



***Dal pane all'acciaio:
breve storia dei
refrattari***

F. Pastorino

Quando l'umanità ha conosciuto i refrattari ?

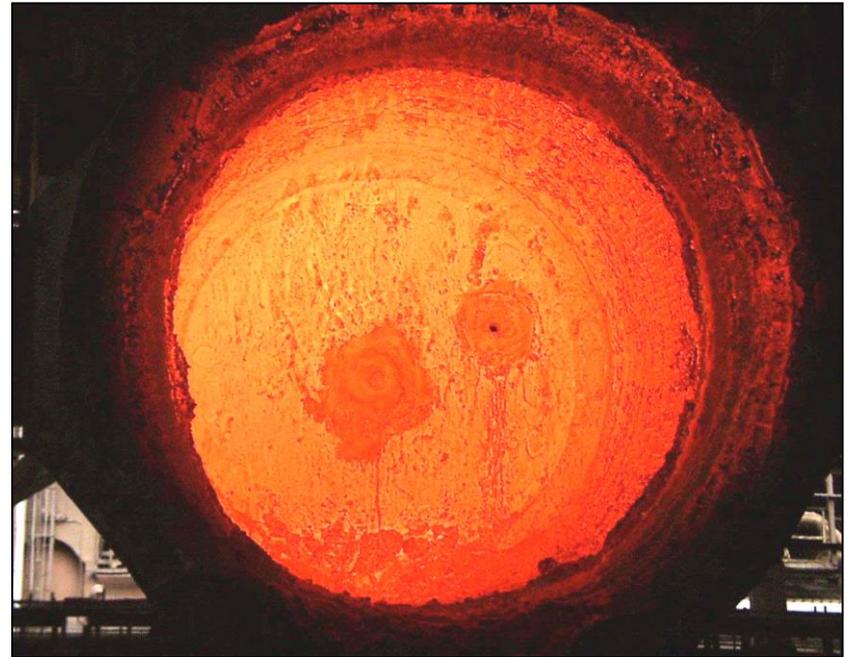
- **Già nella preistoria l'uomo aveva scoperto che alcune pietre cuocivano meglio il pane di altre**
- **I miti di creazione dimostrano che l'argilla ha sempre avuto un ruolo importante nello sviluppo della civiltà**
- **La terracotta diede ulteriore impulso all'uso di materiali specifici per la cottura: dalla cottura in vaso al forno da pane**



Cosa sono i materiali “refrattari” ?

Prodotti solidi che

- Possono sopportare **Alte Temperature**.
- Mantenere la loro **Funzione Meccanica**,
- anche in **contatto** con **Liquidi** o **Gas Corrosivi**,
- in queste **Condizioni** per un **Periodo di Tempo Richiesto**



Che cosa si ottiene con i refrattari ?

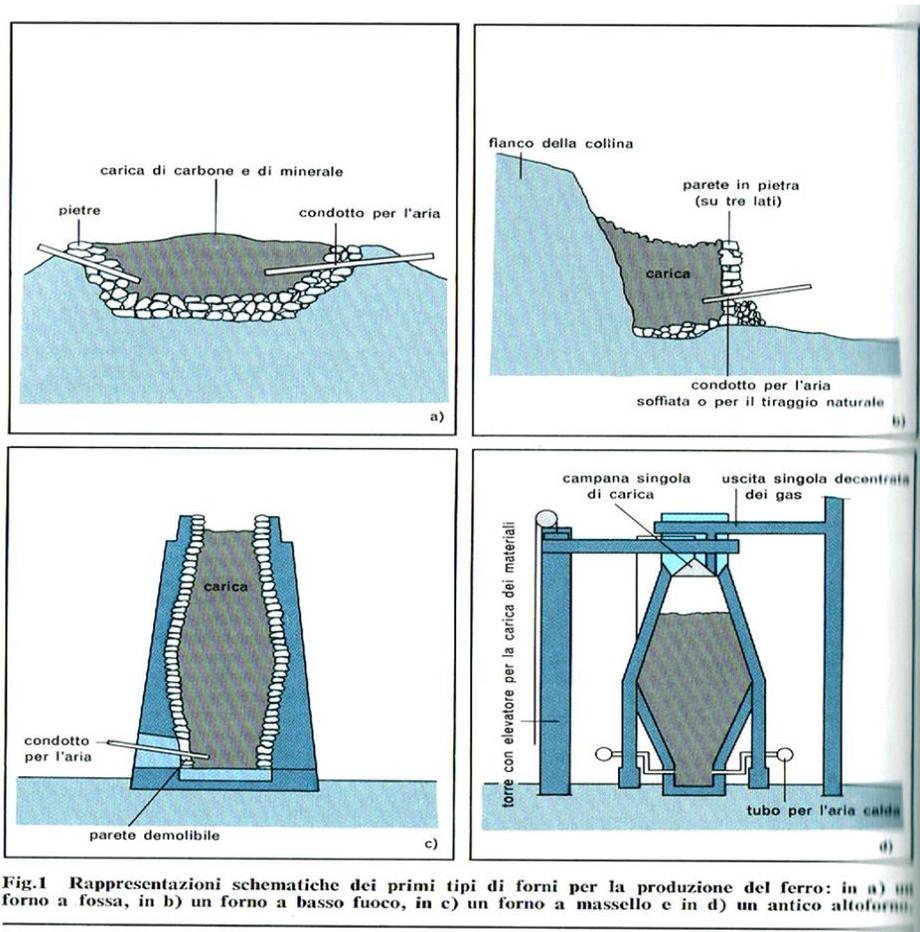
- **Proteggere il *Recipiente.***
- **Facilitare il *Processo di Produzione.***
- **Mantenere il *Calore* richiesto.**



