della prova e considerando noto il valore del carico di rottura, si utilizza la formula:

$$\sigma_{f \max} = \frac{3L}{8B \left(\frac{W}{2}\right)^2} P_f$$

Dove P_f è il carico di rottura, w è l'altezza del provino, B è la larghezza del provino.

Tale formula deriva dalla formula del carico di rottura per un materiale fragile con comportamento lineare elastico:

$$\sigma = \frac{M \frac{W}{2}}{I}$$

Dove M è il momento di flessione, I è il momento di inerzia, in particolare: $I = \frac{2B \frac{W}{2}}{3}$.

2.6 Macinazione

Per una buona riuscita delle prove *XRF* e *XRD* è indispensabile avere delle polveri fini con dimensione pressoché costante. La presenza di frammenti di dimensioni più elevate, infatti, renderebbe inutilizzabili i risultati ottenuti.

Per tale motivo il refrattario sia prima che, ovviamente, dopo colata è stato macinato con un mulino a vibrazione abbinato ad un sistema pneumatico.

Tale tipologia di mulino è molto più efficiente di quelli a palle sia dal punto di vista della velocità della riduzione delle dimensioni (che equivale all'aumento dell'energia specifica), sia dal punto di vista della velocità del consumo di potenza. Altra caratteristica importante che possiedono è la minore erosione dei corpi macinanti, che porta ad una minore contaminazione del macinato.



Figura 16 Mulino e giara utilizzati.

Nel macchinario utilizzato durante l'esperienza la giara, in acciaio e carburo di tungsteno, è formata da un disco centrale più uno esterno eccentrico. Tale sistema, insieme ad una velocità di rotazione di 1420 rpm, permette di ottenere una polvere finissima e omogenea in un tempo compreso tra 7 e 15 secondi.

Capitolo 3

Risultati e discussione

Si presentano ora i risultati ottenuti durante la fase sperimentale. In primis si è scelto di analizzare la polvere refrattaria cruda, in secundis le caratteristiche del refrattario post colata. Infine è stato analizzato l'acciaio che ha interagito con tale refrattario.

3.1 Il refrattario magnesiaco pre-colata

In questa trattazione sono inclusi i risultati delle analisi eseguite sul refrattario "crudo" (ossia così come viene consegnato dal fornitore) e sul refrattario trattato a 400°C e a 800°C.

3.1.1 Il refrattario "crudo"

La prima analisi effettuata è stata l'*XRF* dato che, in breve tempo, fornisce i valori in percentuale degli ossidi presenti all'interno del materiale. Tale dato è stato poi confrontato con i valori forniti dal fornitore.

Indicativamente la percentuale di ossidi presenti è quasi sempre simile a quella dichiarata dal fornitore (tabella 1). Il valore però molto diverso dal teorico è quello della silice. Ne è stata rilevata infatti, più del doppio del previsto. Spesso purtroppo nelle miscele ceramiche si abbonda con l'uso della silice perché poco costosa, il problema è che nei ceramici refrattari magnesiaci questa non dovrebbe essere presente sopra il 2 % poiché fa perdere le caratteristiche di basicità al materiale.

Ossido	Dati del fornitore	Dati trovati
MgO	77.6 %	71.3 %
Al ₂ O ₃	0.5 %	0.89%
CaO	15.0 %	16.8%
SiO ₂	1.9 %	4.59 %
Fe ₂ O ₃	5.0 %	4.98 %
Altri	0 %	1.44 %

Tabella 1 Confronto composizione refrattario fornita dal fornitore e dati rilevati con sistema XRF.

Anche lo spettro effettuato con le prove XRD (figura 17) ha confermato pienamente i dati ottenuti con la prova precedente.

È doveroso ricordare che con tale metodo di analisi è difficile, se non impossibile, rilevare ossidi la cui percentuale è inferiore al 5%. Per tale motivo dalla figura 17 si nota come i picchi ottenuti siano solo quelli del MgO, CaO e di un ossido misto Fe e Mg, ossia dei componenti presenti in misura maggiore all'interno del refrattario.

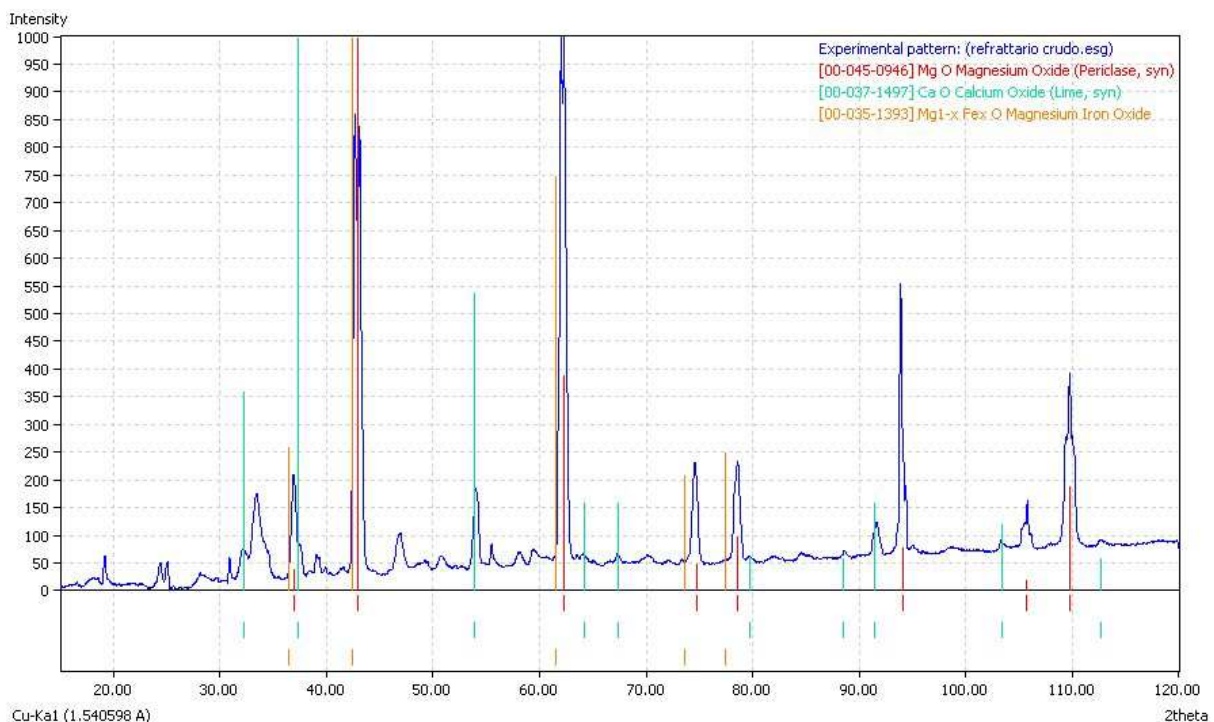


Figura 17 Particolare di analisi con software Match di un campione di polvere di refrattario pre-colata.

3.1.2 Refrattario riscaldato a 400°C e a 800°C

Per verificare che il refrattario non subisse modificazioni durante i trattamenti termici precedenti all'avvio della colata, è stata eseguita una caratterizzazione completa, sia studiando la composizione chimica sia analizzando le caratteristiche meccaniche.

Ossido	Crudo	400°C	800°C
MgO	71.31 %	68.24 %	71.78 %
Al ₂ O ₃	0.89 %	0.8 %	0.71 %
CaO	16.77 %	18.29 %	16.83 %
SiO ₂	4.59 %	5.36 %	4.62 %
Fe ₂ O ₃	4.98 %	5.39 %	4.63 %
Altri	1.48 %	1.92 %	1.43 %

Tabella 2 Confronto tra la composizione del refrattario crudo e refrattario riscaldato a 400°C e 800°C. Misurazione ottenuta con sistema XRF.

Come si supponeva, in seguito ai due trattamenti termici, la composizione non è variata. In particolare si è notato che la parte del refrattario più prossima alla dima assumeva una colorazione più scura, per uno spessore di 0.2-0.3 cm, ma dai valori riportati nella tabella 2 si può affermare con certezza che non è avvenuta nessuna modificazione composizionale e che la colorazione scura è dovuta solamente al calore della dima a contatto con il ceramico.



Figura 18 Tre fasi della prova a flessione sul refrattario pre-colata.

Le caratteristiche meccaniche (tabella 3) in entrambi i casi sono minime, ossia le temperature raggiunte non sono state in grado di far partire i meccanismi di sinterizzazione. La polvere, in questi casi, necessita solamente di una consistenza minima in modo che non crolli sotto il proprio peso. Nel caso del riscaldamento a 400°C, si dà una resistenza sufficiente solo per sopportare le vibrazioni e le oscillazioni durante la movimentazione della panierina da terra alla linea di colata.

Il riscaldamento a 800°C migliora leggermente le caratteristiche e serve solo per diminuire il salto termico che si ha quando l'acciaio liquido raggiunge l'interno della panierina.

TIPO	RESISTENZA (MPa)	SPESSORE SINTERIZZATO (cm)
Refrattario scaldato a 400°C	0.07±0.01	0.2±0.10
Refrattario scaldato a 800°C	0.07±0.01	0.3±0.13

Tabella 3 Valori di resistenza e spessore sinterizzato del refrattario scaldato a 400°C e 800°C.

3.2 Il refrattario magnesiaco post-colata

In questo paragrafo verranno descritte le caratteristiche del refrattario dopo la colata. Tale materiale risulta assai diverso in seguito alle differenti colate. Infatti, non appena si svuota la paniera è possibile rendersi conto che la percentuale di sinterizzazione aumenta all'aumentare delle colate che attraversano tale dispositivo. È stato così verificato se oltre alla sinterizzazione cambiassero anche le caratteristiche di composizione.

Per prima cosa, per confrontare la percentuale di sinterizzazione e, conseguentemente di "compattazione", è stato misurato lo spessore sinterizzato (tabella 4 e figura 19).

Tempo (minuti)	Paniera	Spessore sinterizzato (cm)
50	Riscaldamento a 400°C	0.2 ± 0.10
110	Riscaldamento a 800°C	0.3 ± 0.13
170	Colata singola	0.38 ± 0.15
290	Colata tripla	2.31 ± 0.25
410	5 colate	2.32 ± 0.31
650	9 colate	3.1 ± 0.20
710	10 colate	3.5 ± 0.68

Tabella 4 Valori dello spessore sinterizzato misurati su vari refrattari provenienti da colate differenti.

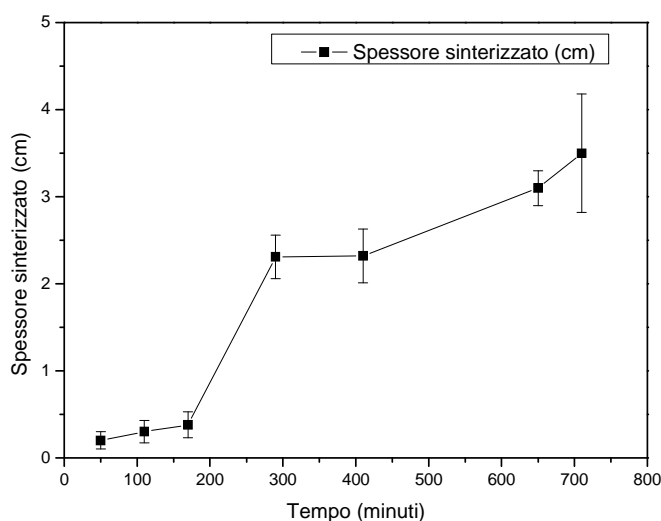


Figura 19 Andamento dello spessore sinterizzato all'aumentare del tempo all'interno della paniera.

