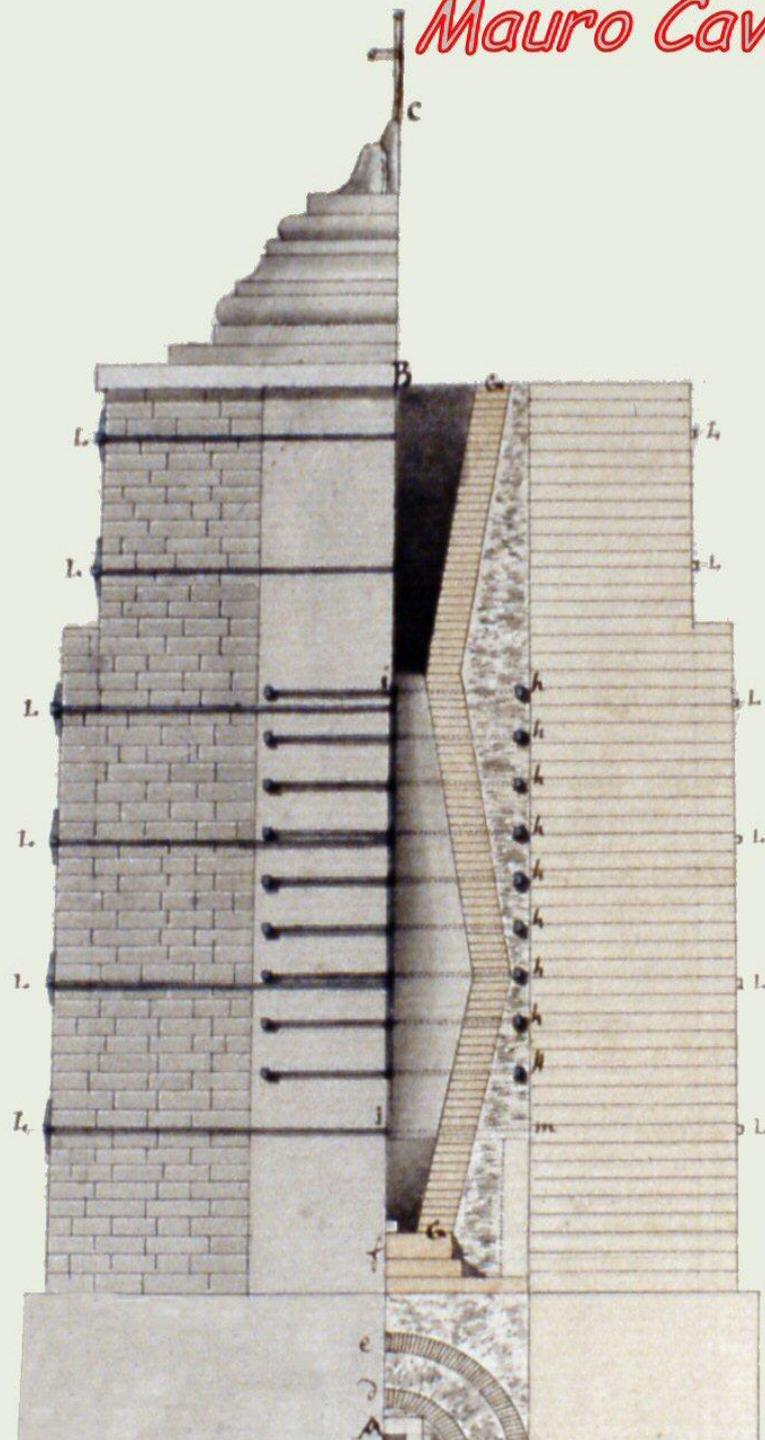


Dispense di Siderurgia

Mauro Cavallini



Progetto del forno da ferro di Monteleone di Spoleto (1791)

Capitolo 1 PRODOTTI e PROCESSI SIDERURGICI

I prodotti siderurgici trovano applicazione in gran parte dell'ingegneria industriale e civile di una nazione, dai trasporti (ferroviari, navali, automobilistici), alle costruzioni meccaniche, elettrotecniche, dall'impiantistica industriale, all'edilizia. Le utilizzazioni dell'acciaio nell'unione europea sono state raggruppate nei seguenti settori:

Lavorazione e trasformazione dell'acciaio (taglio, deformazione plastica, bulloneria, imballaggio alimentare e non, caldareria, mobili ...)	26 %
Costruzioni meccaniche (aeroterma, refrigerazione, agricoltura, cantieristica civile, serbatoi, bombole ...)	17 %
Costruzioni (civili, industriali, commerciali, materiale viario ...)	20 %
Costruzioni metalliche (ponti, piattaforme, torri ...)	10 %
Industria automobilistica	16 %
Industria navale e ferroviaria	1 %
Articoli domestici e vari (elettrodomestici, cucine, coltelleria, motori elettrici ...)	10 %

Il consumo di acciaio è stato ritenuto per molti decenni un tipico indicatore del grado di sviluppo economico di una nazione, e l'industria siderurgica ha spesso rappresentato un settore trainante nell'espansione industriale. Accanto a motivazioni puramente imprenditoriali, si sono aggiunte poi considerazioni di prestigio o di strategia nel promuovere lo sviluppo di industrie siderurgiche nazionali. La disponibilità delle materie prime e il basso costo dei trasporti, soprattutto via mare, hanno contribuito alla nascita di grandi centri siderurgici litoranei pure in paesi del tutto privi di risorse minerarie, come l'Italia ed il Giappone. La gran massa di materiali da movimentare in un impianto a ciclo integrale per la produzione di acciai di massa (per ogni tonnellata di acciaio grezzo - *crude steel* si devono movimentare circa tre tonnellate di prodotti grezzi - *raw materials*) ha reso spesso obsoleti gli impianti storicamente nati presso le miniere, che potevano contare solo su trasporti terrestri.

Tabella 1.1 - Principali paesi produttori di acciaio nel 2011 (Mt/y).	
	Dati Worldsteel
1. Cina	695
2. Giappone	107
3. USA	86
4. India	72
5. Russia	68
6. Corea sud	68
7. Germania	44
8. Ucraina	35
9. Brasile	35
10. Turchia	34
11. Italia	28
12. Totale mondiale	1526

La capacità produttiva, o meglio, la disponibilità di acciaio, costituiscono una condizione necessaria allo sviluppo ma non una condizione sufficiente. A partire dal 2000, la siderurgia ha dovuto seguire un forte incremento di richiesta di ogni tipo di acciaio, legato allo sviluppo rapido dei paesi BRIC (Brasile, Russia, India, Cina) con un incremento del consumo superiore all'incremento medio mondiale. L'Asia, come si vede in Tab. 1.1, è attualmente il maggior produttore e consumatore di prodotti siderurgici. Le attività produttive hanno subito forti variazioni nell'assetto proprietario delle aziende, con la tendenza a concentrarsi su poche società fortemen-

te internazionalizzate (Tab. 1.2). Il trend dell'industria siderurgica nei paesi industrializzati è quello di una stabilizzazione della produzione verso la copertura dei soli consumi interni e di uno spostamento verso prodotti più sofisticati ad alto valore aggiunto. Le stesse industrie, d'altra parte, quando non si rivolgono a materiali metallici e non metallici alternativi al ferro, utilizzano prodotti siderurgici di migliore qualità (riduzione dei pesi), ottenuti con tecnologie che riducono gli scarti (colata continua, sistemi di controllo e gestione degli impianti più efficienti).

La riduzione della domanda nella seconda metà dello scorso secolo ha comportato una riduzione delle capacità produttive con chiusura d'impianti obsoleti e pesanti costi sociali. Tra il '74 e l'88 i posti di lavoro nel settore siderurgico si sono ridotti del 58,6% negli Stati Uniti e del 54,7% nella UE. Attualmente la produzione di massa si sviluppa preferenzialmente in paesi di

Società	Mt/y
Arcelor Mittal Steel (F; Lux;UK;India)	97,2
Hebei(Cina)	44,4
Baosteel (Cina)	43,3
POSCO (K)	39,1
Wuhan (Cina)	37,7
Nippon Steel	33,4
Dati Worldsteel	

più recente industrializzazione, lasciando momentaneamente ai paesi più industrializzati il mercato dei prodotti di qualità. Il consumo di prodotti siderurgici in Italia è in linea con la produzione, pari a circa 0,5 t pro capite all'anno. L'Italia è il secondo paese produttore di acciaio nella UE, alle spalle della Germania, con circa 20 milioni di tonnellate prodotte nel 2009, a fronte di oltre 30 nel 2007. La siderurgia italiana rag-

giunge oggi circa 40.000 occupati, 100.000 fra addetti diretti e indiretti e nel 2005 il settore ha prodotto un fatturato di circa 35 miliardi di euro (a fronte di 48 G€ dell'industria chimica, 18 G€ dell'industria farmaceutica, 50 G€ della fabbricazione di autoveicoli ...).