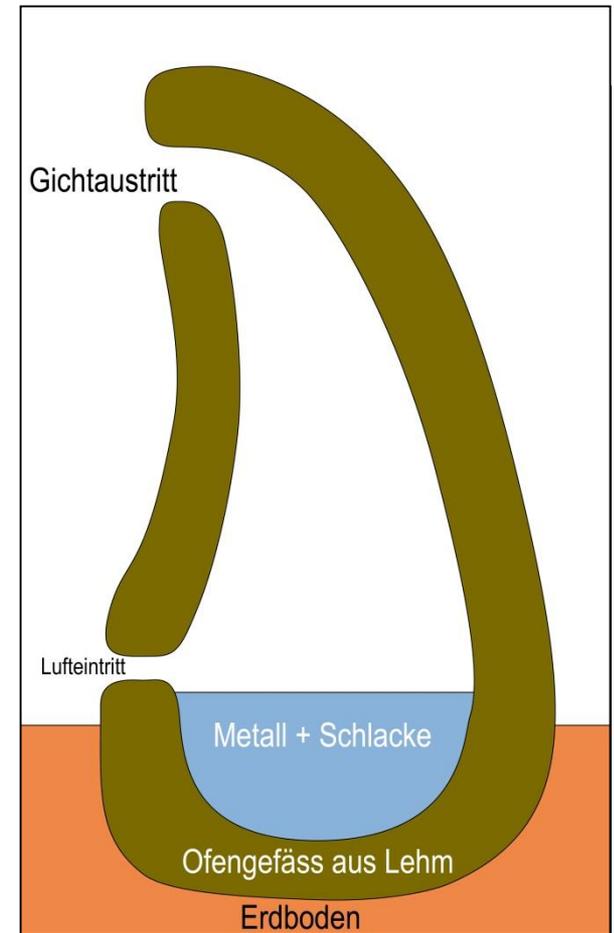
A che servono i prodotti refrattari ?

- Per tutti i ***Processi di Fusione*** nell'industria metallurgica.
 - p.e. ***Ferro (Acciaio), Alluminio, Rame.***
- Per la fabbricazione di prodotti non-metallici.
 - p.e. ***Calce Cotta, Cemento (Clinker), Vetro e Coke.***
- Per la produzione degli stessi refrattari.
 - p.e. ***Sinter Dolomite, Sinter Magnesite Ossido di Alluminio o Spinello.***

Quando è stato l'inizio dell'industria refrattaria ?



- Circa 8000 anni fa i nostri antenati trovarono che era possibile fondere il rame nei crogioli di argilla cotta:
 - Inizio dell'Età dei Metalli
 - L'argilla lavorata e cotta si chiama argilla refrattaria.
 - Differenti tipi di argilla permettevano di fondere a temperature maggiori fino alla fusione almeno parziale del ferro



**„Cottura del ferro“ con Magnetite & Carbone di legna nel Matakam,
Nord Camerun (verso il 1950)**

Come ha avuto inizio l'industria refrattaria ?

La ghisa prodotta con l'altoforno sostituì progressivamente altri sistemi di riduzione diretta.

Per ottenere l'acciaio si doveva rimuovere il carbonio in eccesso dalla ghisa operando con bagno fuso.

Intorno al 1860 si svilupparono due processi per la trasformazione della ghisa in acciaio:

- **Il forno Martin-Siemens, basato sul riscaldamento della ghisa e del rottame tramite gas preriscaldato in appositi scambiatori di calore**
- **Il convertitore Bessemer in cui l'aria viene fatta passare attraverso la ghisa e il rottame della carica**

Altoforno, forno MS e convertitore hanno bisogno di grandi quantità di refrattari in grado di sopportare le temperature elevate richieste dalla fusione.

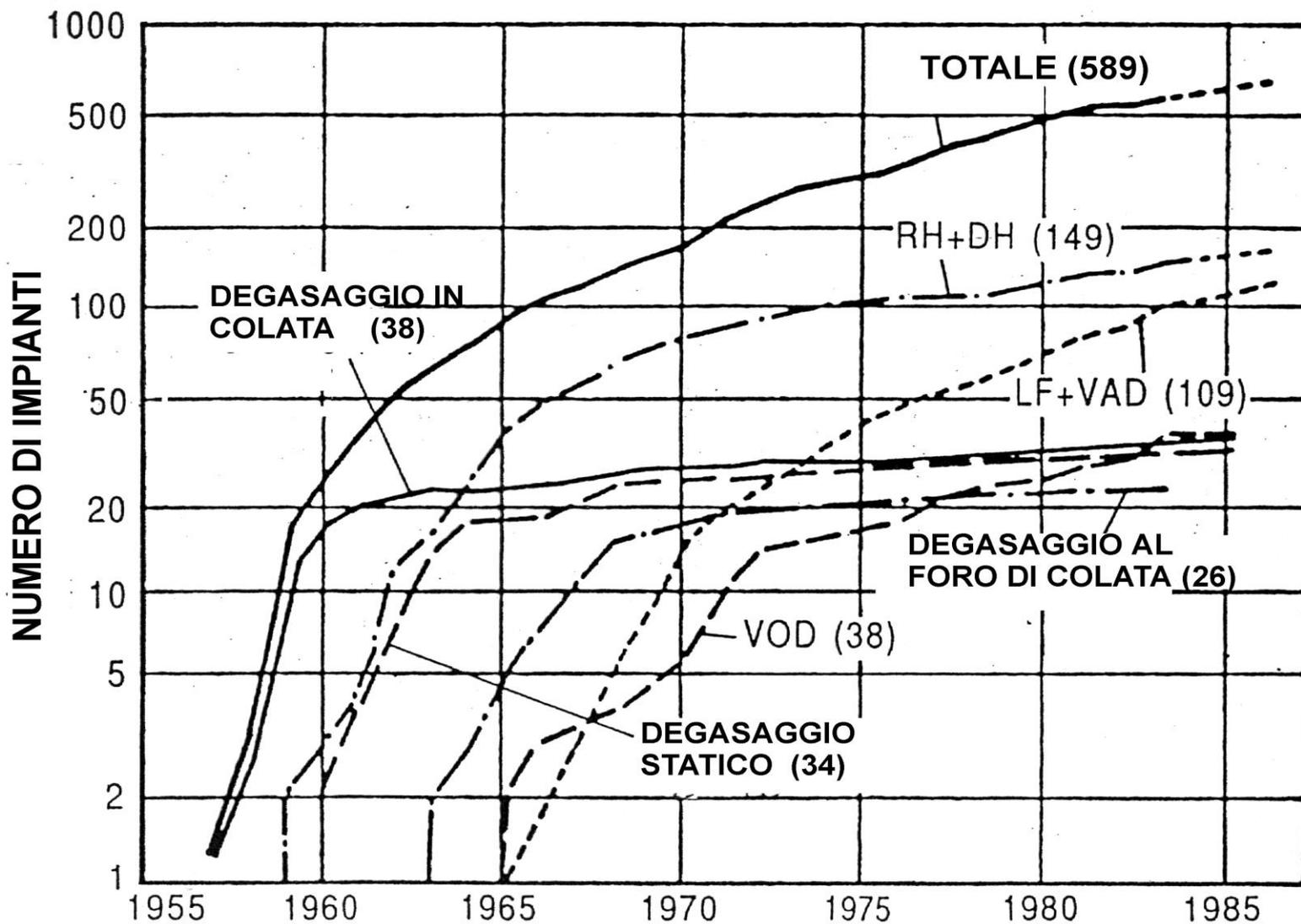
Come ha avuto inizio l'industria refrattaria ?