Come si nota, dalla figura 19, lo spessore sinterizzato aumenta solo leggermente tra il riscaldamento a 800°C e una colata singola. Evidentemente, il tempo di una colata del genere (circa un'ora) non è sufficiente per attivare in modo significativo i meccanismi di sinterizzazione. Tra la paniera proveniente da una colata singola ed una proveniente da una colata tripla si assiste, però, ad un marcato aumento dello spessore analizzato. Infine, con le colate successive lo spessore aumenta meno in proporzione al tempo.

Il risultato è importante perché dimostra il procedere della sinterizzazione nello strato d'usura. Ovviamente, è inevitabile che oltre alla sinterizzazione avvenga anche una perdita di materiale, ma purtroppo la misurazione di tale dato è impossibile poiché durante lo svuotamento della paniera il refrattario non cotto si sbriciola e va perso. Per tale motivo il problema non è stato considerato dato che le analisi non avrebbero potuto fornire un risultato attendibile circa questa caratteristica.

I dati riguardanti lo spessore sinterizzato sono stati confrontati con quelli derivanti dalle prove meccaniche.

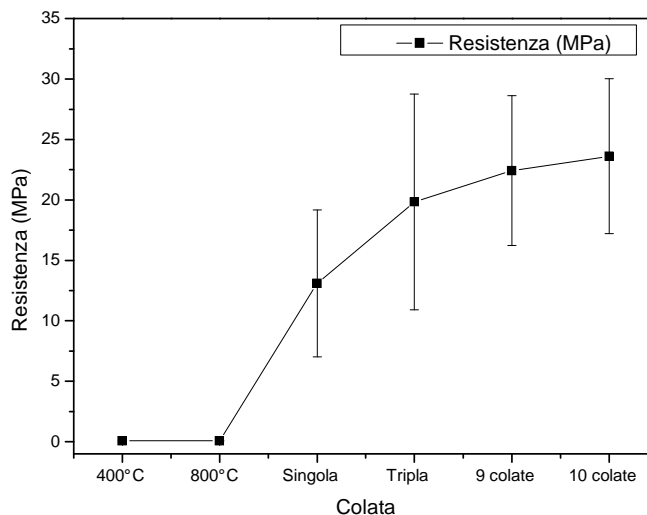


Figura 20 Profilo di resistenza in relazione al numero di colate.

I valori di resistenza meccanica (figura 20) seguono un andamento molto simile a quello dello spessore. Si può notare che la dispersione dei dati qui è molto più marcata, ma ciò è conseguente al fatto che il refrattario è un materiale fragile.

L'andamento di figura 20, inoltre, conferma che per una adeguata sinterizzazione dell'intonaco sono necessarie almeno tre colate, dopodiché si può notare come da tre a dieci colate la resistenza si assesti ad un valore pressoché costante.

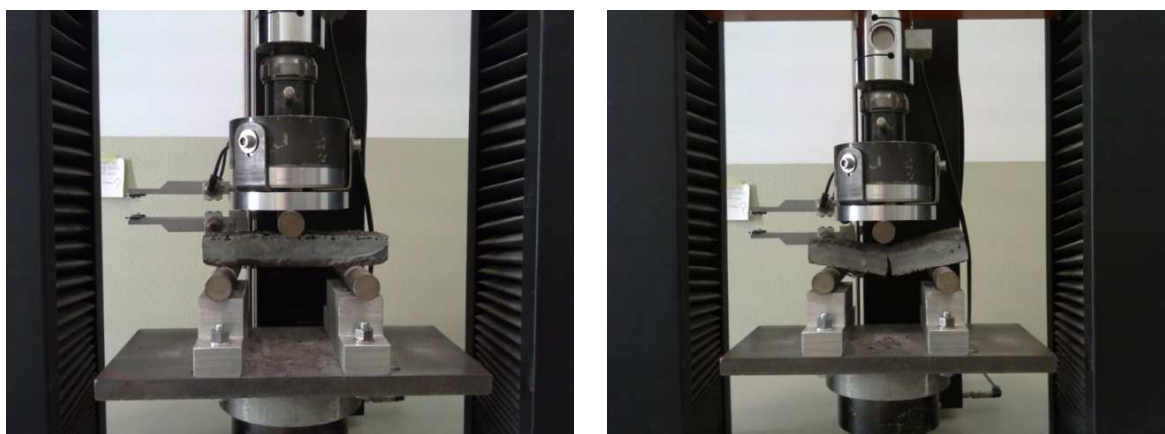


Figura 21 Due fasi della prova a flessione a tre punti di un refrattario post-colata a lunga sequenza. Si può inoltre osservare il buon stato di sinterizzazione del materiale.

La differenza più grande che si riscontra all'aumentare del numero delle colate è la variazione di composizione del refrattario. È stata analizzata solo la parte sinterizzata ossia quella più prossima all'interazione con l'acciaio. In realtà questa zona si divide in uno strato poco sinterizzato (la cui composizione è all'incirca uguale al refrattario crudo come si vede in tabella 5), e in una zona molto sinterizzata e compatta le cui caratteristiche verranno descritte in seguito.

Ossido	Crudo	400°C	800°C	Singola Interno	Tripla interno	9 Colate interno
MgO	71.31 %	68.24 %	71.78 %	71.85 %	73.36 %	45.92 %
Al₂O₃	0.89 %	0.8 %	0.71 %	1.08 %	0.96 %	18.98 %
CaO	16.77 %	18.29 %	16.83 %	16.06 %	15.9 %	20.28 %
SiO₂	4.59 %	5.36 %	4.62 %	4.38 %	3.99 %	9.18 %
Fe₂O₃	4.98 %	5.39 %	4.63%	5.26 %	4.62 %	1.96 %
Altri	1.48 %	1.92 %	1.43 %	1.37 %	1.17 %	2.38 %

Tabella 5 Confronto tra il refrattario crudo e la parte interna della paniera post-colata. Analisi eseguita con sistema XRF.

I risultati riguardanti la zona più esterna e compatta (tabella 6) evidenziano che l'ossido che varia di più, rispetto alla condizione iniziale, è l'MgO. Questo, inoltre subisce un calo molto marcato all'aumentare del numero delle colate.

Anche gli altri ossidi presentano differenze notevoli rispetto alla condizione iniziale, mentre il valore della calce resta pressoché costante fino a 5 colate per poi aumentare dopo 9 colate.

Bisogna però ricordare che in una approssimazione a 100 come quella utilizzata, se il valore di un componente cala molto, necessariamente il valore degli altri cresce. Inoltre, se un valore rimane costante significa che la sua quantità all'interno del materiale può essere leggermente diminuita.

Ossido	Crudo	Singola esterno	Tripla esterno	5 colate	9 Colate esterno	10 Colate esterno
MgO	71.31 %	66.22 %	49.66 %	53.42 %	42.2 %	47.25 %
Al₂O₃	0.89 %	1.33 %	5.76 %	7.15 %	7.75 %	6.89 %
CaO	16.77 %	13.03 %	20.65 %	15.26 %	27.57 %	24.71 %
SiO₂	4.59 %	14.4 %	18.47 %	19.9 %	15.61 %	15.81 %
Fe₂O₃	4.98 %	3.78 %	2.05 %	2 %	3.23 %	2.89 %
F	Tracce	0 %	0.75 %	0.49 %	1.38 %	0.67 %
MnO	Tracce	0.9%	1.73 %	1.04 %	0.63 %	0.82 %

Tabella 6 Confronto tra le composizioni del refrattario (parte esterna) al variare del numero delle colate.

Misurazioni ottenute con sistema *XRF*.

I tre ossidi su cui si è focalizzata la nostra attenzione sono stati l'ossido di magnesio, l'allumina e l'ossido ferrico.

In particolare l'ossido di magnesio cala del 20% già dopo tre colate e il problema conseguente a tale fenomeno è stato quello di capire dove vada a finire tale composto. È doveroso ricordare che alla temperatura di 1550°C, ossia la temperatura del bagno in paniera, è impossibile che fonda, dato che possiede una temperatura di fusione di 2800° e a maggior ragione è difficile che esso si decomponga.

È stato osservato anche il comportamento dell'allumina, poiché è risaputo che alle temperature presenti in paniera questa può interagire con l'ossido di magnesio formando uno spinello $MgO \cdot Al_2O_3$. Osservando la tabella 6 si nota che il valore di tale ossido cresce con il numero di colate, ma si stabilizza attorno al 7% da 5 colate in poi. L'aumento però non è così marcato e allarmante, anzi teoricamente se ne dovrebbe trovare un quantitativo maggiore. Ciò significa che anche una percentuale di tale ossido viene persa durante l'interazione con l'acciaio.

Infine un osservato speciale è stato l' Fe_2O_3 poiché a tali temperature tende a decomporsi con il pericolo che l'ossigeno che conseguentemente si libera vada a finire nell'acciaio. Alla luce dei risultati ottenuti con la prova *XRF* tale fenomeno si verifica poiché il suo tenore all'interno dell'intonaco refrattario cala gradualmente all'aumentare del numero di colate.

I risultati sopra descritti si possono riassumere in modo grafico e la figura 22 rende molto l'idea di ciò che accade al refrattario all'aumentare del numero di colate subite.

L'unico composto il cui contenuto aumenta dopo il processo di colata è la silice. Tale fatto non è preoccupante poiché significa che essa rimane all'interno dello stato d'usura non creando eventuali inclusioni nell'acciaio.

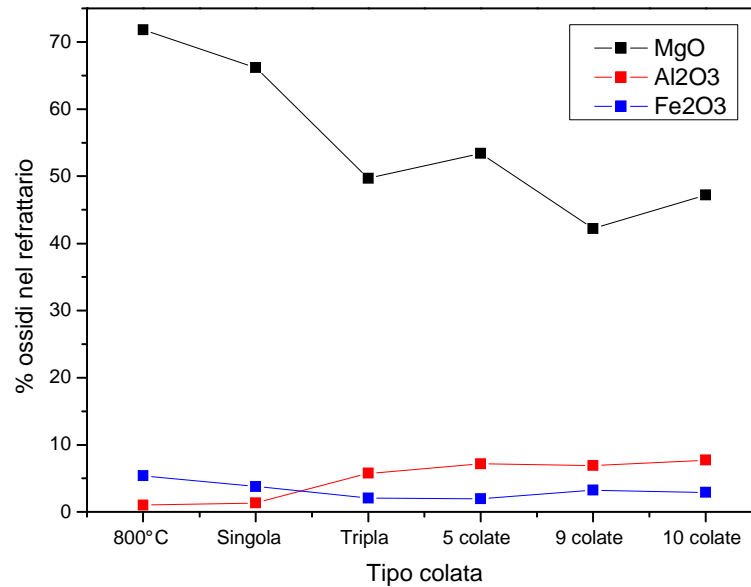


Figura 22 Andamento della percentuale di MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ contenuto nel refrattario all'aumentare del numero di colate.