PROCESSI SIDERURGICI

A parte alcune eccezioni, riguardanti per lo più quelli cosiddetti nobili ed il ferro meteorico sfruttato nell'antichità, i metalli non si rinvengono allo stato metallico, detto anche nativo. Si trovano invece sotto forma di composti chimici anche complessi, unitamente a parti sterili di rocce, la cosiddetta ganga. Questo aggregato, più o meno intimo, di composti metallici e rocce sterili costituisce il minerale.

Ossigeno	46,4	Calcio	4,1	Titanio	$5,7 \cdot 10^{-1}$
Silicio	28,2	Sodio	2,3	Idrogeno	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Alluminio	8,3	Magnesio	2,3	Fosforo	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Ferro	5,6	Potassio	2,1	Manganese	$9,5 \cdot 10^{-2}$
$> 10^{-2}$: F , Ba , Sr , S , C , Zr , V , Cl , Cr , $> 10^{-3}$: Ru , Ni , Zn , Ce , Cu , Y , La , Ne , Co , Sc , Li , Nb , N , Ga , Pb , B , $> 10^{-4}$: Th , Pr , Sa , Ga , Ge , Ar , Dy , Yt , Be , Er , U , Br , Ta , Sn , As , Mo , W , Eu , Ho , Cs , $> 10^{-5}$: Tb , I , Lu , Tu , Th , Sb , Cd , Bi , In , $> 10^{-6}$: Hg , Ag , Se , Pd , $> 10^{-7}$: He , Ne , Pt , Rh , Au , Os , Ir , Ro , Ru , Te					

L'abbondanza degli elementi sulla crosta terrestre (%in peso) è riportata in tabella 1.3; l'abbondanza rappresenta la quantità stimata del singolo elemento e prescinde da valutazioni sulla sua disponibilità in forme e quantità che ne permettano l'utilizzazione industriale.

A causa della sua elevata affinità per l'ossigeno, il ferro si trova sulla crosta terrestre generalmente mineralizzato a diversi gradi di ossidazione, sia in forma di ossido anidro che idrato, talvolta anche come carbonato o come solfuro. Nei processi siderurgici estrattivi si parte generalmente da ossidi, dopo aver eventualmente trasformato in ossidi gli altri composti costituenti i minerali.

Allo scopo di estrarre il ferro dai suoi minerali, si ricorre a processi di riduzione. Il principale riducente impiegato in siderurgia è il carbonio ed, in misura molto minore, l'idrogeno tramite idrocarburi.

Con riguardo alle applicazioni siderurgiche, ha importanza il trattamento estrattivo non solo del ferro ma anche degli altri elementi, quasi sempre presenti (C, Mn, Cr, Si, Ni, P, S...), alcuni metallici ed altri non, che concorrono alla composizione delle diverse leghe o che inevitabilmente sono presenti in quantità più o meno elevata come elementi tollerati o indesiderati.

I più diffusi minerali di ferro sono ossidi (ossido ferrico Fe^{+3} nell'ematite Fe_2O_3 , ossido ferroso Fe^{+2} nella wüstite FeO , stabile a temperature superiori a 560°C , ed ossido ferroso-ferrico nella magnetite Fe_3O_4), o altre forme ossidate del metallo. Il contenuto in Fe del minerale puro e dopo calcinazione è riportato qui di seguito, con il valore medio di Fe nel prodotto commerciale di buona qualità:

- ◆ Magnetite Fe_3O_4 : 72,3% di Fe; 72,3% dopo calcinazione ; 50-67% commerciale
- ◆ Ematite Fe_2O_3 : 69,9% di Fe 69,9% dopo calcinazione; 30-65% commerciale
- ◆ Goethite $\text{FeO}(\text{OH})$: 62,8% di Fe 69,9% dopo calcinazione; 25-45% commerciale
- ◆ Siderite FeCO_3 : 48,2% di Fe 69,9% dopo calcinazione; 30-40% commerciale

Il minerale estratto non è mai puro ma contiene quantità più o meno elevate di inerti e di elementi sostitutivi del ferro. La classificazione del minerale in base alla ricchezza, cioè al tenore di Fe, prevede un minerale povero ($\text{Fe} < 30\%$), medio $30 - 50\%$ e ricco $> 50\%$.

I processi di fabbricazione dei prodotti siderurgici sono fondamentalmente di tipo pirometallurgico; per quanto riguarda la temperatura cui avviene il processo di estrazione, indicando con T_P la temperatura alla quale si svolge la riduzione dell'ossido (temperatura di processo) e con T_F la temperatura di fusione del metallo, possono darsi due casi, secondo lo stato fisico nel quale il metallo (o la lega) è ottenuto:

a. $T_P < T_F$ - Il metallo è ottenuto allo stato solido; per avere un prodotto di purezza sufficiente, si debbono trattare ossidi molto puri. Questo è il caso della siderurgia antica e dei cosiddetti processi di riduzione diretta del ferro.

b. $T_F < T_P$ - Il metallo è ottenuto allo stato liquido e si ottiene la separazione dalla ganga, che pure passa allo stato liquido e forma una fase separata (scoria). Si può verificare il passaggio nel metallo di elementi provenienti dalla scoria, che quindi ne risulta inquinato. Questo è il tipo di processo più importante e frequente nella metallurgia del ferro e delle ferroleghie (*ferroalloys*).

Il riducente più largamente impiegato in siderurgia è il carbonio che agisce attraverso l'ossido di carbonio. I vantaggi offerti dal carbonio consistono nell'elevato potere riducente e nel suo basso costo. Ma per la sua solubilità ed affinità con molti metalli tende a carburare la fase metallica e, d'altra parte, riduce con difficoltà gli ossidi più stabili, come la silice e l'allumina.

I processi d'estrazione danno luogo a un prodotto più o meno ricco e più o meno puro, il cui contenuto in metallo base può variare dal 90 al 99% , e che in genere richiede un'ulteriore affinazione. Scopo principale dell'affinazione è eliminare dal grezzo quelle impurezze e quegli elementi inquinanti che siano nocivi all'impiego industriale. La percentuale ammissibile di impurezze e di elementi di lega varia a seconda del metallo considerato e dell'impiego cui è destinato il prodotto; dipende anche dalla natura e tipo dell'impurezza. In taluni casi, anche minimi tenori di una determinata impurezza portano a importanti variazioni nelle proprietà. Ad esempio, tracce di boro nell'acciaio conferiscono elevata temprabilità, piccolissimi tenori di titanio impediscono il processo di sferoidizzazione della grafite. L'alligazione può avere anche lo scopo di

sequestrare le impurezze nella forma meno nociva possibile, come avviene quando si aggiunge Ti o Nb per stabilizzare il carbonio in alcuni acciai inossidabili.

In fig. 1.1 è riportato il diagramma di stato stabile ferro-grafite e, in rosso, quello metastabile ferro-cementite, che serve di riferimento per la definizione di temperature e concentrazioni delle leghe ferrose e per la descrizione di molti fenomeni dallo stato liquido a quello solido. I prodotti siderurgici industriali sono leghe a più componenti, per le quali è difficile la visualizzazione dei diagrammi di stato. Per questo il diagramma ferro-cementite è quello cui si fa riferimento per descrivere fasi e costituenti strutturali.