I refrattari hanno sempre seguito l'evolversi della tecnologia metallurgica che a sua volta era la conseguenza delle caratteristiche richieste ai metalli prodotti.

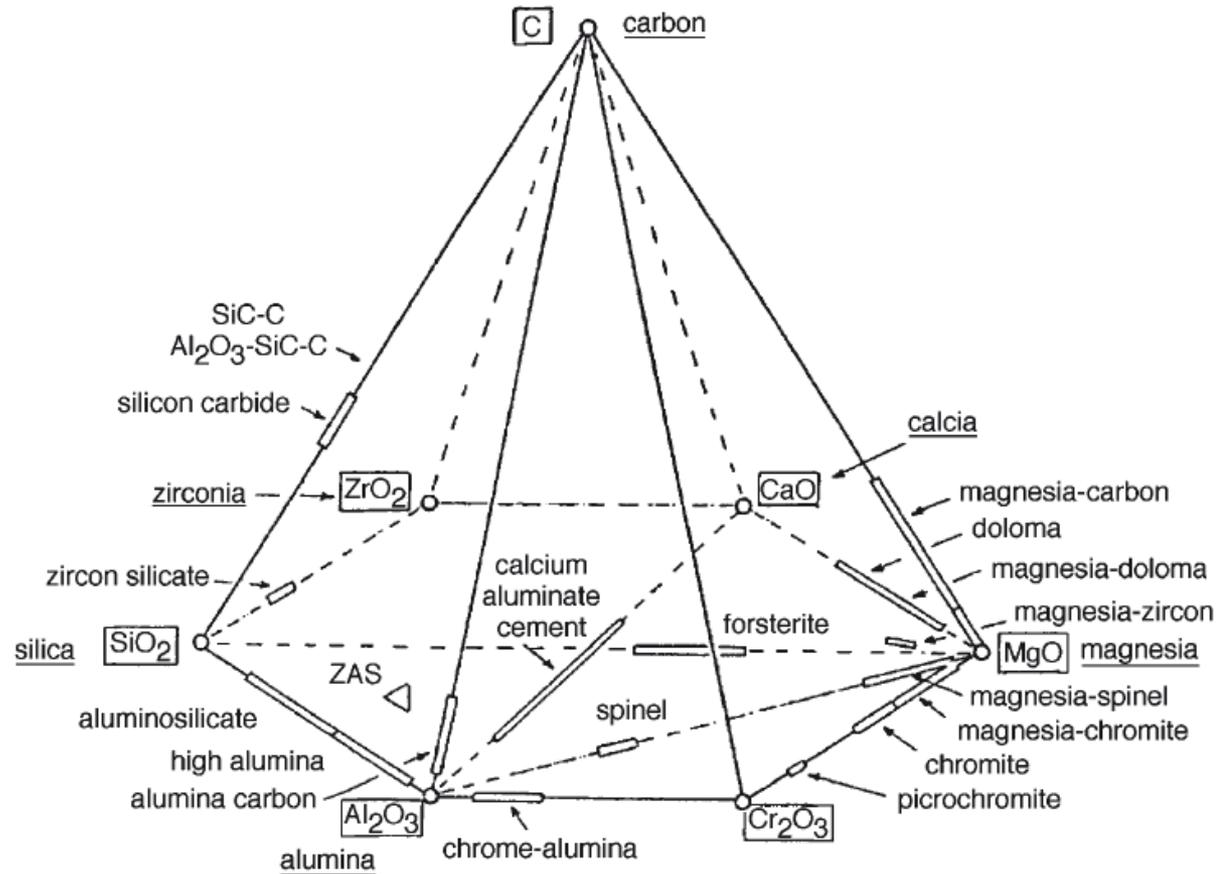
Fino al 1960 la tecnologia refrattaria era basata in prevalenza sull'esperienza e la tradizione, usando materie prime conosciute da tempo e trattate con metodi tradizionali (estrazione, cottura, vagliatura, miscelazione ed eventualmente pressatura con successiva cottura dei mattoni)

Con lo sviluppo della Metallurgia Secondaria si è reso necessario approfondire la conoscenza dei refrattari e sono stati inventati nuovi prodotti di sintesi.

Sviluppo della metallurgia secondaria



Le materie prime per la produzione dei refrattari



La piramide delle materie prime secondo H. Barthel

Le principali materie prime per i refrattari:

Raw Material	Formula	Reaction	Melting Point
Silica	SiO_2	acid	1720 °C
Fireclay	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	acid	1100 °C
Aluminium Silicate	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	acid	1350 °C
Alumina	Al_2O_3	neutral	2050 °C
Zirkonia	ZrO_2	neutral	2715 °C
Zirkonia Silicate	ZrSiO_4	neutral	1775 °C
Chromites	Cr_2O_3	neutral	2265 °C
Spinel	MgAl_2O_4	neutral	2135 °C
Magnesia	MgO	basic	2820 °C
Sinter Dolomite	$\text{CaO} + \text{MgO}$	basic	2370 °C
Graphite	C	neutral	3600 °C

I Prodotti Refrattari sono classificati:

Per modo di applicazione:

- prodotti ***formati***
 - mattoni,
 - prefabbricati

- prodotti ***non-formati***
 - calcestruzzi,
 - cementi,
 - plastici



Come valutare un prodotto refrattario?

A differenza dei metalli i refrattari sono miscele solide che si trasformano durante l'utilizzo.

Sono anisotrope e a fronte di una notevole resistenza alla compressione hanno debole resistenza alla trazione.

La correlazione tra caratteristiche chimico-fisiche e prestazioni in esercizio non è immediata e spesso la scelta si basa sul più adatto non sul migliore.

Dagli anni '60 si sono fatti grandi sforzi per approfondire la conoscenza scientifica dei refrattari e integrare gli standard internazionali esistenti (ASTM, UNI-DIN) creando la PRE, che riunisce i produttori refrattari europei.

Ogni refrattario è identificato da una scheda tecnica analitica che permette di classificarlo e valutarne l'adeguatezza al processo.