Grazie all'analisi effettuata con i raggi X si può verificare quanto affermato finora. Per prima cosa osservando i risultati ottenuti con il software Match (figure 25,26,27,28) si nota che già nel refrattario che ha subito solamente una colata, si riscontra la presenza di allumina e silicati di magnesio e calce. Ciò significa che il quantitativo di tali composti è aumentato rispetto al refrattario "crudo", dove non era stato possibile rilevarli, poiché la loro presenza risultava minima.

Si ricorda, infine, che se in alcuni casi i picchi risultano leggermente spostati rispetto alla posizione conosciuta dal software, non significa che si tratta di una fase diversa, ma che a causa di rumore o di un leggero difetto durante la misura, il picco risulta shiftato di qualche grado. Tale è il caso ad esempio dello spettro del refrattario analizzato dopo 5 colate (figura 27) dove i picchi della calce risultano leggermente spostati a destra rispetto al valore conosciuto dal software Match.

Osservando gli spettri in figura 23 si notano ancor meglio le differenze tra il refrattario prima e dopo colata. Il picco a circa 42° è un picco doppio corrispondente a MgO e ad un ossido misto di Fe e Mg. Dopo tre colate rimane alta la parte relativa all'ossido misto mentre la parte relativa all'MgO si abbassa. Il secondo picco principale relativo all'MgO, a circa 62°, si abbassa ancor più, sia nell'analisi del refrattario proveniente da una colata tripla che in quello proveniente da una colata di lunga sequenza.

Il fenomeno conferma pienamente quanto ottenuto con l'analisi *XRF*, poiché all'abbassarsi dell'intensità del picco di una fase corrisponde una diminuzione del quantitativo di tale fase all'interno del materiale.

Resta però ancora aperto il problema riguardante la destinazione degli ossidi, persi durante l'interazione acciaio-paniera. L'analisi si è quindi spostata sull'acciaio, in particolare si sono ricercate inclusioni la cui composizione fosse ad alto tasso di Mg.

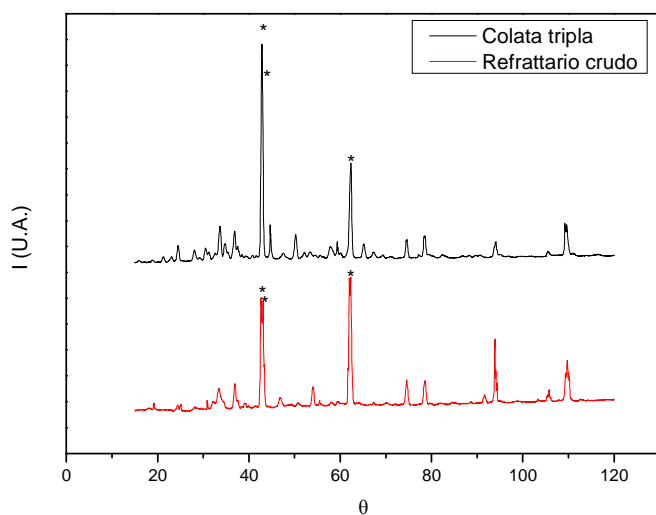


Figura 23 Confronto tra lo spettro *XRD* del refrattario crudo e lo spettro *XRD* di un refrattario di una colata tripla.

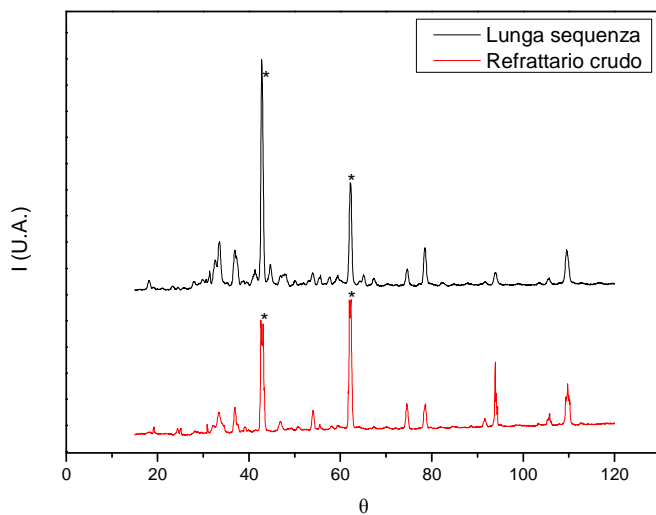


Figura 24 Confronto tra lo spettro *XRD* del refrattario crudo e lo spettro *XRD* di un refrattario di una colata a lunga sequenza.

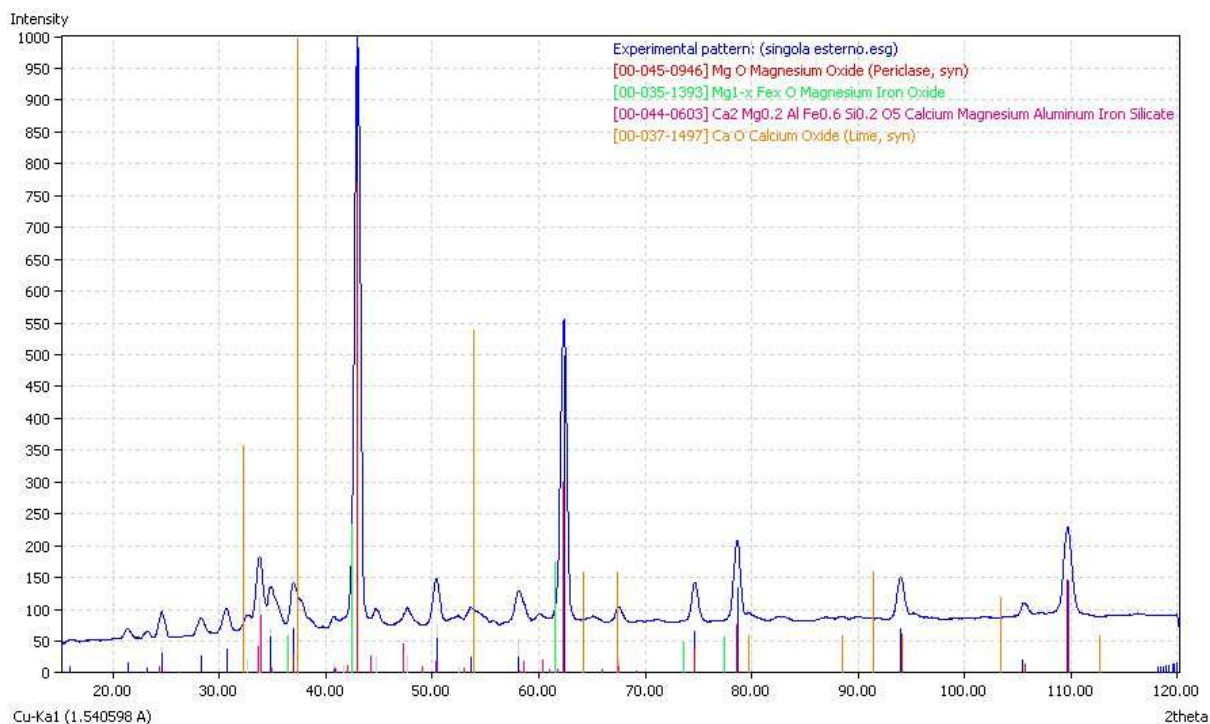


Figura 25 Particolare di analisi con software Match di un campione di polvere di refrattario proveniente da una colata singola.

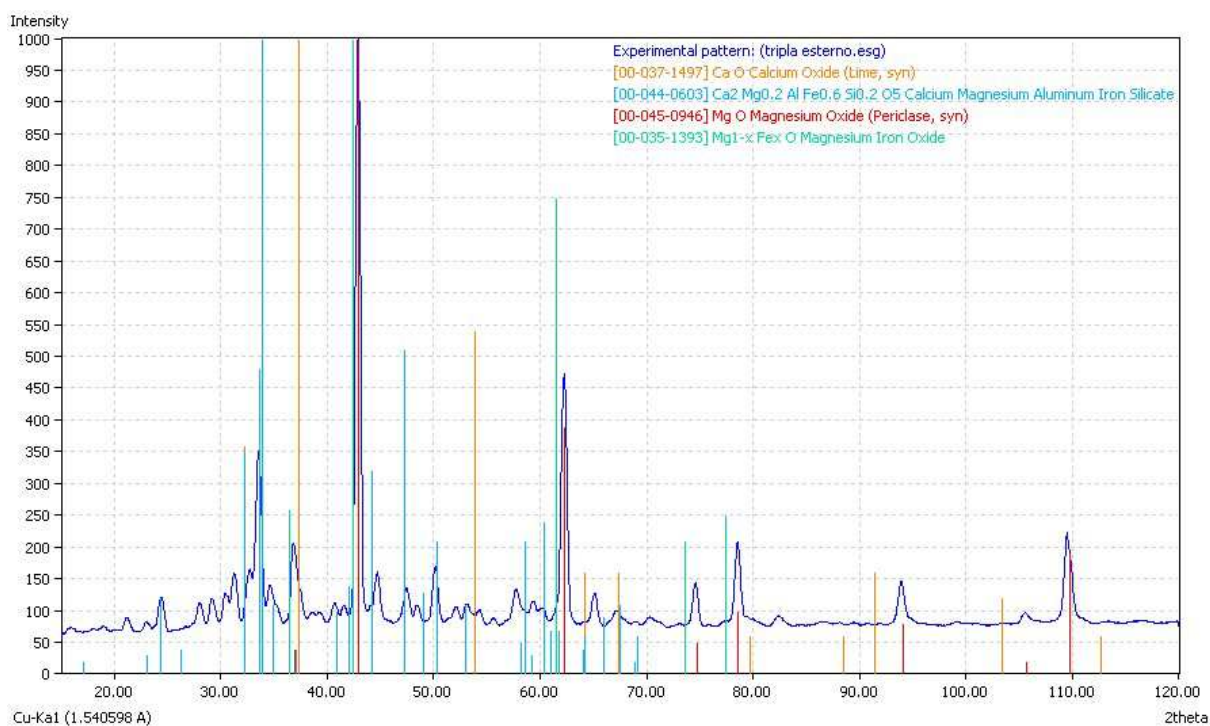


Figura 26 Particolare di analisi con software Match di un campione di polvere di refrattario proveniente da una colata tripla.