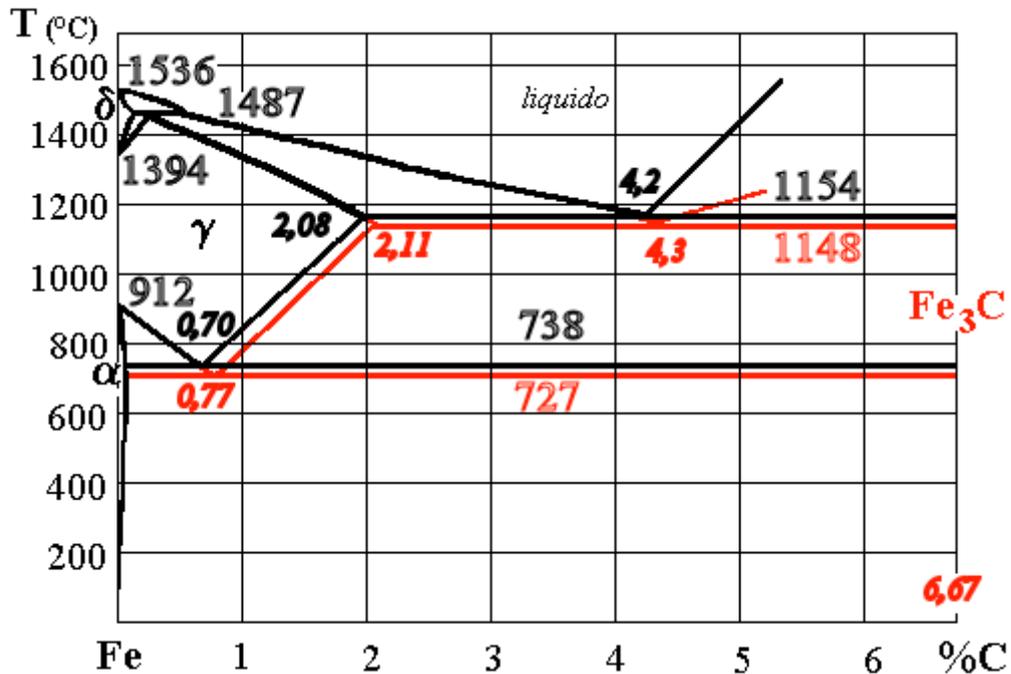


Figura 1.1 Diagramma Fe-grafite e (in rosso) Fe-Fe₃C

Operazioni metallurgiche a ciclo integrale - Hanno lo scopo di estrarre i metalli dai loro minerali, per sottoporli a trattamenti, per lo più termochimici, al fine di produrre le leghe a composizioni e caratteristiche controllate. L'elaborazione dei metalli comporta in genere due momenti fondamentali:

- a. estrazione del metallo a partire da un minerale;
- b. affinazione del prodotto greggio ottenuto.

Nel caso della siderurgia la fase a. corrisponde alla fabbricazione della ghisa (*ironmaking*) e la fase b. alla conversione della ghisa in acciaio (*steelmaking*). Mentre c'è un forte mercato internazionale di minerale, carbone ed acciaio, il mercato della ghisa (*pig iron*) è limitato al consumo interno.

In fig. 1.2 è riportato il quadro schematico degli impianti e delle operazioni che si svolgono in un impianto siderurgico a ciclo integrale, con riferimento alla produzione di lamierino di acciaio al carbonio. I processi riportati partono da un primo gruppo di operazioni che iniziano con l'arrivo delle materie prime ed il loro trattamento per la carica dell'altoforno. Il secondo gruppo di operazioni raccoglie l'estrazione del metallo vera e propria, con la fabbricazione della ghisa e si conclude con i trattamenti fuori forno prima della conversione (cap. 3). Le operazioni di conversione ed i trattamenti fuori forno dell'acciaio vengono descritti nei capitoli 5 e 7. Il processo di solidificazione in colata continua e le successive lavorazioni per laminazione, vengono trattati nei capitoli 11 e 13.

I processi di riduzione possono svolgersi in un ampio campo di temperature, ma perché, siano sufficientemente veloci è opportuno operare a temperature di almeno 800-1000 °C. Le quantità di calore necessarie perché il processo sia attivo possono essere fornite dalla ossidazione del medesimo riducente, che quindi funziona anche come combustibile: questo è il caso dell'altoforno (*blast furnace*) a coke, un forno a tino soffiato con aria comburente preriscaldata.

Nell'altoforno il minerale ed il carbone vengono caricati assieme dall'alto. L'aria comburente viene soffiata dal basso nel tino attraverso ugelli iniettori (tubiere, *tuyeres*). La combustione e la gassificazione del carbonio avvengono a temperature molto elevate. Il gas riducente che si forma (ossido di carbonio) procede verso l'alto, attraversando e permeando la carica solida in contro-corrente, riscaldandola e svolgendo i processi di riduzione. Il ferro metallico prodotto, che è in intimo contatto col carbonio, lo porta in soluzione pressoché sino a saturazione. Le alte temperature raggiunte nella parte inferiore del forno a tino ed il punto di fusione relativamente basso della lega ferro-carbonio ad alto contenuto di carbonio, che si ottiene, fanno sì che la fase metallica fonda completamente.

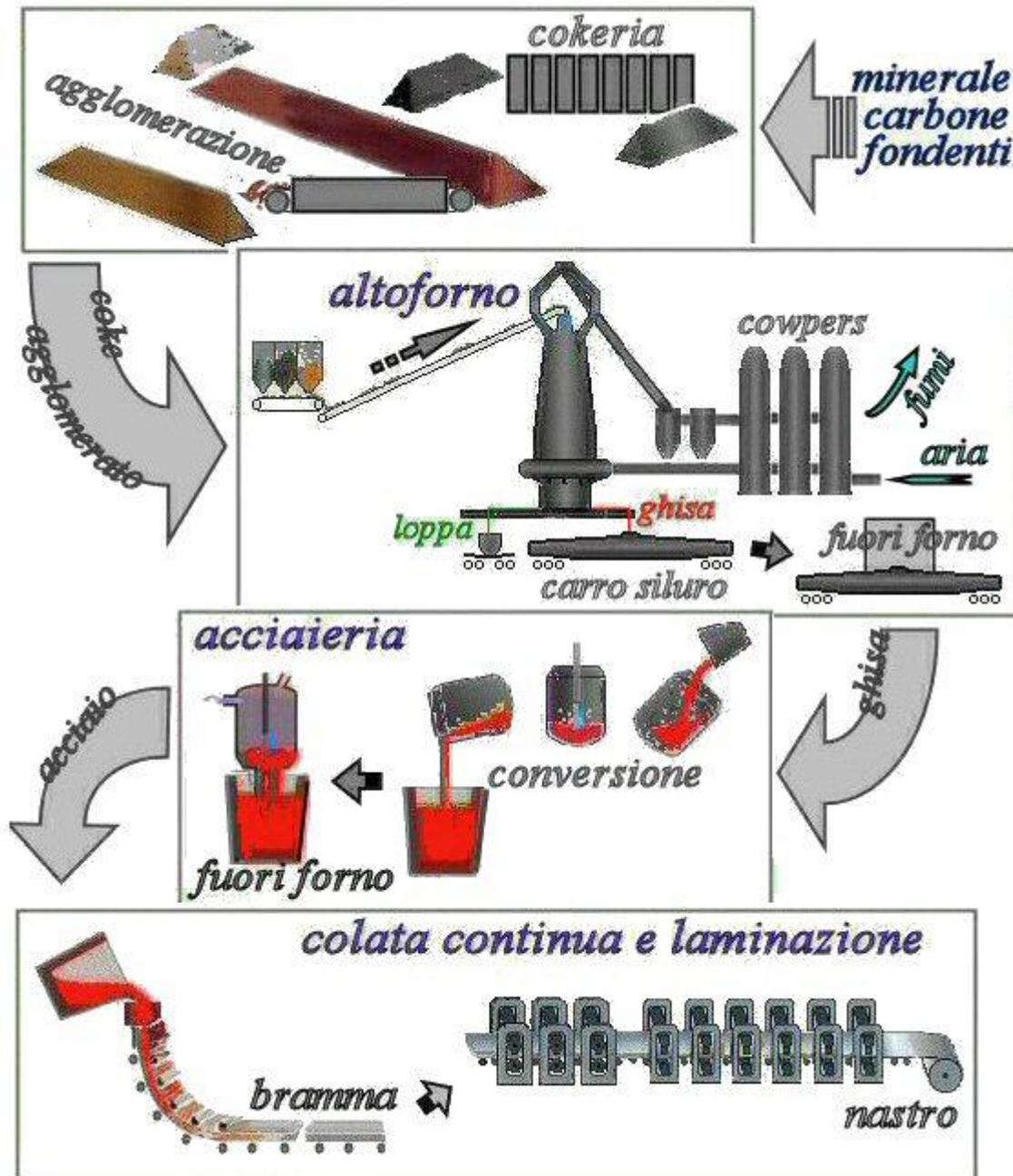


Figura 1.2 Schema degli impianti e delle operazioni per la produzione di lamierino sottile di acciaio in uno stabilimento siderurgico a ciclo integrale.