I parametri analitici principali

Parametro	Sigla	Unità	Descrizione
Analisi chimica	%	Weight %	Frazione di ogni componente della materia prima
Densità apparente	B.D. g/cm ³	Bulk density	La densità inclusa la porosità chiusa
Porosità apparente	P.A.%	Apparent porosity	La % dei pori aperti
Resistenza a compressione	C.C.S. N/mm ²	Cold crushing strength	Il peso necessario per schiacciare un provino di refrattario
Resistenza a flessione	MOR N/mm ²	Modulus of rupture	Il peso necessario per piegare il provino fino a romperlo
Resistenza shock termico	> n°	Cycles	Il numero di cicli di riscaldamento e raffreddamento prima della frattura del provino
Refrattarietà	R.U.L.	Refractoriness under load	La temperatura dove il provino si contrae del 0,5% sotto carico di 0,2 Mpa

Cosa influenza le proprietà dei prodotti refrattari?

- **Le proprietà termiche come:**
 - ***Capacità Termica,***
 - ***Dilatazione Termica,***
 - ***Conducibilità termica,***
 - ***Refrattarietà***
(Refrattarietà sotto carico – Scorrimento sotto carico),
- **Sono determinate dalle**
 - ***Materie Prime Refrattarie.***

Cosa influenza le proprietà dei prodotti refrattari?

- **Le proprietà Fisiche come:**
 - ***Densità – Porosità – Permeabilità,***
 - ***Resistenza a Compressione – Modulo di Rottura,***
 - ***Elasticità,***
 - ***Resistenza allo Shock Termico,***

Sono determinate principalmente dalla

- ***Formulazione*** e dal
- ***Processo di fabbricazione del refrattario.***

Cosa influenza le proprietà dei prodotti refrattari?

- ***La Resistenza all'Usura***
 - ***La Resistenza alla Corrosione***
- } ***resa del refrattario***

- ***non*** dipendono ***solo*** dalle ***Materie Prime***
o dal ***Processo di Produzione del refrattario.***

➤ Esse sono influenzate ***significativamente*** dalle

➤ ***Condizioni di Esercizio:***

cioè

➤ ***Tipo di acciaio – Tipo di Scoria - Temperatura,
Tipo di Forno – Atmosfera di esercizio.***

I principali refrattari

- **i silico-alluminosi**
- **gli alluminosi a differente contenuto di Al_2O_3 e tipo di legame**
- **i refrattari di dolomite, a legante organico o cotti**
- **i refrattari di magnesite, a legante organico o cotti**
- **i refrattari di magnesite-carbonio**
- **i refrattari di magnesio-cromite cotti**
- **i refrattari di allumina-magnesite-carbonio (AMC) e di spinello**
- **i refrattari di allumina-carburo di silicio-carbonio (ASC o AGS) e di allumina-carbonio.**

I refrattari formati sono classificati:

Per tipo di legame

➤ ***Mattoni a legame **ceramico**:***

legati con argilla, poi cotti ad alta temperatura

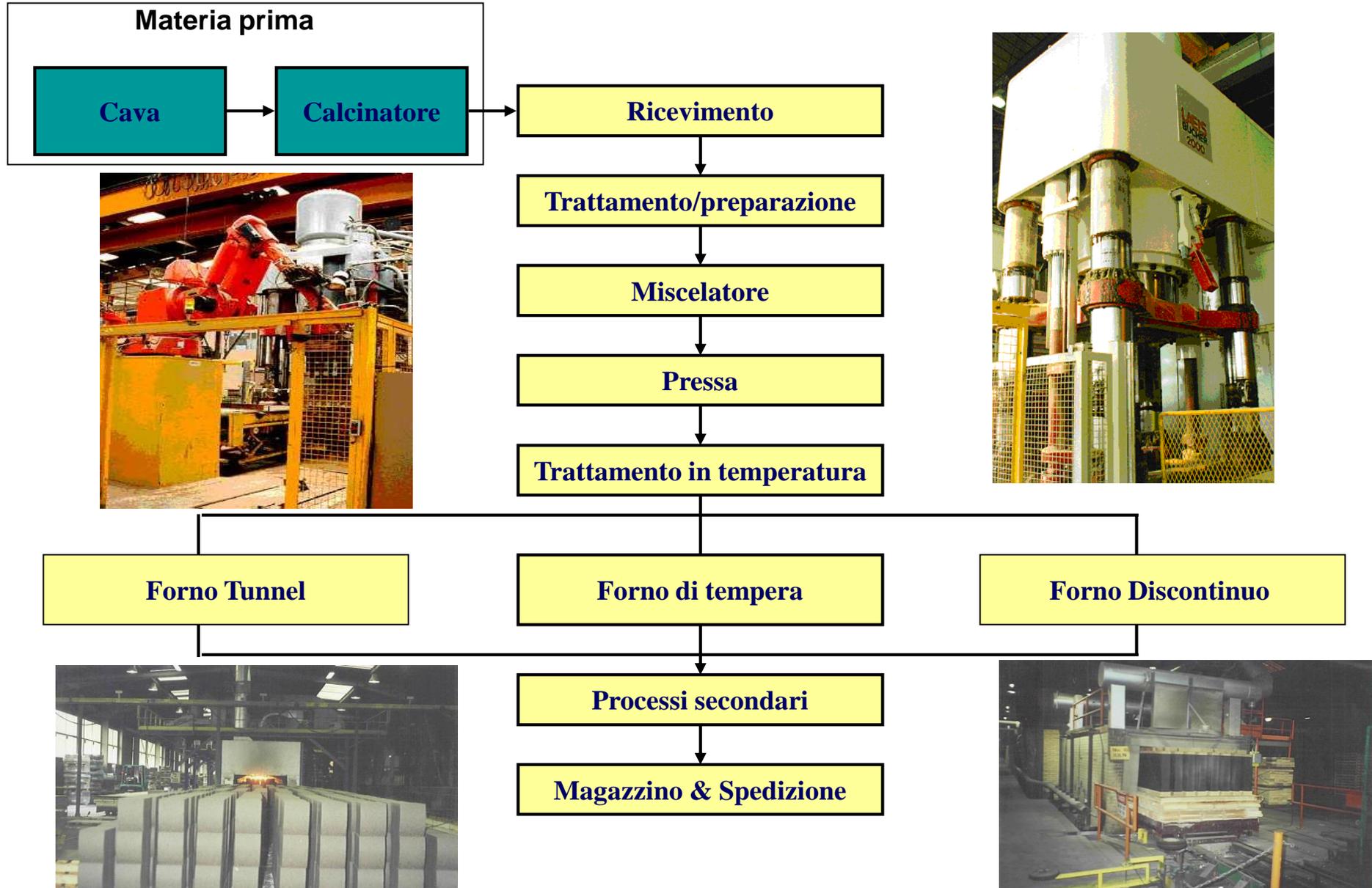
➤ ***Mattoni a legame **chimico**:***

legati con leganti chimici (fosfati, silicati) poi temperati o cotti ad alta temperatura (sinterizzati)