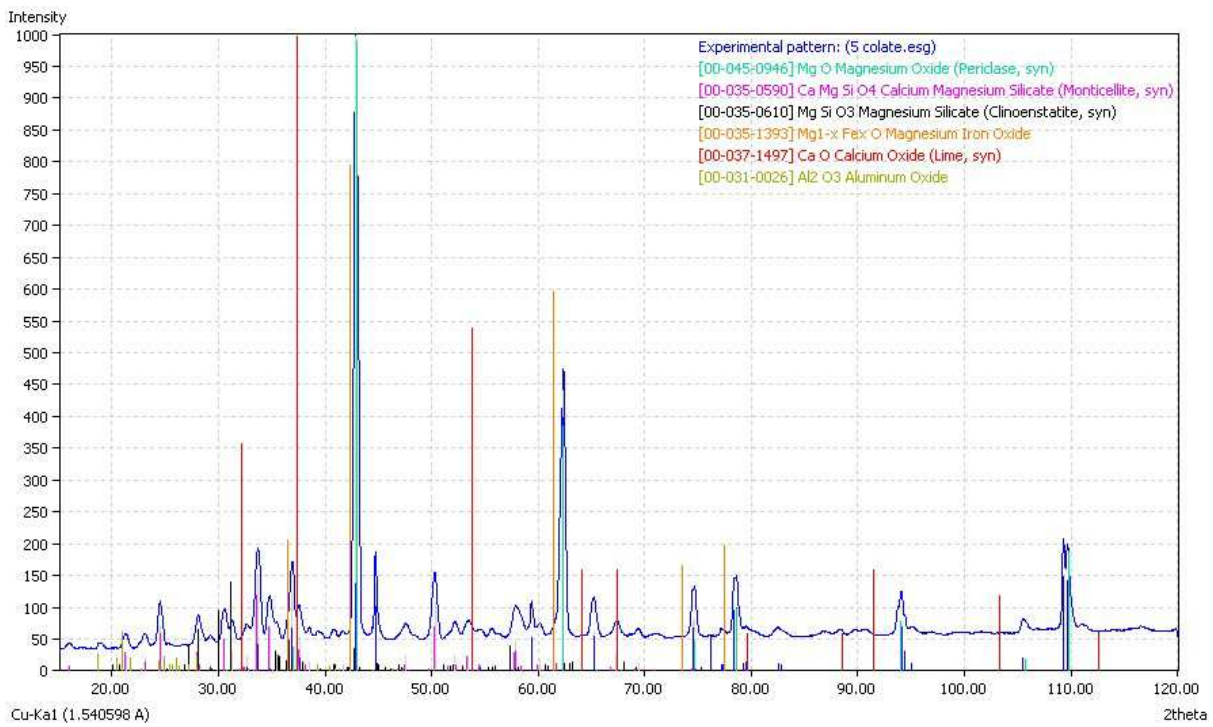


Figura 27 Particolare di analisi con software Match di un campione di polvere di refrattario proveniente da una campagna di 5 colate.

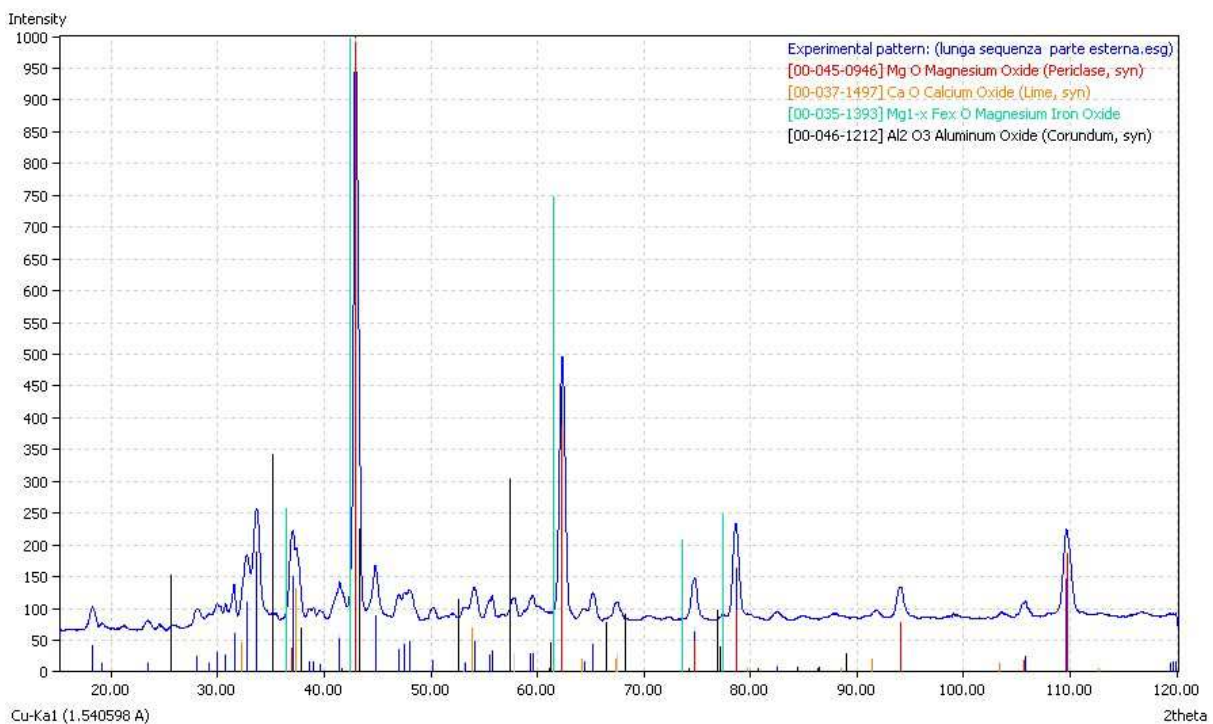


Figura 28 Particolare di analisi con software Match di un campione di polvere di refrattario proveniente da una lunga sequenza di colate.

3.3 Analisi sull'acciaio

Un grande problema per la qualità dell'acciaio è la presenza di inclusioni specie se dure e alto fondenti. Per un'acciaieria, infatti, sono assai elevate le spese conseguenti al ritrovamento di tali difetti poiché spesso costringono al declassamento di una colata di acciaio speciale, diminuendo il margine di guadagno o addirittura rendendola non vendibile.

Sono stati, allora, analizzati alcuni campioni di acciaio speciale derivanti dall'interazione con il refrattario magnesiaco fin qui studiato.

Bisogna ricordare che in media un acciaio speciale non proviene mai da una campagna di colata maggiore di tre colate. Sono stati esaminati, quindi, campioni provenienti da colate singole doppie o triple.

Già ad occhio nudo è stato possibile notare la presenza di inclusioni profonde. Grazie ad un'approfondita analisi con il microscopio elettronico a scansione si è osservata la natura morfologica e la composizione di questi difetti.

Da una analisi generalizzata (figure 29, 30) si è potuto riscontrare immediatamente che le inclusioni sono principalmente formate da Mg, Al.. La presenza del picco relativo al ferro è legata ad una eventuale presenza dell'ossido di tale metallo all'interno delle inclusioni, o perché durante l'analisi è stata colpita anche una porzione di matrice di acciaio.

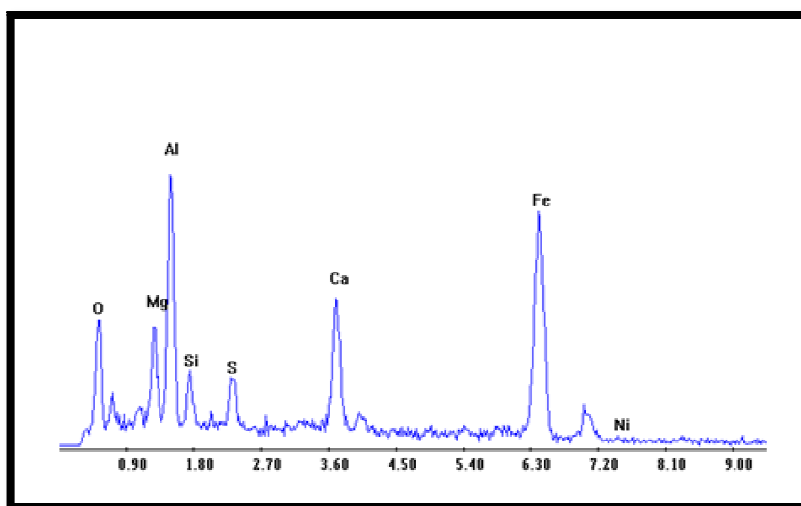


Figura 29 Spettro generalizzato ottenuto con il SEM di un'inclusione in un acciaio speciale.

A questo punto è stata eseguita un'analisi più puntuale del difetto. Aumentando gli ingrandimenti si sono riconosciute zone più scure che corrispondono alla presenza di elementi leggeri e zone chiare corrispondenti a elementi più pesanti (figura 31).

Analizzando le parti di colore nero è stato ritrovato proprio lo spinello $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, risultato suggerito dall'analisi di composizione che ha evidenziato un alto tasso di Mg e Al (figura 32). La morfologia è "a mosaico con sassi" di dimensione varia. È possibile, che durante la l'operazione di laminazione dell'acciaio tali inclusioni si rompano in pezzi di piccole dimensioni, perché fragili e quindi non deformabili. Ecco così spiegata la morfologia a mosaico.

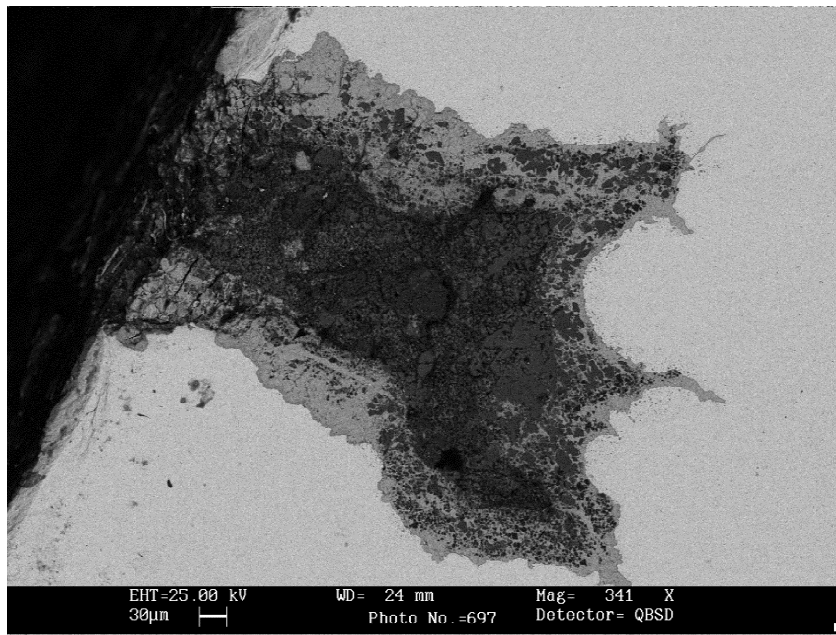


Figura 30 Immagine SEM di un'inclusione in un acciaio speciale.