Gli altri elementi presenti nei materiali di carica nelle condizioni del processo possono venir ridotti in modo totale (questo è il caso del fosforo), oppure solo parzialmente (caso del silicio e del manganese), o non venir ridotti affatto (ad esempio nel caso dell'alluminio). Gli elementi,

quando ridotti, passano in soluzione nella fase metallica, per l'elevata solubilità di moltissimi elementi chimici nel ferro liquido. Gli ossidi non riducibili, non essendo solubili nella fase metallica, vanno a formare una fase a sè stante non metallica, detta scoria (*slag*, loppa nel caso dell'altoforno), che per il suo minor peso specifico decanta e si dispone al disopra di quella metallica. La quantità della scoria che si forma e la sua composizione dipendono dalla quantità e dai tipi di ossidi non riducibili presenti nei materiali di carica (ganga dei minerali e ceneri del coke). Il prodotto finale è quindi una lega ferrosa liquida ad alto tenore di carbonio e contenente altri elementi in determinate percentuali, dipendenti dalle condizioni del processo e dai materiali impiegati: la ghisa.

La produzione dell'acciaio allo stato liquido viene realizzata a partire dalla ghisa liquida, con eventuale apporto di rottame o di ghisa solida o spugna da processi di riduzione diretta. Produrre acciaio liquido significa produrre una lega ferro-carbonio a temperatura e composizione chimica esattamente controllata.

Di massima le fasi dei processi di acciaieria (figg. 1.2) sono le seguenti:

- a. fusione della carica solida, o di quella parte di carica che sia solida, e suo surriscaldamento fino ad una temperatura adatta al colaggio;
- b. svolgimento di un'affinazione per ossidazione selettiva, che porta alla eliminazione più o meno spinta di elementi, quali carbonio, silicio, manganese, fosforo, con formazione di una scoria costituita da una soluzione di ossidi. Contemporaneamente o successivamente, si svolgono processi di affinazione per ripartizione metallo-scoria, importanti ai fini della desolfurazione, defosforazione e del controllo dello stato di ossidazione del metallo;
- c. disossidazione, realizzata con l'aggiunta di ferroleghe o metalli ad elevata affinità per l'ossigeno (manganese, silicio, alluminio, ecc.) e talvolta anche per ripartizione metallo-scoria dell'ossigeno;
- d. raggiungimento della composizione chimica finale prescritta per il tipo di acciaio richiesto, mediante aggiunte correttive e di elementi di lega.
- e. trattamenti di degasaggio per l'abbattimento dei gas in soluzione eventualmente in concomitanza con i punti c. e d.
- f. colaggio in colata continua (*continuous casting*) o in getti (*castings*).

Metallurgia da rottame - Riguarda la fabbricazione di materiali metallici a partire da rottame (*scrap*), cioè da una materia prima già parzialmente o totalmente ridotta e che ha bisogno della fusione ed, eventualmente, dei soli processi di affinazione del greggio fuso. In Tab. 1.4 sono riportati i consumi energetici di alcuni metalli di interesse industriale, nella filiera tradizionale da minerale ed in quella da rottame. Il rottame di ferro si presenta chimicamente come un

Tabella 1.4 - Consumi energetici (kcal/g) per la produzione di metalli		
Metallo	da minerale	da rottame
Alluminio	44,2	1,7
Rame	11,6	1,5
Ferro	3,7	1,4
Magnesio	78,1	1,6
Titanio	108,5	45,1

prodotto già ridotto, la cui utilizzazione necessita per lo più della sola fusione e messa a punto compositiva finale, con grande vantaggio nel costo energetico della fabbricazione dell'acciaio.

In fig. 1.3 è riportato lo schema, relativo alla produzione di acciaio al forno elettrico ad arco, che è alimentato da rottame metallico;

l'acciaio viene solidificato in lingotti che sono destinati alla fucinatura. Processi ed impianti dell'acciaieria elettrica vengono trattati nel capitolo 6. Su un consumo mondiale annuo di acciaio di 1223 Mt nel 2009, circa 500 Mt provengono da rottame, per lo più riciclato all'interno dei singoli paesi, mentre il commercio mondiale è dell'ordine di 100 Mt. I dati relativi al mercato europeo prevedono una quota di rottame superiore al 50%. Turchia, Spagna e Corea del sud sono i maggiori importatori di rottame; i maggiori esportatori sono Stati Uniti e Germania.

Un punto debole del rottame è rappresentato dagli inquinanti, cioè da quegli elementi che sono presenti sia negli acciai di base (elementi di lega come Ni, Cr, Mn, Si ... ed elementi di

rivestimento come Zn, Sn, prodotti organici...), sia come componenti di costosa separazione nelle strutture da riciclare (autovetture, elettrodomestici...). In un rottame di provenienza non nota si possono trovare molti elementi chimici, alcuni dei quali solo in tracce; gli inquinanti più comuni sono Cu, Sn, Zn, Ni, Cr, Cl. Il flusso del rottame può essere sia interno allo stabilimento (scarti, sfridi...) che esterno: è evidente che nel primo caso si ha un rottame di composizione nota, nel secondo solo una conoscenza del valor medio della composizione, ottenibile attraverso analisi chimiche su campioni. Un caso a parte è rappresentato dal rottame di acciaio inossidabile, particolarmente pregiato per la presenza di Ni e Cr e oggetto di raccolta separata rispetto al rottame convenzionale.

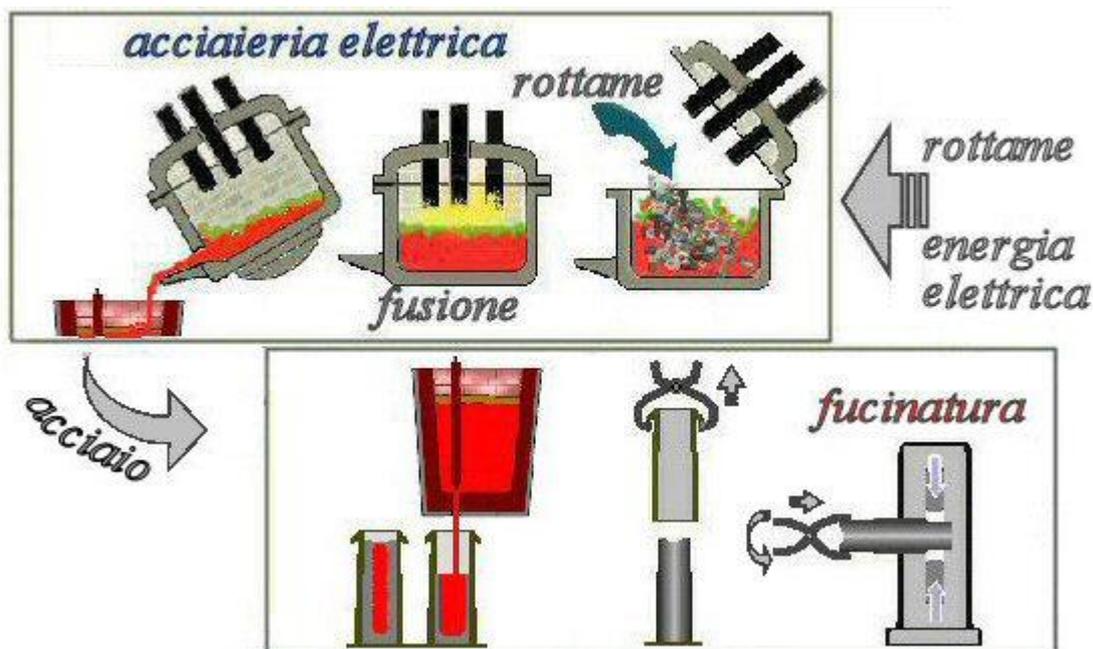


Figura 1.3 Schema della fabbricazione di acciaio in un'acciaiera elettrica a partire da rottame, per la produzione di fucinati.

Il 40% circa del rottame consumato proviene da cadute nuove cioè sfridi di lavorazione e scarti dei processi produttivi nell'ambito dello stesso impianto (*home scraps*) o di impianti che utilizzano prodotti siderurgici; la seconda fonte, pari a circa il 20% proviene da demolizioni di impianti industriali, di materiale rotabile, ferroviario, navale o di costruzioni metalliche o di macchinari in genere. Queste due prime fonti forniscono rottame di qualità poco variabile e ben prevedibile, con eventuali necessità di adeguamento volumetrico. Al terzo posto viene la raccolta pesante, pari al 15%, che fornisce materiale molto eterogeneo; può essere associata a questa fonte anche il 5% del rottame di ghisa.