➤ ***Mattoni a legame **carbonio**:***

legati con leganti organici (pece, resine) poi temperati contengono % variabili di carbonio

Processo di produzione dei mattoni



I refrattari formati in base all'uso

➤ **Mattoni per rivestimento di usura:**

- ✓ a contatto con metalli o scorie fuse
- ✓ a contatto con gas
- ✓ in presenza di irraggiamento

➤ **Mattoni per rivestimento di sicurezza:**

- ✓ occasionale contatto con fusi e/o gas
- ✓ per costruzioni refrattarie

➤ **Prodotti funzionali:**

- ✓ Blocchi prefabbricati (impatto, barriere)
- ✓ Tubi di colaggio (fori di colata, scaricatori)
- ✓ Sistemi di soffiaggio (lance, tappi)

Caratteristiche dei refrattari formati

Tipo di refrattario	Densità g/cm ³	PA Vol%	CCS N/mm ²	Cond. Term. W/mK 900°C	MOR N/mm ² a °C		MgO %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	P ₂ O ₃ %	C %
					25°	1000°							
Dolomite C-bonded	2.96	4.5	55	3.0	6.0	3.0	38.0	59.0	0.5	0.8	0.8		2.5
Andalusite cotta	2.60	17.0	50	1.6					61.0	35.0	1.2		
Bauxite	2.75	19.0	80	1.9					80.0	13.0	1.6	0.8	
Dolomite cotta	2.80	16.0	70	3.4	10.0	9.0	38.0	59.0	0.5	0.7	0.8		
Magnesite C-bonded	3.00	6.0	40	4.2	6.5	6.5	96.0	2.0	0.3	1.5	0.5		5.0
MgOC	2.95	7.0	30	4.2	9.0	10.0	46.0	1.8	0.5	1.5	0.5		10.0
AMC 30%MgO	3.00	6.0	60	6.8	n.d.	n.d.	32.0		65.0		0.3		9.0

I refrattari non-formati in base all'uso

➤ **Prodotti per costruzioni monolitiche:**

- ✓ Gettate a diverso legante e/o tenore di cemento da aggiungere con acqua e versare con eventuale vibrazione
- ✓ Plastici e ramming in pani o granulati da installare con martello pneumatico
- ✓ Masse secche da versare e eventualmente compattare

➤ **Prodotti per riparazione a caldo e freddo:**

- ✓ Masse da spruzzo con aggiunta di acqua (premiscelata, in lancia, shotcreting).

➤ **Prodotti per formazione di giunti:**

- ✓ Cementi secchi da miscelare con acqua
- ✓ Cementi pronti all'uso a legante ceramico o organico

Caratteristiche dei refrattari non formati

Tipo di refrattario	Densità g/cm ³	PA Vol%	CCS N/mm ²	Cond. Term. W/mK 900°C	MgO %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	ZrO ₂ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	P ₂ O ₃ %
Sabbia silicea	2.25	18	20	1.3			7.0		91.0	0.60	
Massa bauxitica slinger	2.50	26	25	2.0			80.0		12.0	1.60	1.0
Massa pestel- labile corindo- ne/zircone	3.44	28	20	1.9			21.0	50.0	28.0		0.5
Gettata bauxitica	2.90	13	105	2.9	0.2	0.6	87.3		6.9	0.70	n.d.
Gettata di alta allumina	3.10	13	100	2.7		0.9	98.0		0.7	0.10	n.d.
Gettata di corin- done/spinello spinel forming	3.00	14	80	2.7	4.8	1.0	93.0		0.7	0.05	n.d.
Massa vibrabile corindone/spi- nello	2.98	19	50	2.1	5.0	1.9	92.0		0.1	0.10	n.d.