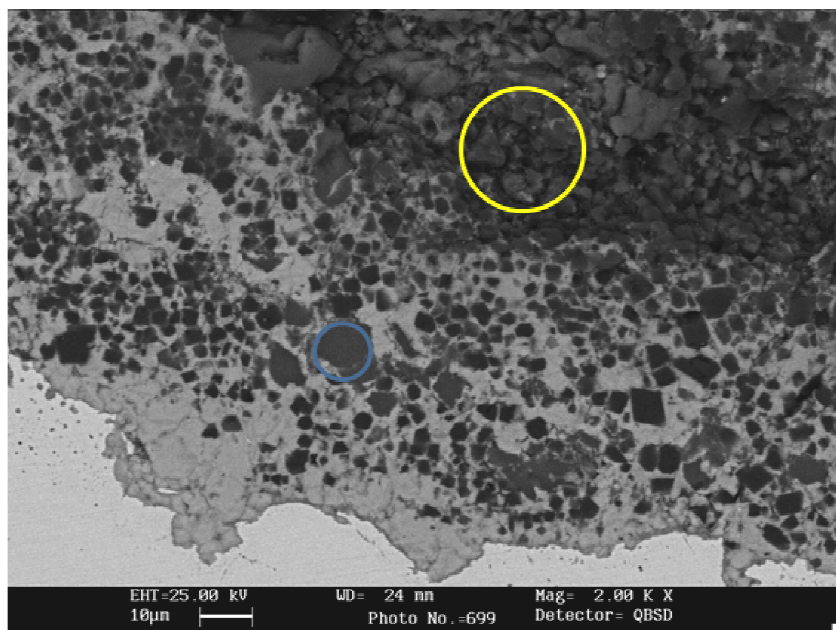


Figura 31 Immagine SEM di un'inclusione ritrovata in un acciaio speciale. Si noti la presenza di inclusioni di colorazione diversa, in particolare le nere (evidenziate in giallo) sono corrispondenti allo spinello $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

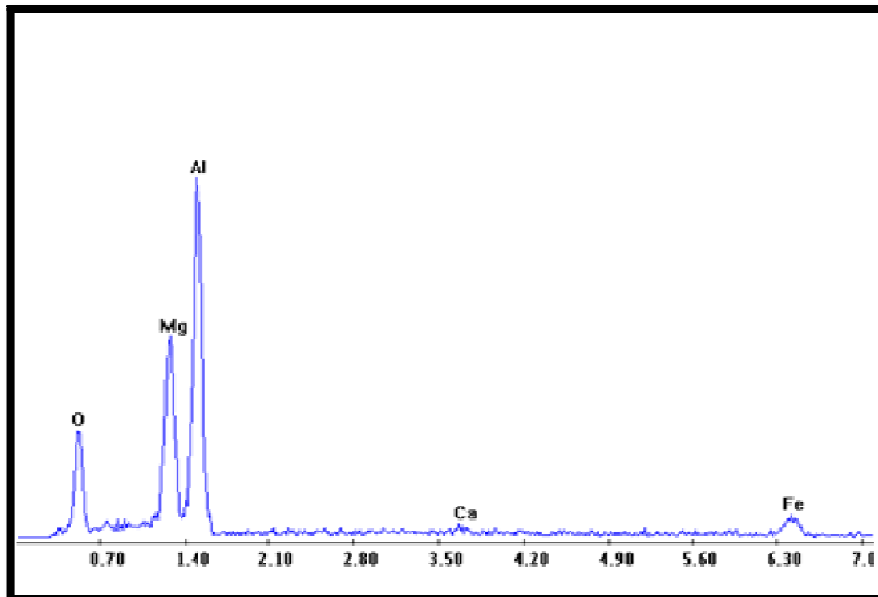


Figura 32 Spettro relativo all'inclusione nera, ossia spinello $MgO \cdot Al_2O_3$.

Le zone grigie (segnate in blu in figura 31 e il cui spettro è in figura 33) hanno una composizione diversa. Dallo spettro si nota l'alta percentuale di Si, indice della presenza di un altro tipo di inclusione, non derivante però dallo strato d'usura della paniera, ma teoricamente dal processo di affinazione o a causa di un inquinamento proveniente dalla scoria paniera.

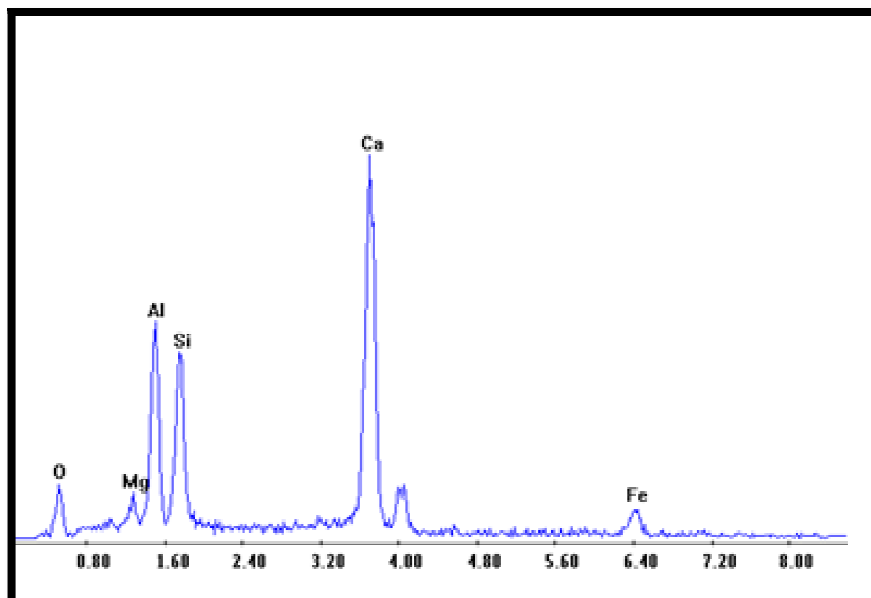


Figura 33 Spettro relativo alla zona grigia ricca in silicio.

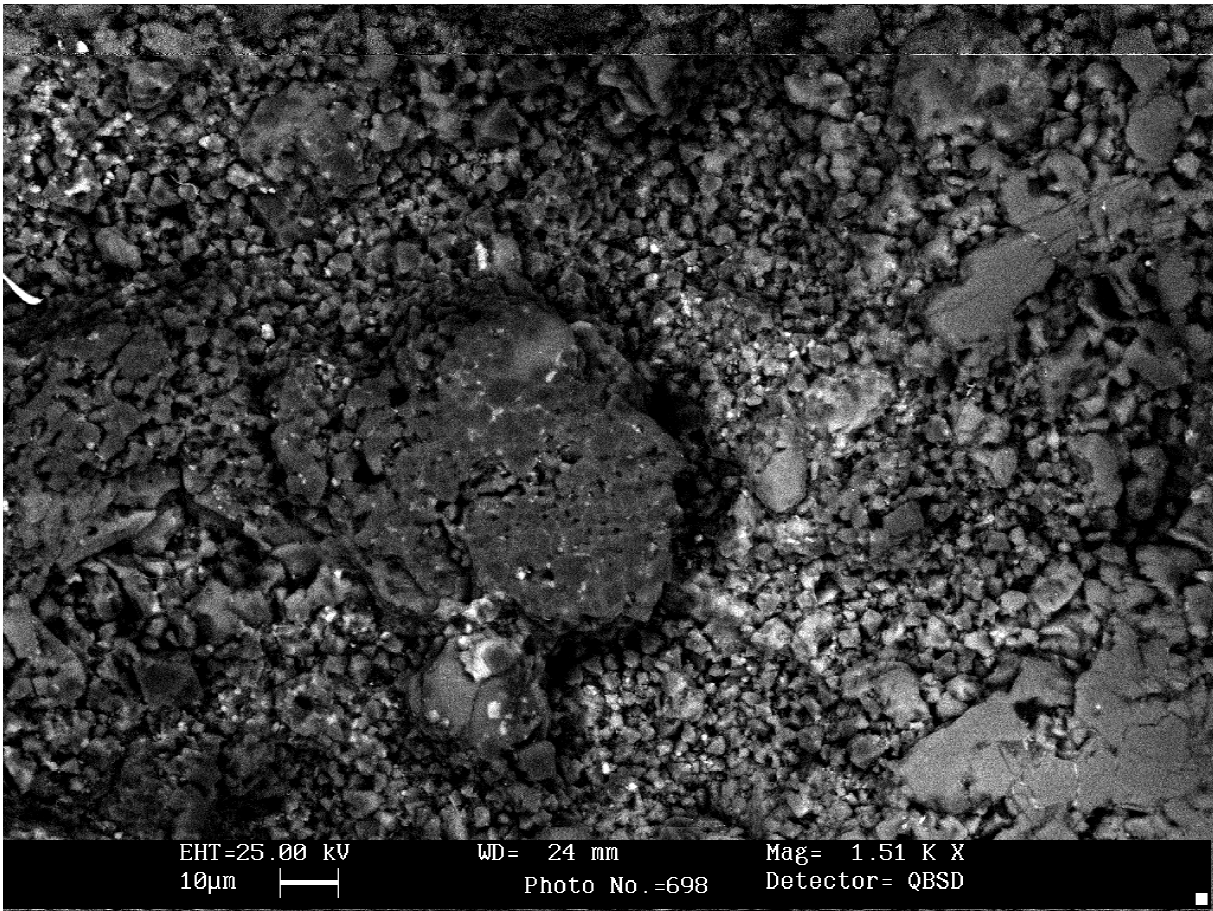


Figura 34 Particolare di uno spinello MgO·Al₂O₃.

3.4 Meccanismo di formazione dello spinello $MgO \cdot Al_2O_3$

Come detto in precedenza, dall'analisi SEM risulta che, all'interno delle inclusioni superficiali analizzate, sia presente una grossa fase contenente in gran parte Mg e Al. In un acciaio speciale è normale che sia presente una quantità abbastanza elevata di Al, poiché garantisce una grana fine nel prodotto finale. Il problema è, invece, la grande presenza di Mg che non è tra gli elementi facenti parte di un acciaio.

Fonte di tale metallo (sotto forma di ossido) è proprio il refrattario analizzato.

La complicazione deriva dal fatto che l'MgO e l'allumina a una temperatura prossima ai 1500°C formano uno spinello in soluzione solida, come dimostra anche il diagramma di stato in figura 35.

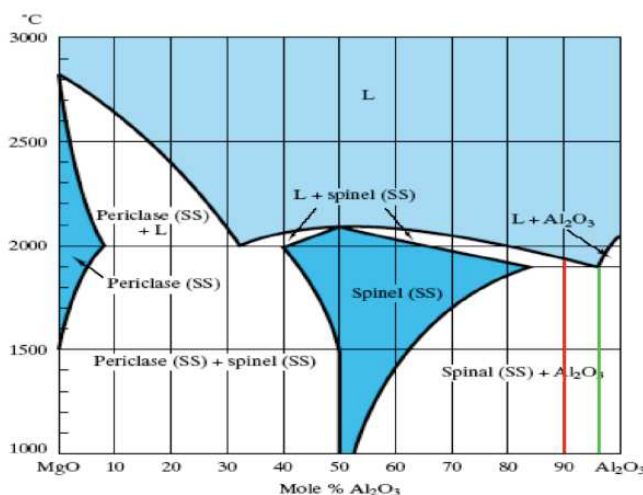


Figura 35 Diagramma di stato binario MgO Al_2O_3 . Si noti al centro la fase di spinello in soluzione solida.

Come risulta dal diagramma di stato la percentuale molare di MgO e di Al_2O_3 è del 50%. Nel refrattario studiato non manca affatto ossido di magnesio, però è presente solamente circa l'1% di allumina.

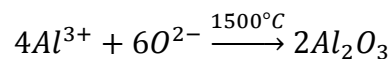
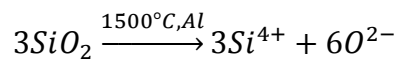
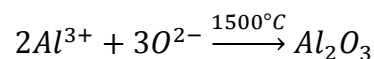
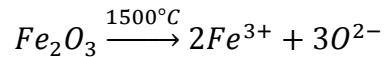
Conseguentemente deve essere presente un'ulteriore fonte di Al_2O_3 in modo che si stabiliscano le condizioni termodinamiche necessarie alla formazione dello spinello.

È assai probabile che l'allumina necessaria si formi proprio nell'acciaio stesso. È risaputo, infatti, che l'Al metallico, presente nel bagno, ha una forte tendenza ad ossidarsi specie alle alte temperature. L'ossigeno necessario affinché ciò avvenga proviene da tre origini:

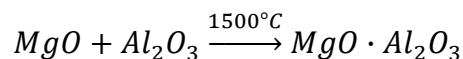
- L'aria, in quanto durante il riempimento della paniera l'acciaio liquido non è protetto e, prima che si formi la scoria basica che fa da protezione, sono necessari alcuni minuti;

- L'ossido di ferro, in quanto a 1500°C si decompone liberando ossigeno e ferro metallico (quest'ultimo non genera problemi se finisce nell'acciaio).
- La silice, in quanto ad una temperatura di 1500°C e con la presenza di alluminio metallico, che agisce da catalizzatore, si generano le condizioni tali da far decomporre tale ossido.