Il rottame automobilistico rappresenta in Italia il 12%, anche se la tendenza a sostituire componenti in acciaio e ghisa con altri più leggeri in alluminio o in materiali polimerici e compositi rende sempre più leggero il veicolo e più bassa la percentuale recuperabile per impieghi siderurgici. Per una corretta riutilizzazione di un veicolo da rottamare devono venire preventivamente asportate le parti da recuperare, l'olio lubrificante e gli altri liquidi, il radiatore, il serbatoio del carburante e la batteria per recuperare materiali specifici e per motivi di sicurezza. Una successiva frantumazione del rottame (presse, trince, *shredder*) permette la separazione magnetica tra parti ferrose e non ferrose. Il rottame ferroso può essere utilizzato sia per alimentare forni elettrici che come aggiunta in convertitori ad ossigeno. La composizione media del rottame automobilistico risulta molto ricca soprattutto di zinco e di rame, entrambe elementi non desiderati nella composizione finale dell'acciaio, da eliminare nel corso della fabbricazione. Nel trattamento degli autoveicoli per il recupero del metallo, si produce un materiale di scarto, il

cosiddetto *fluff*, costituito dai componenti non metallici, come plastica, gomma, imbottiture, materiali isolanti ... non adeguatamente separati nel trattamento di frantumazione.

Un ciclo tecnologico a parte è quello dei processi di riduzione diretta, nei quali si parte dal minerale e si arriva alla produzione di metallo ridotto allo stato solido. I prodotti, detti "di riduzione diretta" perché si ottiene "direttamente" ferro

Acciaio	58,1%
Ghisa	11,0
metalli non ferrosi	5,6
materie plastiche	10,3
elastomeri	5,9
vetro	4,4
vernici	4,7
Dati FIAT - FARE (1998)	

metallico a partire da minerale, possono venire impiegati quali materiali di carica nei forni fusori di acciaieria, costituendo una sorta di rottame artificiale. La riduzione è svolta mediante un riducente gassoso (ad esempio ossido di carbonio o idrogeno), o solido (carbone), a temperature abbastanza basse perché non si abbia né carburazione spinta del metallo ridotto né la sua fusione. Il calore necessario allo svolgimento del processo può essere fornito in vari modi e si può operare in diversi tipi di forni e recipienti di reazione. Il prodotto che si ottiene con questi processi è una spugna di ferro, porosa e di pezzatura circa uguale a quelle del minerale di partenza. Gli altri ossidi accompagnatori, costituenti la ganga dei minerali trattati, non vengono ridotti e restano inclusi nella spugna. La composizione chimica e l'eterogeneità di questa dipendono quindi principalmente da quelle delle materie prime impiegate.

SIMBOLOGIA METALLURGICA

Dei diversi metodi d'affinazione sviluppati per metalli e leghe, quello di maggiore interesse per le lavorazioni siderurgiche è l'affinazione termica per reazione selettiva del metallo allo stato liquido. I processi d'affinazione per reazione selettiva consistono nell'impegnare gli elementi che si desidera eliminare dal metallo, in una serie di reazioni chimiche i cui prodotti siano insolubili e si separino soddisfacentemente dal metallo, tipicamente in una fase scoria ($\rho \approx 3 \text{ kg/dm}^3$) che galleggia sul metallo fuso ($\rho \approx 7 \text{ kg/dm}^3$), in presenza di gas.

Le fasi che interessano le reazioni siderurgiche sono tre: il metallo fuso, in questo caso ferro, contenente altri metalli, non metalli e gas in soluzione; la scoria, tipicamente allo stato liquido, formata da ossidi e, in parte minore, da solfuri; i gas, presenti come atmosfera ma anche come bolle che evolvono nella massa fusa, con un'interfaccia di separazione dal metallo.

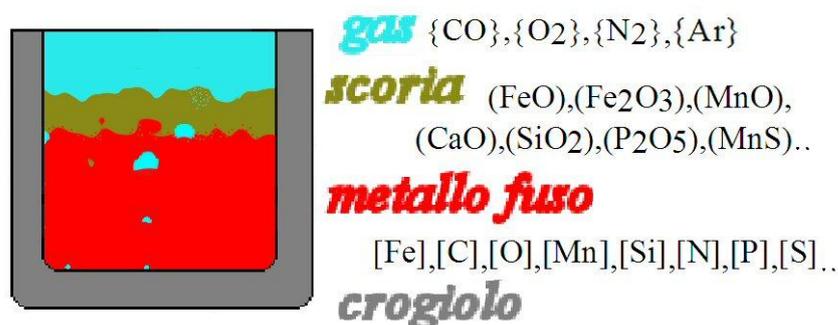


Figura 1.4 – Schema delle fasi presenti in un processo siderurgico, con le convenzioni cromatiche utilizzate nel testo. In rosso è il metallo fuso, in verde scuro la scoria e in azzurro il gas coinvolto nelle reazioni di processo.

Nella rappresentazione delle reazioni chimiche che interessano i processi siderurgici, si fa riferimento alla convenzione secondo la quale il metallo fuso e tutti gli elementi in soluzione in esso sono racchiusi tra parentesi quadra [], quanto appartiene alla fase scoria è racchiuso in (), mentre per i gas si usa {}, come schematicamente riportato in fig. 1.4. Si noti come, per i gas biatomici solubili nel metallo sotto forma atomica, ad esempio l'azoto, si usa la notazione [N] diversa da quella dello stesso gas allo stato molecolare {N₂}.

Il contenitore, che può essere un crogiuolo (*crucible*), una siviera (*ladle*) o il forno stesso, rivestito internamente di refrattario, solo in prima approssimazione può essere considerato inerte ed estraneo alle reazioni chimiche. In fig. 1.5 sono riportati i profili di alcune siviere tipicamente utilizzate per il trasferimento di metallo fuso negli stabilimenti siderurgici.

La siviera (vedi anche figure 7.1, 10.1 e 10.31) è un contenitore metallico a tazza di dimensioni e capacità variabili da poche centinaia di chilogrammi a 400 tonnellate, dotato di perni di sollevamento (*trunnion*) e rivestito internamente di refrattario. Il rivestimento prevede uno strato isolante a contatto con la carcassa metallica (*lining*), così da non farle raggiungere temperature superiori a 250°C, ed un doppio strato di refrattari, quello di sicurezza e quello di lavoro. Il tipo di refrattario impiegato, almeno con riguardo a quelli che vengono a contatto con il metallo e la scoria, condiziona la composizione di quest'ultima e ne limita notevolmente il campo delle composizioni ammissibili. Sotto quest'aspetto, per i tipi di refrattari impiegati e le corrispondenti analisi delle scorie, i processi si possono suddividere nelle due grandi categorie di acidi e basici.

Sono qualificati acidi quei processi nei quali l'affinazione è condotta sotto una scoria a basso rapporto fra componenti basici (principalmente calce) e acidi (principalmente silice). I refrattari che vengono a contatto con l'acciaio e la scoria debbono, anch'essi essere acidi, ad evitare una loro rapida dissoluzione per attacco delle scorie (per lo più s'impiegano refrattari silicei). I processi acidi rivestono ormai un interesse storico. Sono invece qualificati basici quei processi comportanti la formazione di scorie ad elevato rapporto componenti basici/ acidi. Questi consentono di ottenere una desolfurazione e defosforazione del metallo e richiedono l'impiego di refrattari cosiddetti basici (e per lo più dolomitici o magnesiaci). In cap.2 verrà introdotto l'indice di basicità (IB) per una caratterizzazione quantitativa del comportamento di una scoria.

Il travaso dell'acciaio contenuto nella siviera avviene attraverso un becco posto sul bordo superiore o, meglio, tramite uno scaricatore che apre un foro di efflusso posto sul fondo, normalmente chiuso da un tappo di refrattario o da un cassetto scorrevole.