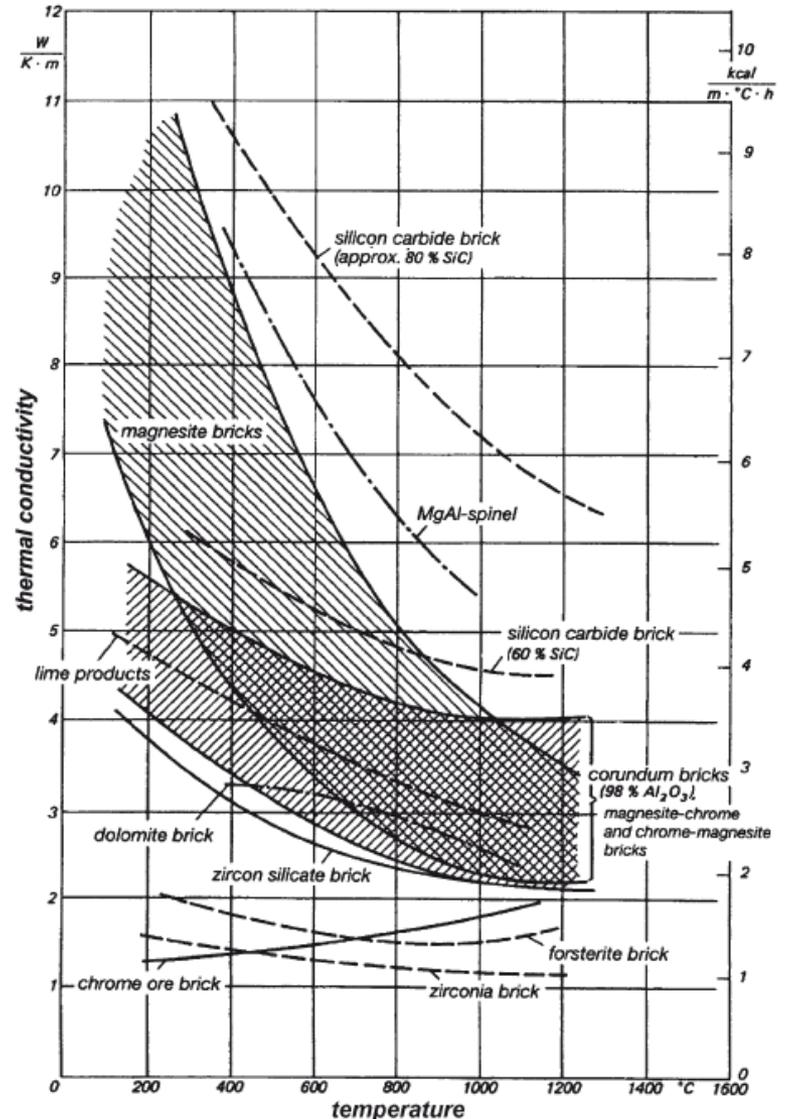
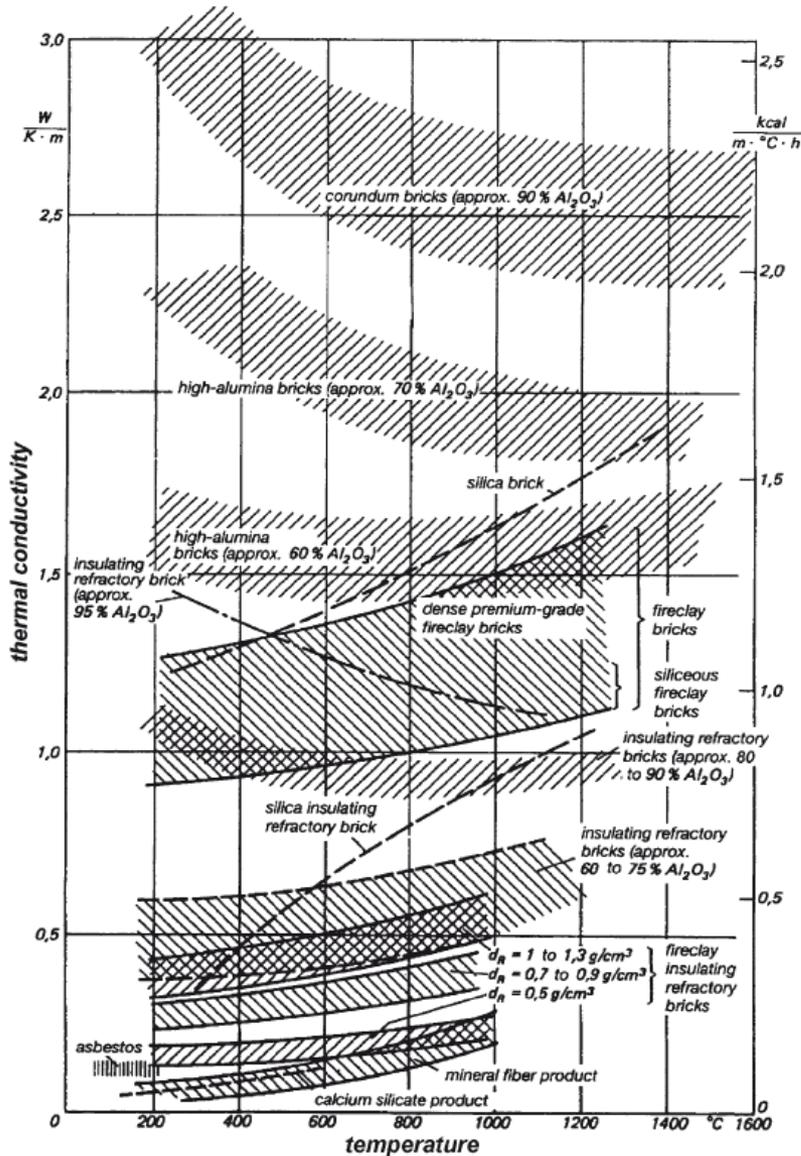
Resistenza alla corrosione dei refrattari

Prodotto	Atmosfera ossidante	Atmosfera riducente	Fusi acidi (scoria)	Fusi basici (scoria)	Metalli fusi senza ossidi
Silico- alluminoso 25÷45 Al₂O₃	Buona resistenza	Buono fino a 1200°C, oltre non consigliato se presente H₂	Poco attaccato, instabile verso i composti di fluorina	Nettamente attaccato	Sconsigliato sopra i 1300°C
Sillimanite, mullite e andalusite	Buona resistenza	Buona resistenza oltre 1200°C non consigliato se alta concentrazio ne di H₂	Praticamente non attaccato	Attacco modera to, sensibile ai vapori alcalini	Buona resistenza
Corindone Al₂O₃ > 90%	Buona resistenza	Buon comportamento	In genere buon comportamento	In genere buon comportamento	Buon comportamento
Dolomite, magnesite	Buona resistenza	Buon comportamento	Attaccato	Quasi inattaccato	Buon comporta- mento, sensibile a carburi Fe, Ni
Magnesio- cromite	Buona resistenza	In genere buon comportamento poco resistente alle variazioni	Attaccato, più debole della magnesite	Quasi inattacca to, sensibile agli alcali	Quasi inattaccato