Il tutto si può riassumere nelle seguenti reazioni:



In seguito a tali reazioni si può affermare che si formi lo spinello secondo:



È doveroso aggiungere che la reazione di decomposizione della silice è confermata anche dal fatto che anche in siviera, dove la temperatura e le condizioni ambientali sono simili, avvenga tale tipo di reazione.

La principale pericolosità dello spinello è il fatto che si forma in soluzione solida e che ha una temperatura di fusione di 2000°C. A questo punto della fase di produzione (ossia durante la colata continua) l'acciaio non raggiunge mai una tale temperatura e tanto meno la raggiunge durante i trattamenti successivi. Ecco quindi giustificato il fatto che lo si ritrovi sotto forma di inclusione con una morfologia a "sassolini" di varie dimensioni.

Il risultato sopra riportato è confermato anche dal diagramma di Ellingham, infatti dalla figura 36 si può notare che ad una temperatura di circa 1500°C le curve relative all'MgO e all'allumina si incrociano, simbolo che ad una tale temperature sussistono le condizioni utili alla formazione dello spinello tra i due composti.

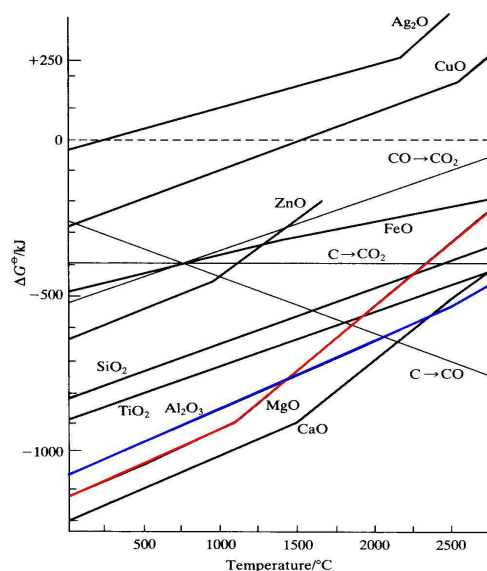


Figura 36 Diagramma di Ellingham, sono evidenziate le rette relative all'ossido di magnesio e all'allumina.

Questa scoperta è molto significativa poiché risolve il quesito, qui affrontato, circa la nascita e lo sviluppo delle inclusioni ritrovate negli acciai speciali.

In letteratura è possibile trovare conferma a quanto detto poiché il meccanismo di formazione di tale spinello è stato studiato, ma sempre dall'interazione tra l'acciaio e i mattoni refrattari MgO-C del forno elettrico e del forno siviera. La scoperta che questo composto possa originarsi anche con l'interazione dello strato d'usura della paniera è una novità e permette di provare a risolvere il problema sostituendo il tipo di refrattario utilizzato. In seguito verrà descritto il comportamento riscontrato tra l'interazione dell'acciaio con una nuova polvere refrattaria ad alto contenuto di ossido di magnesio.

3.5 Soluzioni

Dopo una consulenza con il fornitore del ceramico, è stato deciso di provare una nuova polvere refrattaria secca con un alto contenuto di ossido magnesio e priva di allumina. La scelta è ricaduta in una polvere del genere perché è stato pensato che riducendo il quantitativo di allumina disponibile per la formazione dello spinello, si potesse evitare o quanto meno ridurre la formazione di questo composto.

Inoltre la nuova polvere, almeno stando a quanto dichiarato dal fornitore, dovrebbe risultare leggermente più resistente alle alte temperature (è stato dichiarata una resistenza fino a 1750°C contro una resistenza della precedente polvere di 1700°C) ed essere più densa, garantendo una maggiore compattazione ed eventualmente riducendo così il rischio di perdite di ossido di magnesio.

Tramite le analisi *XRF* è stata verificata la composizione della nuova polvere (chiamata High-MgO) e confrontata sia con i dati comunicati dal fornitore, sia con la polvere analizzata precedentemente.

Ossido	Dati forniti polvere High-MgO	Dati rilevati polvere High-MgO	Dati rilevati polvere precedente
MgO	94.0 %	91.63 %	71.30 %
Al₂O₃	0 %	0.26 %	0.89 %
CaO	2.8 %	2.81 %	16.77 %
SiO₂	2.9 %	4.19 %	4.59 %
Fe₂O₃	0.3 %	0.75 %	4.96 %
Altri	0 %	0.36 %	1.47 %

Tabella 7 Confronto fra nuova polvere e la polvere analizzata precedentemente. È stato inserita anche la composizione della polvere H-MgO comunicata dal fornitore. Dati ottenuti con sistema *XRF*.

Come si nota dalla tabella 7 la composizione è simile a quella teorica, ma con delle piccole e importanti differenze. Innanzitutto è sempre presente una piccola parte di allumina anche se essendo un valore molto basso può essere valutato solo con le precauzioni del caso, poiché molto influenzato dall'errore sperimentale.

Come nella polvere precedente, è presente molta più silice del valore teorico sempre per il fatto che essendo economica, i produttori tendono a metterne più del dovuto.

Per quanto concerne l'ossido di ferro e la calce i valori sono assai simili a quelli forniti.

Infine, confrontando la nuova polvere con la precedente si nota subito la grossa differenza nel valore di ossido di magnesio che rende la H-MgO più pregiata.

In questo caso non è stata analizzato il comportamento della polvere in seguito ai trattamenti termici a 400°C e 800°C, poiché si è preferito verificare più attentamente lo stato del refrattario dopo colata. Inoltre, se nella polvere precedente i due trattamenti non avevano portato a nessuna modificazione significativa, in questa nuova formulazione più resistente alle alte temperature, delle temperature così “basse” non possono generare nessun problema.

Per quanto concerne l’analisi sul refrattario post-colata per prima cosa è stata analizzato l’andamento dello spessore sinterizzato. È doveroso dichiarare però, che trattandosi di una prova, la fornitura della polvere è stata limitata ed è stato deciso di utilizzarla solamente in paniere destinate a colate triple (le più comuni per gli acciai speciali) e per colate a lunga sequenza, dove si riscontrava una grossa variazione di composizione nella polvere precedentemente analizzata.

TIPO	Spessore sinterizzato refrattario H-MgO (cm)	Spessore sinterizzato Refrattario precedente (cm)
Colata tripla	2.25 ± 0.33	2.31 ± 0.25
Colata lunga sequenza	2.68 ± 0.25	3.1 ± 0.20

Tabella 8 Confronto dello spessore sinterizzato dopo colata tra i due refrattari analizzati.

Come si nota dalla tabella 8, il comportamento non varia molto anche se comunque con la nuova formulazione lo strato sinterizzato è leggermente minore rispetto allo strato d’usura precedente. Tale risultato molto probabilmente è legato alla maggiore resistenza termica del refrattario H-MgO.

I risultati delle prove meccaniche (tabella 9) dimostrano che anche le caratteristiche meccaniche confermano la grande resistenza termica del refrattario. Infatti, il refrattario che ha subito tre colate oltre a sinterizzarsi meno è anche molto meno resistente del refrattario standard. Invece, per quanto concerne il refrattario analizzato dopo una lunga sequenza di colata, la resistenza tra i due tipi di materiali è pressoché uguale.

TIPO	Resistenza meccanica refrattario H-MgO (MPa)	Spessore sinterizzato Refrattario precedente (MPa)
Colata tripla	9.08 ± 1.11	19.84 ± 8.93
Colata lunga sequenza	21.41 ± 2.60	22.43 ± 6.2

Tabella 9 Confronto della resistenza meccanica dopo colata tra i due refrattari analizzati

Anche in questo caso è stata analizzata la differenza di composizione con il metodo *XRF* tra la parte interna, meno sinterizzata e più lontana dal contatto con l'acciaio e la parte immediatamente a contatto con il metallo liquido.

Dalla tabella 10 si capisce che lontano dall'acciaio la composizione non cambia per niente, né nel caso della colata tripla, né tanto meno in quella a lunga sequenza.

Ossido	H-MgO crudo	H- MgO post-colata tripla	H-MgO post-colata lunga sequenza
		Parte interna	Parte interna
MgO	91.63 %	89.99 %	91.14 %
Al₂O₃	0.26 %	0.68 %	0.35 %
CaO	2.81 %	3.17 %	3.03 %
SiO₂	4.19 %	4.62 %	4.22 %
Fe₂O₃	0.75 %	0.78 %	0.71 %
Altri	0.36 %	0.76 %	0.55 %

Tabella 10 Confronto tra refrattario H-MgO crudo e parte interna sinterizzata proveniente da colata tripla e lunga sequenza.

Dati ottenuti con sistema *XRF*.

Il discorso è leggermente diverso per quanto concerne lo strato esterno (tabella 11). Qui infatti la composizione rimane circa costante per quanto relativo alla colata tripla, ma varia abbastanza nella colata a lunga sequenza.

Il dato assai rilevante è che nel refrattario analizzato dopo la colata tripla il valore dell'ossido di magnesio cambia solo di un paio di punti percentuali a differenza del caso precedente dove dopo tre colate se ne perdeva quasi il 20 %. Questo risultato è molto incoraggiante poiché suggerisce la maggiore resistenza di questo refrattario e abbassa incredibilmente la probabilità che si formi lo spinello $MgO \cdot Al_2O_3$ data la scarsa propensione da parte del refrattario di fornire uno dei due ossidi indispensabili all'origine del difetto.

Nel refrattario analizzato dopo una colata a lunga sequenza si verifica, anche se in misura meno marcata, il problema precedente. Tale risultato, però, se relazionato al tipo di acciaio che solitamente subisce una tipologia di colata simile, non è troppo negativo poiché in un acciaio più economico è tollerabile la presenza di un leggero quantitativo di inclusioni.

Un ulteriore dato da osservare in tabella 11 è che nel refrattario analizzato dopo una lunga sequenza di colata sia presente quasi il 3% di composti non menzionati finora. Di questi ben l'1.20% è formato da ossido di manganese. Questo componente non deriva né dal refrattario (visto che nella composizione iniziale la sua percentuale era nulla), né dall'acciaio. La

sorgente è da ricercare nella scoria siviera ricca di tali elementi. Questa cioè è un'indicazione che una parte di scoria è riuscita a passare in paniera inquinando l'acciaio.

Ossido	H-MgO crudo	H-MgO post-colata tripla Parte esterna	H-MgO post-colata lunga sequenza Parte esterna
MgO	91.63 %	88.11 %	70.49 %
Al₂O₃	0.26 %	3.31 %	6.46 %
CaO	2.81 %	2.67 %	7.62 %
SiO₂	4.19 %	4.84 %	12.05 %
Fe₂O₃	0.75 %	0.67 %	0.65 %
Altri	0.36 %	0.4 %	2.73 %

Tabella 11 Confronto tra refrattario H-MgO crudo e parte esterna sinterizzata proveniente da colata tripla e lunga sequenza.

Dati ottenuti con sistema XRF.