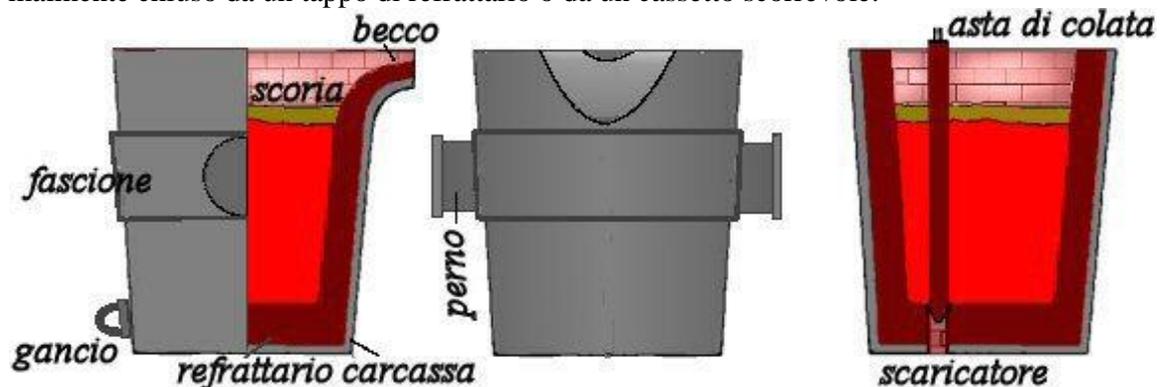
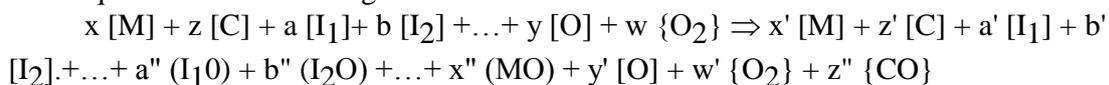


Figura 1.5 – Siviere per il trasporto ed il colaggio dell'acciaio.

Per il trasporto della ghisa tra altoforno ed acciaieria si utilizza un particolare contenitore mobile, chiamato carro-siluro (fig.3.15).

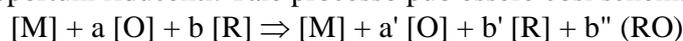
Nel sistema metallo/scoria/gas sono presenti varie interfacce; le più significative per la conoscenza delle reazioni sono quelle tra metallo e scoria, tra metallo e gas e quelle che metallo, scoria e gas hanno con i contenitori. La fabbricazione dell'acciaio per conversione della ghisa è sostanzialmente un processo di affinazione per ossidazione selettiva e può venir rappresentato dalla equazione simbolica seguente:



dove: $[I_1]$, $[I_2]$, indicano gli elementi in soluzione nella fase metallica nelle quantità a , b , all'inizio del processo e nelle quantità residue a' , b' , alla fine; (I_1O) , (I_2O) , gli ossidi che si sono prodotti nel corso del processo di affinazione, insolubili nel metallo e che pertanto vanno a formare nuove fasi.

Per realizzare l'eliminazione spinta di un determinato elemento si è costretti a spingere l'ossidazione: in tal caso una parte apprezzabile del metallo base si ossida. Comunque, alla fine del processo si sarà sempre ossidata una certa quantità $x - x' = x''$ del metallo, che scorifica come ossido (MO); ciò determina un calo da considerare nella resa ponderale del processo. Rimarrà del pari un certo quantitativo residuo di ossigeno in soluzione nel metallo y' , mentre una parte w di ossigeno andrà perduta. Se gli ossidi che si formano sono gassosi {CO, CO₂, SO₂, ZnO, As₄O₆}, si eliminano facilmente dalla fase metallica per gorgogliamento; se sono liquidi (SiO₂, MnO, FeO, Fe₂O₃, PbO), o solidi (Al₂O₃), sono tipicamente più leggeri del metallo e si separano per decantazione, raggruppandosi in superficie.

La presenza in soluzione alla fine del processo dell'ossigeno residuo [O], può essere indesiderata in relazione alle proprietà e qualità richieste: questo è il caso che si presenta nella metallurgia del rame ed in quella del ferro per molti tipi di acciai. In tal caso al processo ossidativo se ne fa seguire, paradossalmente, uno di disossidazione, in modo da ridurre l'ossigeno residuo mediante aggiunta di opportuni riducenti. Tale processo può essere così schematizzato:



L'aggiunta del riducente [R] nella quantità b determina l'eliminazione di parte dell'ossigeno [O] in soluzione nel metallo ($a' < a$), con formazione dell'ossido (RO), insolubile in esso, che forma nuove fasi che possono decantare. Si stabilisce in genere uno stato di equilibrio, funzione della temperatura, in base al quale, in corrispondenza ad ogni percentuale b' di riducente [R] presente in soluzione nel metallo, si ha una determinata percentuale a' d'ossigeno residuo. Nell'impossibilità della totale eliminazione dell'ossigeno, è importante trasformarlo in ossidi che, pur permanendo dispersi nella fase metallica, siano il meno nocivi possibile per la loro struttura, forma, distribuzione.

Altri metodi di affinazione importanti nelle applicazioni siderurgiche sono quelli basati nel trasferimento in fase scoria delle impurezze indesiderate presenti nel metallo. Si fa agire sul metallo una scoria che per le sue caratteristiche chimico-fisiche sia in grado di assorbire e fissare le impurezze indesiderate (ad esempio, scorie basiche per la desolfurazione e defosforazione dell'acciaio, scorie riducenti per la disossidazione per diffusione). Vi è, inoltre, la presenza di fasi gassose: talvolta fondamentali nel determinare il decorso del processo (riduzione con agenti gassosi, affinazione ossidante con impiego dell'ossigeno dell'aria o di ossigeno puro); altre volte originatesi a seguito del decorso del processo medesimo. Lo studio dei processi di questo tipo, da un punto di vista chimico-fisico, comporta lo studio dell'equilibrio e della cinetica di sistemi eterogenei, comprendenti sia fasi liquide che fasi gassose.

Anche quando è possibile fare agire i reagenti in seno alla massa del metallo liquido, la velocità di decorso del processo dipende da una serie di fattori, i più importanti dei quali sono:

- a. temperatura;
- b. viscosità nei moti relativi, quando l'affinazione sia condotta tramite un agente liquido (scoria) o gassoso;
- c. contatto più o meno intimo fra il metallo e l'agente affinante (gorgogliamento di gas nel metallo nei processi di conversione della ghisa, tecniche d'insufflaggio di polveri riducenti e desolforanti nella fabbricazione dell'acciaio).

ASPETTI TERMICI

La siderurgia si confronta continuamente con le alte temperature, sia nelle fasi di metallurgia estrattiva, quando si opera prevalentemente su metallo fuso (e su scorie) in altoforno ed in acciaieria, sia nelle successive elaborazioni del metallo, dalla solidificazione, alle lavorazioni per deformazione plastica, ai trattamenti termici. L'evoluzione termica del metallo in uno stabilimento a ciclo integrale (fig.1.2) prevede la partenza delle materie prime, in carica nell'altoforno, da temperatura ambiente, fino a raggiungere 1450°C come ghisa all'uscita dall'altoforno; in acciaieria la ghisa in conversione deve raggiungere temperature di almeno 1600°C, che permangono negli eventuali trattamenti dell'acciaio fuso in siviera e nel colaggio in colata continua. Durante la solidificazione l'acciaio viene raffreddato fino a temperatura ambiente, per essere poi

riscaldato per le lavorazioni di deformazione plastica, al termine delle quali c'è il raffreddamento finale a temperatura ambiente del prodotto commerciale.

Parte integrante del problema termico è quello dei transitori termici, presenti sia nelle operazioni di riscaldamento, ottenuto in forni che portano alla temperatura di trattamento voluta, che come raffreddamento, ora ostacolato, quando occorre mantenere la temperatura prefissata, ora favorito, quando si deve controllare la solidificazione per ottenere le strutture volute o quando si devono realizzare cicli di raffreddamento idonei ad uno specifico trattamento termo-meccanico (curve CCT). I meccanismi di trasmissione termica coinvolgono, a vario titolo, fenomeni di conduzione, convezione ed irraggiamento.