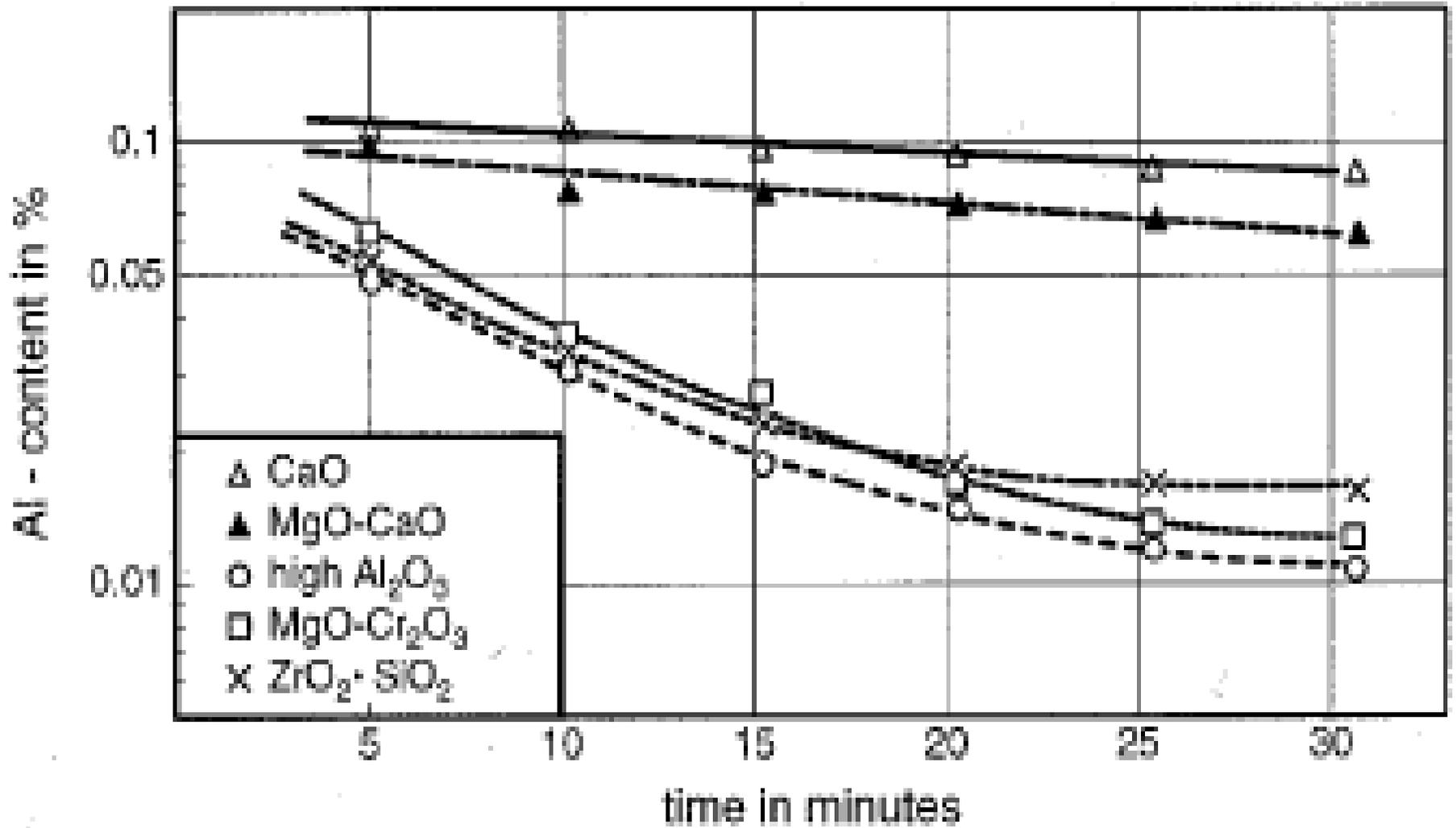
Reazioni di contatto tra refrattari

Tipo di materiale	Temp. °C	Magnesite, dolomite	90% Al ₂ O ₃	70% Al ₂ O ₃	Silico-alluminoso
Magnesite, dolomite	1400				Minima
	1500				Distruttiva
	1600			Nessuna	
	1650			Minima	
	1700		Nessuna	Distruttiva	
90% Al ₂ O ₃	1400				
	1500				
	1600				
	1650				Nessuna
	1700	Nessuna			(deformazione)
70% Al ₂ O ₃	1400				
	1500				
	1600	Nessuna			
	1650	Minima			Nessuna
	1700	Distruttiva			(deformazione)
Silico-alluminoso	1400	Minima			
	1500	Distruttiva			
	1600				
	1650		Nessuna	Nessuna	
	1700		(deformazione)	(deformazione)	

Conducibilità termica dei refrattari



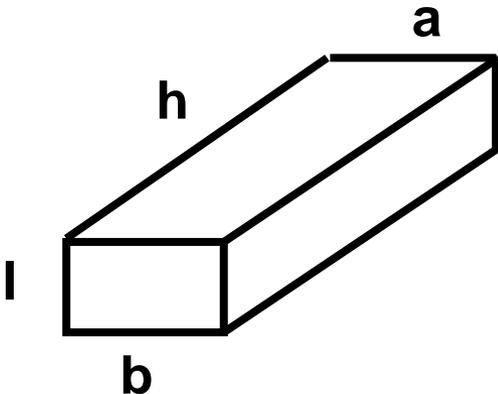
Reattività dei refrattari



Tipo di usura e caratteristiche richieste

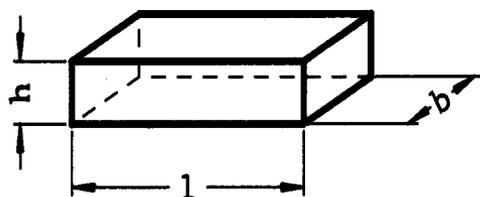
Azione	Origine	Tipo di usura	Caratteristiche richieste	Tipo di prodotto
Attacco chimico acido	Contenuto di Al_2O_3 e SiO_2 nella scoria	Corrosione	Composizione, Chimica	Alta Al_2O_3 , MgOCr, dolomite cotta, MgOC con grano fuso
Attacco chimico ossidante	Contenuto di ossigeno e ossido (FeO)	Corrosione, decarburazione	Composizione chimica, antiossidante	Magnesite, dolomite cotta, MgO t.b., MgOC con antiox.
Termico	Temperatura max. shock termico	Scagliatura, giunti aperti	Refrattarietà, resistenza allo shock termico, dilatazione	Basico (Mag-Dol) temperizzato, prodotti con C, AMC
Meccanico	Sistema di soffiaggio, circolazione del bagno metallico	Erosione, giunti aperti	Bassa porosità, densità, permeabilità	Dolomite e dolo-MgO cotta. Basico con grano fuso, re-impregnato, AMC

Classificazione dei formati

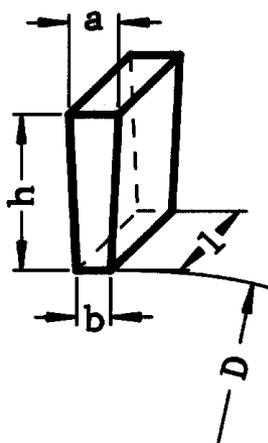


- Rettangoli $a = b$
- Coltelli $b < a, l > h$
- Cunei $b < a, l < h$
- Chiavi/minikeys $b < a, l \ll h, l < a$
- Speciali
 - ❖ *Radiali*
 - ❖ *Semiuniversali (serie SU)*
 - ❖ *Doppie teste di toro*
 - ❖ *Parallelogrammi*
 - ❖ *Doppia o tripla conicità*