Osservando la figura 37 è possibile rendersi conto che anche il quantitativo di ossido di ferro essenzialmente non varia né in seguito alla colata tripla, né dopo la colata a lunga sequenza. Ciò significa che con tale refrattario si limita molto anche il quantitativo di ossigeno liberato in seguito alla dissoluzione dell'ossido, necessario all'Al metallico presente nel bagno a formare allumina, ossia uno dei due componenti dell'inclusione precedentemente analizzata.

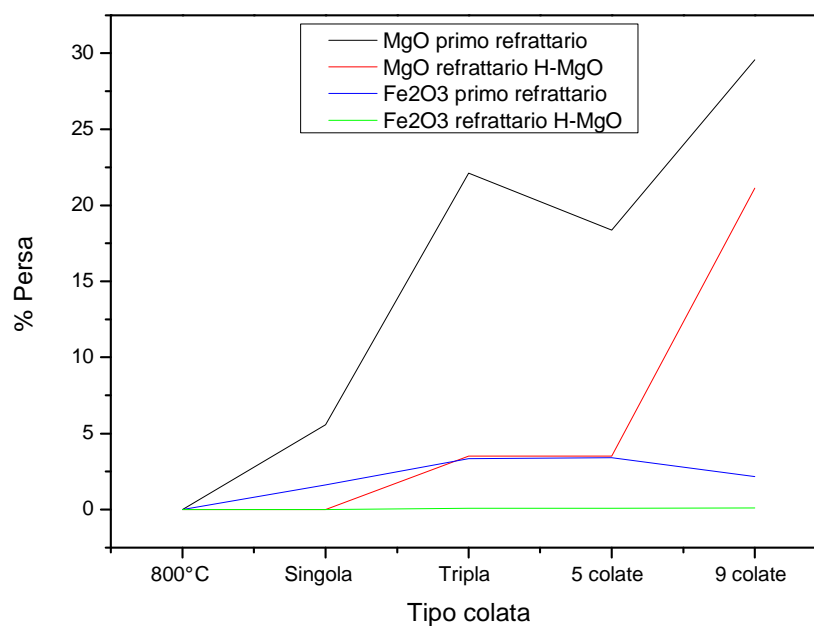


Figura 37 Confronto tra la percentuale persa di MgO e Fe₂O₃ nel refrattario H-MgO e in quello analizzato precedentemente.

Anche l'analisi *XRD* ha evidenziato la buona tenuta del refrattario dopo tre colate e la variazione di composizione in quello post colata a lunga sequenza.

In figura 38 è possibile osservare, infatti, come lo spettro del refrattario crudo e quello del refrattario dopo tre colate siano sostanzialmente uguali. Le differenze più marcate si vedono nello spettro del refrattario dopo colata lunga sequenza dove i picchi relativi all'MgO, rispettivamente a circa 42° e a circa 62°, sono molto più bassi rispetto a quelli del refrattario crudo e post colata tripla. Questo risultato è una conferma al fatto che in tale situazione avvenga una perdita abbastanza consistente di tale componente e che probabilmente questo vada a inquinare l'acciaio.

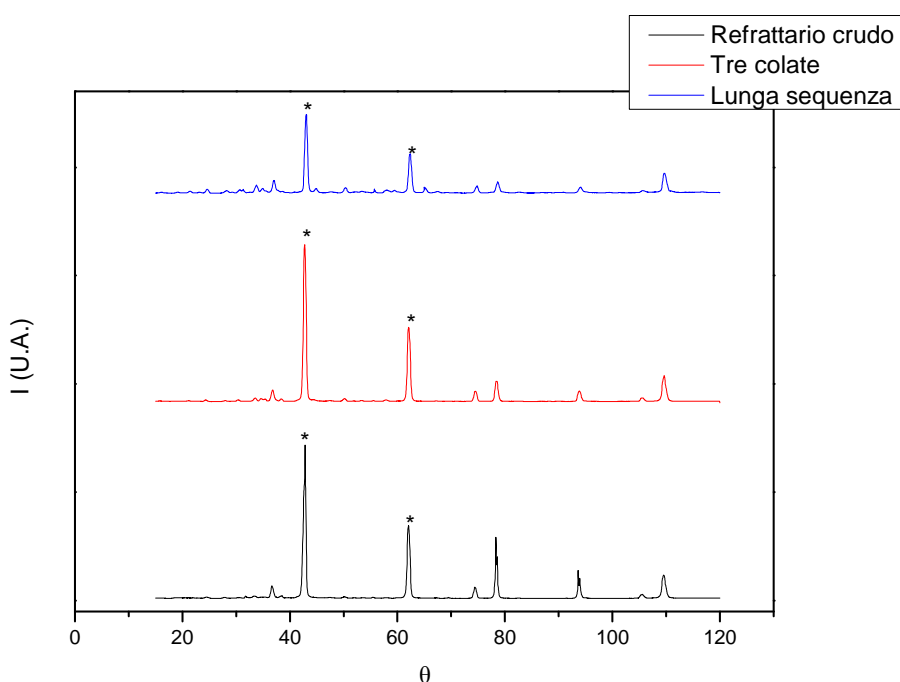


Figura 38 Confronto tra gli spettri *XRD* relativi alla parte esterna del refrattario H-MgO crudo, dopo tre colate e dopo una colata a lunga sequenza.

Non possono essere riportati i risultati sull'acciaio che ha interagito con tale tipologia di refrattario poiché i lunghi tempi di attesa non hanno permesso di analizzare i provini necessari.

Capitolo 4

L'influenza del legante organico del refrattario nel quantitativo di idrogeno all'interno dell'acciaio.

Come già accennato in precedenza, non è stato per nulla facile determinare la quantità di legante zuccherino presente all'interno della polvere. Il fornitore, infatti, non rende noto tale quantitativo e non è stato possibile determinarlo con il sistema Leco poiché non si è potuto far arrivare lo standard adatto. Lo strumento indicava che era presente un valore molto maggiore allo standard disponibile e si è deciso di provare a stimare il quantitativo di legante, o quanto meno la sua percentuale di idrogeno, con un metodo alternativo.

La misurazione di tale parametro è stata eseguita con un metodo empirico, partendo dal presupposto che in una soluzione di acqua e zucchero questo si scioglie se posto in agitazione. Sono state preparate due miscele di 10 ml di acqua contenenti 10 grammi di polvere refrattaria e si sono poste in agitazione con una bacchetta di vetro.

Una miscela è stata inserita in ambiente termostato a 120°C per 12 ore. Dopo il trattamento termico a tale temperatura si è stimato che la polvere contenesse una percentuale di acqua di cristallizzazione ed è stata pesata. Il valore di peso è stato nominato *Y*.

La seconda miscela è stata posta in forno a 800°C per un'ora e mezza. Tale polvere, grazie al trattamento termico ad alta temperatura, risultava anidra e il valore del suo peso è stato nominato *Z*.

È stato così possibile calcolare il quantitativo di acqua di cristallizzazione presente all'interno del refrattario con la formula:

$$Acqua (g) = Y - (10g - Z).$$

Sfruttando tale valore si può calcolare la percentuale di idrogeno presente attraverso:

$$H_2(\%) = Acqua(g) \times \frac{2}{18}$$

dato che il peso molecolare della molecola di idrogeno è 2 g/mol e il peso molecolare dell'acqua è 18 g/mol.

Sono state quindi eseguite diverse prove analoghe in modo da avere un campione statistico ed è stato calcolato che all'interno del legante sia presente circa il 7% di idrogeno.

A conferma del risultato ottenuto è stato monitorato il quantitativo di idrogeno molecolare presente all'interno dell'acciaio con l'uso della sonda Hydris.

Per avere un valore di riferimento è stata effettuata una misurazione alla fine del trattamento di affinazione dove il quantitativo di idrogeno si trova al valore più basso della fase di produzione.

Sono state quindi effettuate tre misurazioni all'interno della paniera, ossia 10 minuti, 25 minuti e 40 minuti dopo il riempimento della paniera con l'acciaio proveniente dal forno siviera.

Come si nota, dalla tabella 12, il valore del quantitativo di idrogeno presente nel bagno raddoppia dopo 10 minuti per poi diminuire gradualmente con il passare del tempo. Il picco iniziale è dovuto proprio alla dispersione di idrogeno del legante dello strato di usura.

Fortunatamente però grazie ai moti convettivi presenti all'interno della paniera, l'idrogeno finisce in scoria e il quantitativo all'interno dell'acciaio diminuisce gradualmente.

Non è stato possibile effettuare una misurazione prima di 10 minuti, perché prima di tale tempo non si forma la scoria che fa da protezione all'acciaio liquido e l'interazione di questo con l'aria avrebbe falsato il risultato.

Rilevazione	Idrogeno (ppm)
Fine affinazione	1.45 ± 0.33
10 minuti	2.81 ± 0.24
25 minuti	2.62 ± 0.36
40 minuti	2.48 ± 0.29

Tabella 12 Valori del quantitativo di idrogeno misurati con la sonda Hydris.

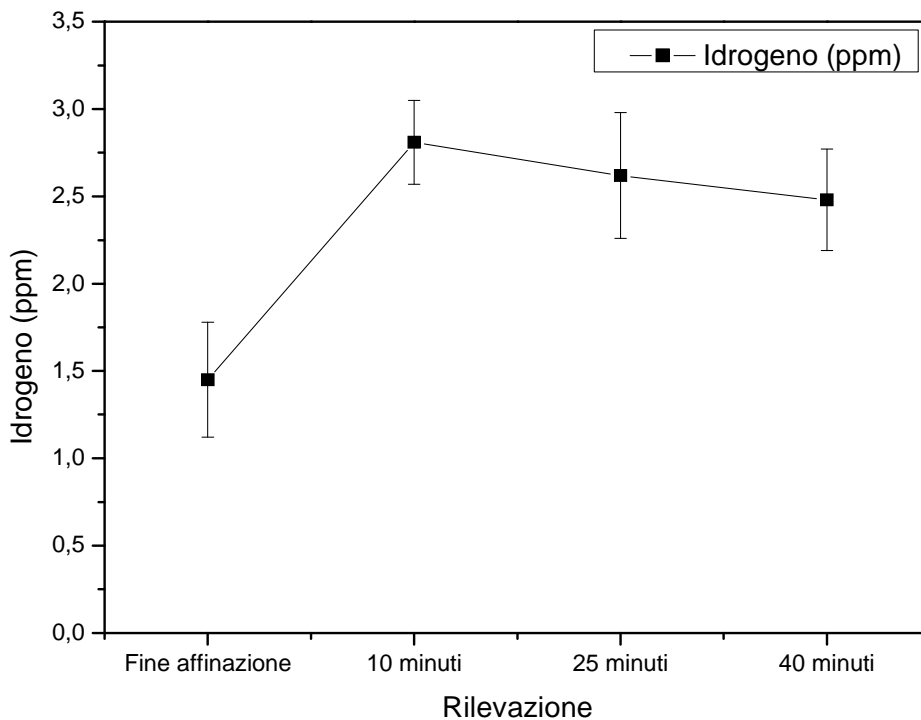


Figura 39 Andamento del quantitativo di idrogeno in relazione al tempo di misurazione.