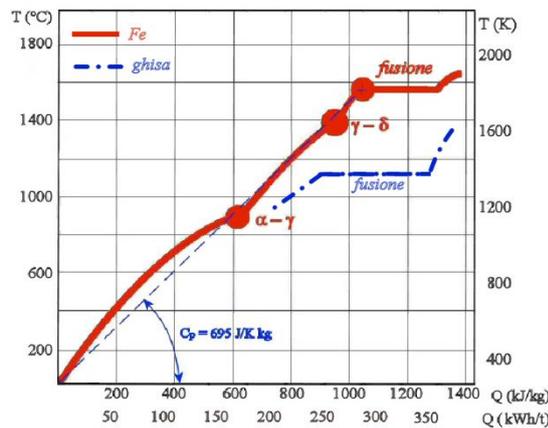


Figura 1.6 Quantità di calore necessarie per variare la temperatura del ferro a partire dalla temperatura ambiente e della ghisa nel campo della fusione

Il riscaldamento di un elemento metallico da sottoporre a lavorazioni per deformazione plastica o a trattamento termico, viene effettuato in forni che trasferiscono energia termica prevalentemente per irraggiamento e per convezione. I forni utilizzano in genere sia l'elettricità, sia la combustione di gas naturali o di recupero dello stabilimento stesso. In fig. 1.6 sono riportate le quantità di calore, espresse in kcal/kg ed in kWh/t e calcolate in base alle variazioni di entalpia, per portare una massa di ferro puro a varie temperature partendo dalla temperatura ambiente. Analoghi dati sono riportati nella tabella in appendice. Il consumo teorico di energia per fondere e portare a 1600 °C 1 tonnellata di ferro, a partire dalla temperatura ambiente, è pari a circa 375 kWh.

Per quanto riguarda le temperature alle quali si devono maneggiare i metalli liquidi, per acciai e ghise il diagramma di fig. 1.1 fornisce informazioni per le sole leghe binarie Fe - C. Per leghe a più componenti si adottano formule empiriche per la valutazione della temperatura di liquidus T_l del tipo:

$$T_l (^{\circ}\text{C}) = 1538 - (65 \%C + 14 \%Si + 4 \%Mn + 3,7 \%Ni + 1,4 \%Cr + 1,2 \%Mo)$$

$$T_l (^{\circ}\text{C}) = 1538 - (83 \%C + 9 \%Si + 2 \%Mn + 5 \%Ni + 1 \%Cr + 5 \%Mo + 40 \%S + 72 \%N)$$

In fig. 1.7 sono riportate le curve di massa volumica (kg/dm^3) della lega Fe-C allo stato liquido, al variare del tenore di carbonio. Le curve sono tracciate su un diagramma di stato semplificato. Una formula empirica per valutare la massa volumica (ρ espressa in kg/dm^3 , %C in percentuale in peso, T in K) della lega allo stato liquido per temperature comprese tra 1250 °C e 1550°C, vale:

$$\rho = [7,10 - 0,0732\%C] - [8,28 - 0,874 \%C] \cdot 10^{-4} (T - 1823)$$

o, più semplicemente:

$$\rho = 8,523 - 8,358 \cdot 10^{-4} T$$

Per il ferro allo stato solido (fig.10.6) la massa volumica si modifica in base alle trasformazioni allotropiche ed alle fasi presenti; la densità del ferro puro, a temperatura ambiente, vale $\rho = 7,85 \text{ kg}/\text{dm}^3$.

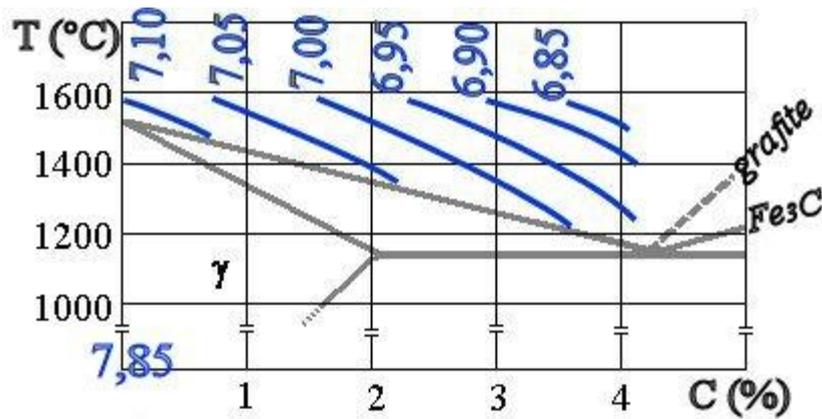


Figura 1.7 – Curve di isodensità (kg/dm^3) della lega Fe-C allo stato liquido riportate su un diagramma di stato semplificato

In fig. 1.8 è invece riportata la massa volumica a 1600°C di una lega di ferro contenente vari tenori di elementi aggiunti. Tra gli elementi che provocano un aumento della massa volumica, il più comune è il nichel, mentre l'effetto contrario viene prodotto da carbonio e silicio. La massa volumica ρ_{Fe} del metallo liquido permette di calcolare la pressione ferrostatica che agisce ad una profondità h sotto il pelo libero del metallo:

$$p_{\text{Fe}} = p_a + \rho_{\text{Fe}} g h$$

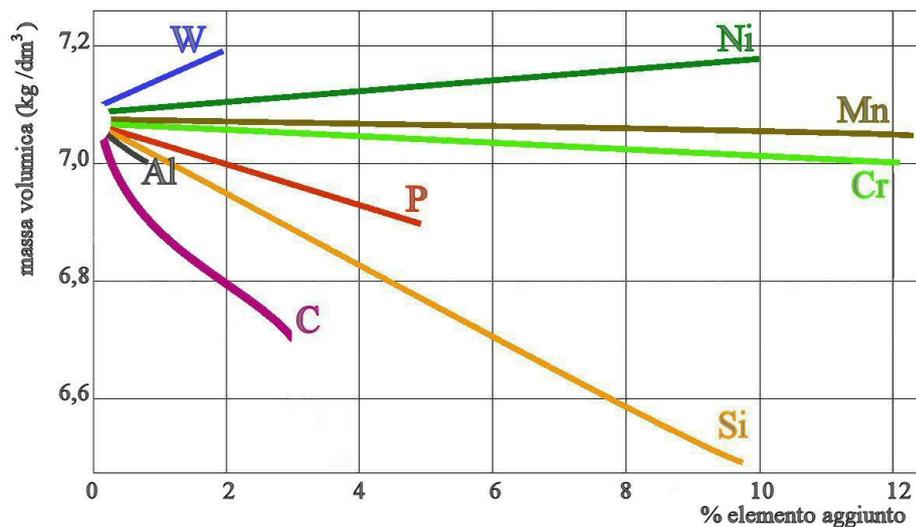


Figura 1.8 – Influenza dell'aggiunta di elementi in lega sulla massa volumica di leghe di ferro a 1600°C

I processi che avvengono in uno stabilimento siderurgico possono essere continui o discontinui (in *batch*). Nei processi continui, il materiale evolve chimicamente e termicamente in un flusso che permette di raggiungere l'obiettivo voluto, e s'instaura nel reattore una situazione di equilibrio termico che può durare, come nel caso degli altiforni, per un'intera campagna di più di dieci anni. Nei processi discontinui si lavorano quantità definite di materiale, in condizioni di transitorio termico per quanto riguarda sia i materiali in elaborazione sia i recipienti, dove le reazioni avvengono. Il travaso di un metallo liquido ad alta temperatura in un contenitore freddo (come ghisa in un carro siluro o acciaio in una siviera) può generare improvvise solidificazioni e stress termici dannosi per l'integrità del contenitore e del rivestimento refrattario ed esplosioni di umidità o di sostanze organiche residue: occorre pertanto pulire e preriscaldare il contenitore prima di effettuare il travaso.

Esigenza fondamentale in tutti i processi di metallurgia è la conoscenza della temperatura del metallo tanto allo stato solido, quanto in quello liquido. Per quanto riguarda la gestione

del metallo liquido, un eccesso di temperatura produce un dispendio di energia ed una inutile sollecitazione dei refrattari dei contenitori, favorisce le reazioni chimiche tra metallo e ambiente e può dar luogo a fenomeni di evaporazione a carico dei componenti del bagno a più alte tensioni di vapore (come il manganese); un difetto di temperatura innesca fenomeni di inizio solidificazione che riducono la quantità di metallo utilizzabile e, soprattutto, possono ostacolarne o bloccarne i flussi, per l'aumento della viscosità o per la presenza di parti solide trascinate, con perdita parziale o totale del metallo.