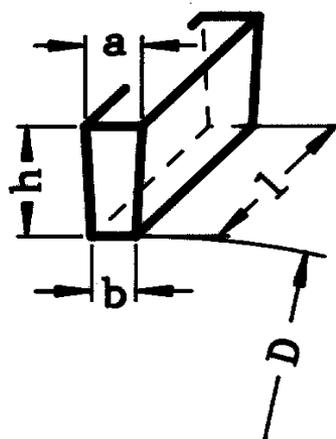
Classificazione dei formati standard



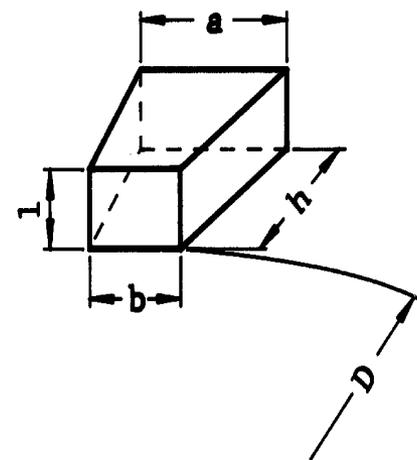
rettangoli



cunei

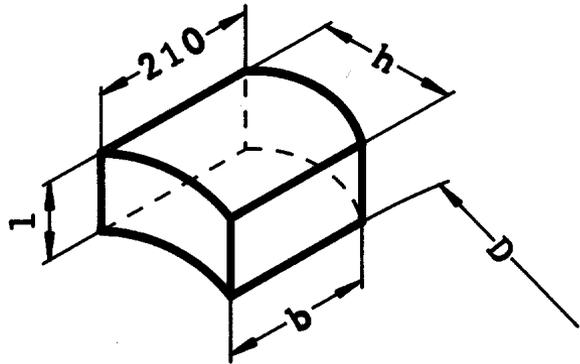


coltelli

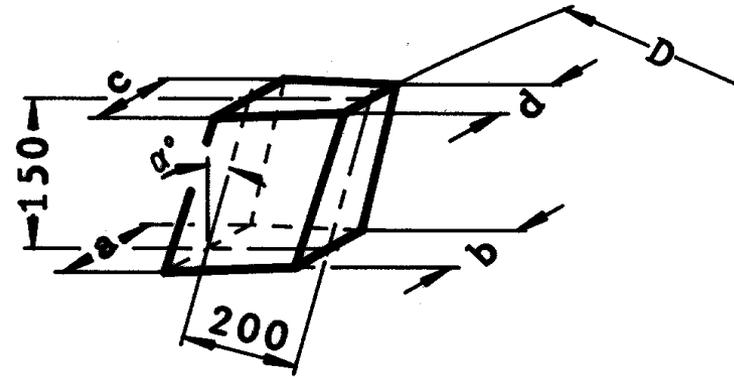


**Chiavi/
teste di toro**

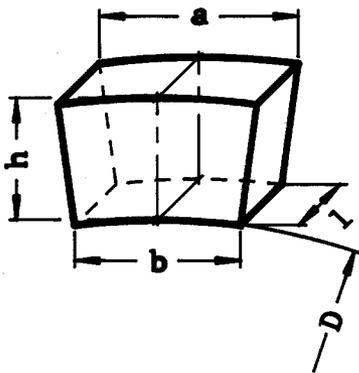
Classificazione dei formati speciali



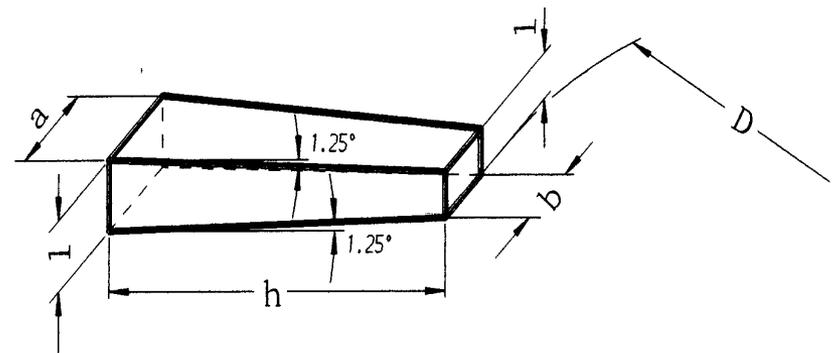
semiuniversale



parallelogrammo



testa di toro doppia



doppia conicità

Tolleranze dimensionali dei mattoni

Tipo di mattonne Dimensione	Chiavi Minikeys	Coltelli	Semi universale	Altri formati	Parallelo grammi
a, b	± 3.0 mm	± 2.0 mm	± 3.0 mm	± 3.0 mm	± 3.0 mm
h	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$
L	± 1.0 mm	± 2.0 mm	± 1.0 mm	± 2.0 mm	± 1.0 mm
a - b	± 1.2 mm	+ 0.4 y -1.6 mm	± 1.2 mm		
Ogni angolo di una pila di 5 mattoni	± 5.0 mm	± 5.0 mm	± 5.0 mm	± 5.0 mm	± 5.0 mm
Ogni angolo di una pila di 10 mattoni	± 10.0 mm	± 10.0 mm	± 10.0 mm	± 10.0 mm	± 10.0 mm
Flessione/freccia	± 1.5 mm	± 1.0 mm	± 1.0 mm	± 1.0 mm	± 1.0 mm

I refrattari e la tutela del lavoro e dell'ambiente

I refrattari sono prodotti sensibili sotto il punto di vista della sicurezza del lavoro e dell'ambiente.

Alcune materie prime (silice, cromiti) e alcuni leganti (peci, resine, acido cromico) sono oggetto di controllo, divieto o regolamentazione severa per quanto riguarda la fabbricazione, l'uso e lo smaltimento.

Alcune scelte di rivestimento e anche di processo metallurgico sono state condizionate dai problemi di sicurezza e ambiente.

I refrattari non sottostanno alla normativa REACH ma sono regolamentati dalle norme CLP e devono avere una scheda di sicurezza costantemente aggiornata e fornita nella lingua dell'utilizzatore.

L'uso e lo smaltimento devono prevedere adeguate misure per evitare rischi alla salute dei lavoratori e dell'ambiente.

Molta parte della ricerca corrente sui refrattari è orientata all'individuazione e impiego di materie prime e leganti sempre meno rischiosi per i lavoratori e per l'ambiente, anche associata a metodi di inertizzazione sicura dei prodotti prima e dopo il loro uso in esercizio.

The image is a vertical composition of two photographs. The top photograph shows a traditional stone oven with a glowing orange interior. Several round loaves of bread are arranged on a shelf inside the oven. The bottom photograph shows a dark industrial steel mill with bright orange molten metal glowing in the background. In the foreground, there are various pieces of machinery and a yellow bag with the text 'OVER MID-NITE MINERALS' visible. The text 'Grazie per l'attenzione!' is overlaid in white, italicized font across the center of the image.

***Grazie per
l'attenzione!***