È possibile pensare, allora, che esista una relazione tra lo spessore sinterizzato dello strato di usura e il quantitativo di idrogeno all'interno dell'acciaio. In particolare, questo diminuisce all'aumentare dello spessore sinterizzato poiché il refrattario si compatta sempre di più limitando la fuoriuscita di idrogeno. Ciò è favorito anche dall'eventuale formazione di idrogeno molecolare con raggio atomico di 74.14 pm a fronte di soli 53 pm dell'idrogeno atomico.

Il fattore primario per la diminuzione di idrogeno all'interno del bagno, però, è legato al fatto che dopo un determinato tempo la fonte di tale elemento si esaurisce poiché il legante organico si consuma e si brucia.

Attraverso un modello matematico è stato possibile costruire il grafico in figura 40 che rende bene l'idea di quanto appena affermato.

In realtà il valore tenderebbe asintoticamente a zero in un tempo infinito, ma per ragioni di rappresentazione grafica è stato deciso di far giungere la curva del tenore di idrogeno al valore di partenza in un tempo di 600 minuti.

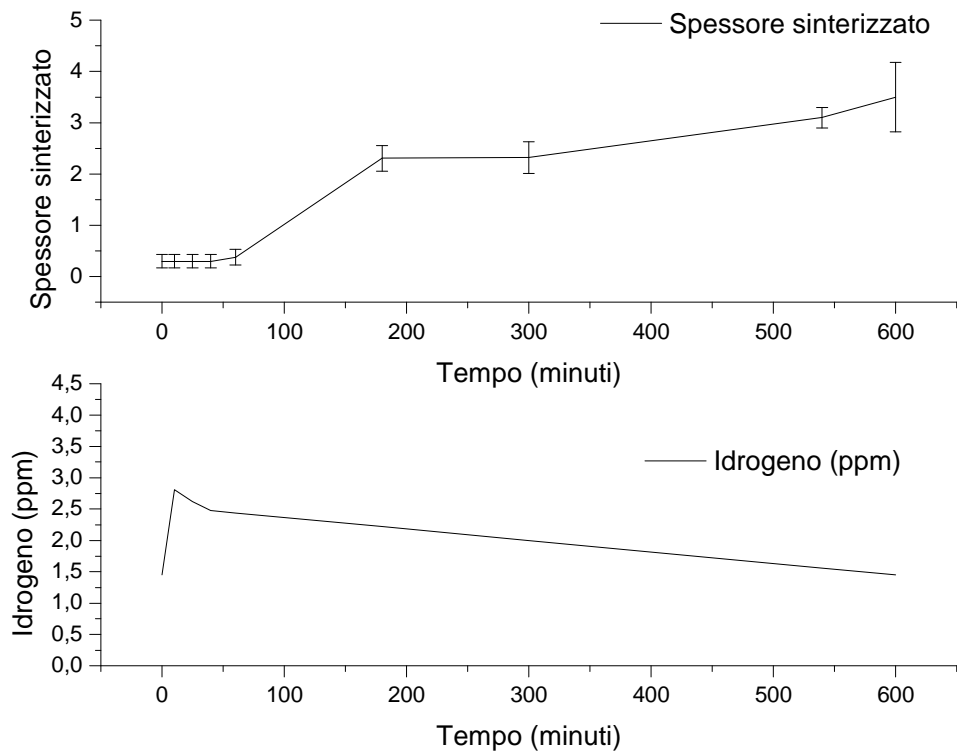


Figura 40 Andamento dello spessore sinterizzato con il modello creato circa il quantitativo di idrogeno nell'acciaio.

Se si considerasse il delta del quantitativo di idrogeno in paniera rispetto al valore misurato alla fine del trattamento di affinazione, invece, si potrebbe stimare che in un tempo tendente a infinito la quantità di idrogeno tenderebbe a zero, sempre grazie ai fenomeni sopra descritti.

Capitolo 5

Conclusioni

I risultati ottenuti analizzando la polvere refrattaria standard, permettono di affermare con certezza che all'interno della paniera, dove la temperatura è di 1550°C, avvengono le condizioni termodinamiche per cui si formi lo spinello $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, grazie alla grande presenza di MgO e alla disponibilità di allumina proveniente sia dal refrattario, sia formatasi dall'interazione tra ossigeno e alluminio metallico presente nel metallo liquido.

Tale scoperta è stata fondamentale per migliorare la qualità dell'acciaio, poiché è stata compresa la fonte delle numerose inclusioni ritrovate, che per un'acciaieria costituiscono un grande problema qualitativo dato che rendono meno funzionale un acciaio speciale.

Usando una polvere refrattaria ad alto contenuto di magnesio (e con una bassissima quantità di allumina) si è risolto il problema almeno per quanto concerne la colata più significativa per la produzione di acciaio speciale, ossia la colata tripla.

È stato però fin qui tralasciato l'aspetto economico della questione. Infatti, il refrattario ad alto contenuto di magnesio, in quanto più resistente alle alte temperature e più pregiato, ha un costo molto più elevato di quello inizialmente usato.

A ragione di ciò, una possibile soluzione è quella di differenziare l'uso del refrattario, utilizzando cioè il refrattario standard ed economico nelle colate singole (dato che in questa tipologia di colata la perdita di MgO è assai limitata e non sono state ritrovate inclusioni nei campioni analizzati) e nelle colate a lunga sequenza, usate per gli acciai più economici. Invece si destina il refrattario H-MgO nelle colate triple destinate agli acciai speciali data l'ottima resistenza dimostrata.

È chiaramente da verificare la fattibilità di tale ipotesi in opera, perché aumenterebbe la difficoltà di preparazione di una paniera.

In futuro per verificare ulteriormente quanto scoperto verrà utilizzato un tracciante a base di solfato di bario che descriverà il percorso effettuato dall'ossido di magnesio per formare lo spinello $MgO \cdot Al_2O_3$.

Un'ulteriore problematica legata alla presenza di inclusioni solide alto fondenti è il clogging; con tale termine si intende la deposizione di particelle estranee all'acciaio sulle pareti del tuffante che collega la panierina alla lingottiera. Le conseguenze dirette sono una diminuzione della produttività (legata alla diminuzione del diametro utile del tuffante) e l'inquinamento superficiale dell'acciaio poiché le particelle debolmente legate al tuffante possono passare con facilità sul metallo liquido, rendendo la colata non conforme con relativo impatto sui costi.

In questa esperienza non si sono trovati particolari problemi di clogging dovuti alle inclusioni sopra citate, probabilmente a causa della grande affinità tra inclusioni formate e acciaio liquido.

Per quanto concerne l'influenza del legante zuccherino nel contenuto di idrogeno dell'acciaio, una soluzione potrebbe essere quella di sperimentare una tipologia di legante differente, contenente una percentuale più bassa di tale elemento. Bisogna comunque sottolineare che i risultati ottenuti sono stati comunque positivi in quanto i moti convettivi all'interno della panierina riescono a condurre la maggior parte dell'idrogeno in scoria limitando l'inquinamento del metallo.

Bibliografia

- [1] G. Violi, “Processi Siderurgici. La fabbricazione della ghisa e dell’acciaio”, 1972, Milano, Etas Kompass Editore;
- [2] W. Nicodemi, “ Siderurgia. Processi e impianti”, 1994, Milano Associazione Italiana di Metallurgia;
- [3] E. Plöckinger, O. Etterich, “Electric Furnace Steel Production”, 1985, Chichester, John Wiley and Sons;
- [4] B.H. Amstead, P.F. Ostwald, M.L. Begeman, “Manufacturing Process”, 1986, Chichester, John Wiley and Sons;
- [5] “The Making, Shaping and Treatment of Steel”, vol. 11 Ironmaking, 1999, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh PA;
- [6] “The Making, Shaping and Treatment of Steel”, vol. 9 Casting, 1999, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh PA;
- [7] G.M. Paolucci, “Lezioni di Metallurgia”, vol 1, 2000, Padova, Ed. Libreria Progetto Padova;
- [8] G.M. Paolucci, “Lezioni di Metallurgia”, vol 2, 2000, Padova, Ed. Libreria Progetto Padova;
- [9] X. Zhou, Z. Tang, G. Qu, “Thermal stress and thermal fatigue analysis of the continuous casting tundish cover”, 2010, Materials Science and Engineering A, 527 2327-2334;
- [10] Yang S., Li, Zhang J., K. Paslee, Whang Z., “Behavior of MgO·Al₂O₃ Based Inclusion in Alloy Steel During Refining Process”, 2010, Journal of Iron and Steel Research, International, 17(7), 1-6;
- [11] M. Bavand-Vandchali, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, H.R. Rezaie, C.G. Aneziris, “The influence of in situ spinel formation microstructure and phase evolution on MgO-C refractories”, 2008, Journal of the European Ceramic Society, 28 563-569;
- [12] Yue Q., Zou Z., Hou Q., Chen Z., “Water Modeling of Swirling Flow Tundish for Steel Continuous Casting”, 2009 Journal of Iron and Steel Research, International, 16(5), 17-22;
- [13] Liu J., Yan H., Liu L., Wang X., “Water modeling of optimizing Tundish Flow Field”, 2007, Journal of Iron and Steel Research, International, 14 (3), 13-19;

- [14] Navrotsky, O.J. Kleppa, "Thermodynamics of formation of simple spinel", 1968, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 30(2), 479-498;
- [15] R.L. Martin, J.B. West, "Solubility of Magnesium Oxide in Molten Salts", 1962, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 24, 105-111;
- [16] M.A. Sainz, A.D. Mazzoni, E.F. Aglietti, A. Caballero, "Thermochemical stability of spinel (MgO·Al₂O₃) under strong reducing conditions", 2004, Materials Chemistry and Physics, 86 (2-3), 399-408;
- [17] M. Guglielmi, "Dispense per il corso di Scienza e Tecnologia dei Materiali 2", 2008 Università degli Studi di Padova;
- [18] M. Guglielmi, "Dispense per il corso di Materiali Ceramici", 2010 Università degli Studi di Padova.
- [19] N.E. Dowling, "Mechanical Behavior of Materials. Engineering methods for deformation, fracture and fatigue", 1993, Englewood Cliffs N.J, Prentice-Hall International Edition.

Ringraziamenti

Un sentito ringraziamento va al Professor Dabalà, prima per avermi comunicato la passione per l'argomento durante il corso di Tecnologia dei Materiali Metallici e poi per la disponibilità, la cortesia e la simpatia che ha sempre dimostrato durante il periodo di tirocinio e di tesi.

Un grande ringraziamento va alle Acciaierie Venete S.p.A per la bellissima esperienza che mi hanno permesso di compiere. Un pensiero speciale va all'Ing. Buoro per i suoi consigli, suggerimenti e indicazioni che non ha mai esitato a darmi durante il periodo passato in acciaieria.

Un caro saluto va anche a Giuseppe, Ighli, Matteo e Roberto che mi hanno sempre aiutato e seguito con simpatia.

Ringrazio poi mio padre, mia madre e Andrea per tutto ciò che mi hanno dato in questo periodo di studi e per avermi sempre sostenuto.

Un affettuoso ringraziamento va a Chiara, che nei momenti difficili mi ha sempre aiutato a guardare avanti con serenità e che mi ha sempre dato la forza per affrontare i problemi.

Saluto e ringrazio i miei compagni di corso in particolare Stefano, Matteo S., Matteo R., Manuele, Alberto, Laura, Virginia, Andrea, Nicolò, per i momenti indimenticabili trascorsi in questi cinque anni.

Desidero, infine, ringraziare tutti i miei compagni di appartamento per aver reso il periodo universitario anche un divertimento.