La temperatura può non essere uniforme nella massa del metallo fuso, soprattutto quando si producono reazioni (esotermiche od endotermiche) localizzate, come nel caso del soffiaggio di ossigeno nella conversione LD: il dato numerico che si ottiene deve essere valutato con attenzione con l'aiuto di un valido modello del comportamento chimico e fisico del sistema. I sistemi di misura più utilizzati (fig. 1.9 a destra) prevedono l'uso di termocoppie, a contatto diretto o indiretto con il metallo, immerse nel bagno (con bracci mobili o inserite in lance) o affogate nel refrattario dei contenitori; in alternativa si possono usare metodi pirometrici, che, misurando la radiazione elettromagnetica emessa dal corpo caldo, non hanno bisogno del contatto diretto e danno una misura relativa alla superficie accessibile, che generalmente risulta coperta da uno strato di scoria. I pirometri ottici, che misurano le radiazioni emesse dal corpo nel campo del visibile, non sono utilizzabili al di sotto di 500-600°C. Vengono spesso utilizzati sistemi di termografia in infrarosso per evidenziare disuniformità, ad esempio di flussi di metallo o di integrità di contenitori.

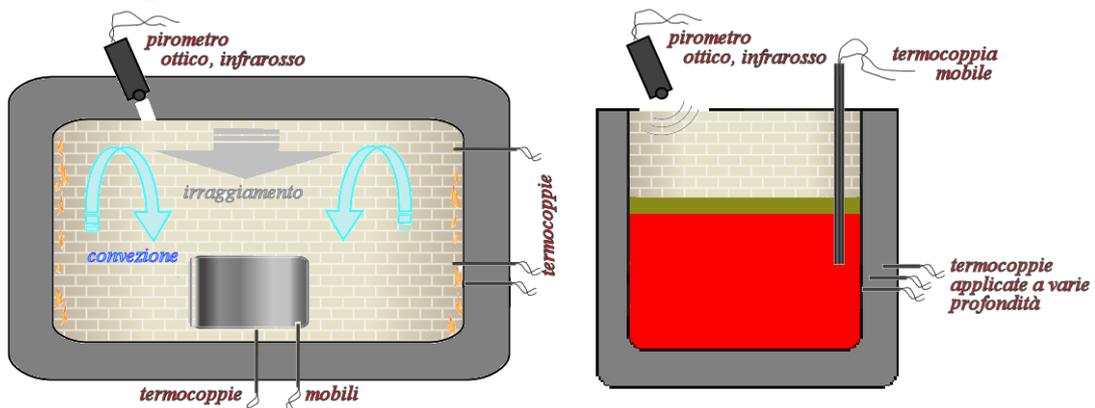


Figura 1.9 – Misure di temperatura su acciaio allo stato solido o liquido

Anche la misura della temperatura di un corpo solido in fase di riscaldamento (o di raffreddamento) presenta delle incertezze, per la presenza di fenomeni d'irraggiamento e di convezione, che incidono in modo diverso sulla superficie del pezzo (fig. 1.9 a sinistra). La misura della temperatura della parete del forno è cosa diversa dalla misura della temperatura dei gas combusti, come diversa è la temperatura misurata a contatto con il solido da quella reale nell'interno del pezzo.

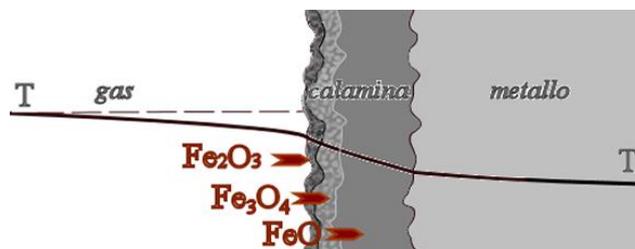


Figura 1.10 – Gradienti termici al riscaldamento, alle interfacce gas/scaglia e scaglia/metallo

Durante la permanenza in forno in ambiente atmosferico si sviluppa uno strato di scaglia, costituito da ossidi di ferro di diversa natura chimica, detto calamina, che induce un gradiente termico tra superficie ossidata e sub superficie metallica, come mostrato in fig. 1.10. Nel caso di

acciaio contenente altri elementi di lega, l'ossido superficiale ha composizione e struttura dipendenti dalla natura e quantità di tali elementi, in particolare dalla loro ossidabilità. La scaglia rende più difficile la conoscenza della temperatura effettiva del pezzo, perché le misure sono tipicamente di superficie. Durante le lavorazioni ad alta temperatura, l'ambiente comprende anche eventuali prodotti lubrificanti.

Il ciclo termico di semilavorati da sottoporre alle lavorazioni per deformazione plastica consiste tipicamente in un riscaldamento non troppo brusco, per evitare l'insorgere di tensioni termiche, ed in una permanenza alla temperatura di trattamento per un tempo necessario alla omogeneizzazione termica. Se si vogliono ridurre i tempi di trattamento, occorre aumentarne la temperatura, con possibili effetti secondari non desiderati, quali ingrossamento del grano o ossidazione delle superfici.

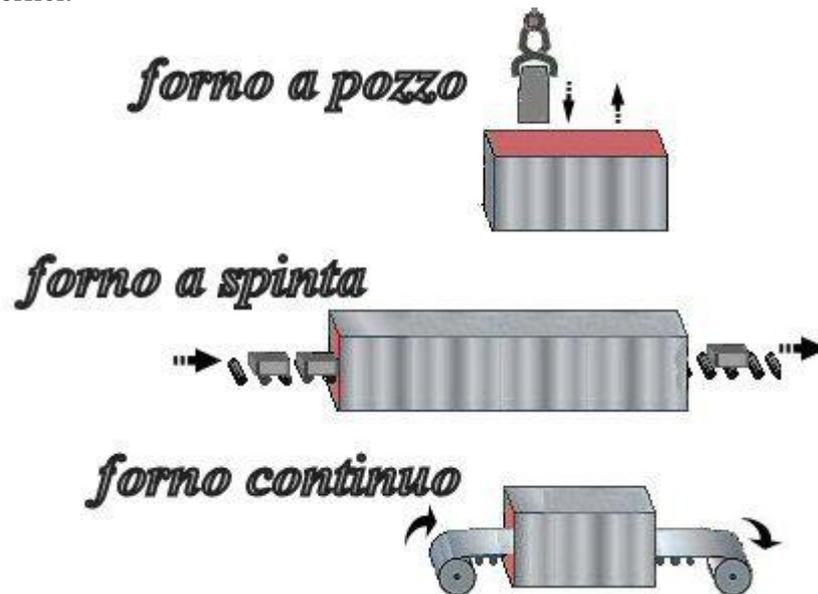


Figura 1.11 – Schemi di forni usati in impianti metallurgici. Dall'alto: alimentazione discontinua, semi-continua, continua.

Per il riscaldamento di prodotti allo stato solido, si usano in siderurgia sia forni “statici”, come i forni a pozzo di fig. 1.11 o quelli a campana di fig.12.20, nei quali il pezzo viene inserito e lasciato per il tempo opportuno, sia forni “dinamici”, nei quali il pezzo viene introdotto da un lato e trasferito, con movimento più o meno continuo, verso l'uscita con una velocità inversamente proporzionale al tempo di trattamento. Sono esempi di forni dinamici, a servizio degli impianti di laminazione, i forni a spinta (*pusher furnace*), a suola mobile (*walking hearth*) o a barre mobili (*walking beam*) per il preriscaldamento di semilavorati o quelli continui per i trattamenti dei nastri, come illustrato in fig. 1.11 e 12.21.

La trasmissione di calore per conduzione si basa sulla presenza di un gradiente di temperatura ed è regolata dai coefficienti di conduzione termica k . In condizioni stazionarie, la potenza trasmessa per unità di superficie W_s (W/m^2) nella direzione in cui è presente un gradiente di temperatura $\Delta T/x$ (K/m) è pari a:

$$W_s = k \Delta T/x$$

La conduttività termica varia con la temperatura e con la composizione della lega. In tab. 1.7 sono riportati alcuni valori per solidi e gas di interesse siderurgico. In fig. 1.12 sono riportati gli andamenti di k in funzione della temperatura per alcuni acciai. Si ricorda che la diffusività termica α (m^2s^{-1}) è definita dalla relazione:

$$\alpha = k / C_p \rho$$

Per quanto riguarda la conduzione nel metallo fuso, si può considerare un valore tipico a temperature intorno a $1600^\circ C$ $k_{acc} = 30 W/m K$. La scoria ha una conducibilità decisamente inferiore a quella del metallo, tipicamente $k_s = 7 W/m K$, con un effetto di coibentazione quando ricopre la superficie libera del metallo.

Tabella 1.6 Conduttività termica k ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)		
	25°C	700 °C
Rame	403	354
Acciaio 0,23% C	52	32
Inox ferritico	21	28
Inox austenitico	15	25
Grafite	80-230	35-70
Argon	0,016	
Aria	0,024	
Azoto	0,024	
Idrogeno	0,168	

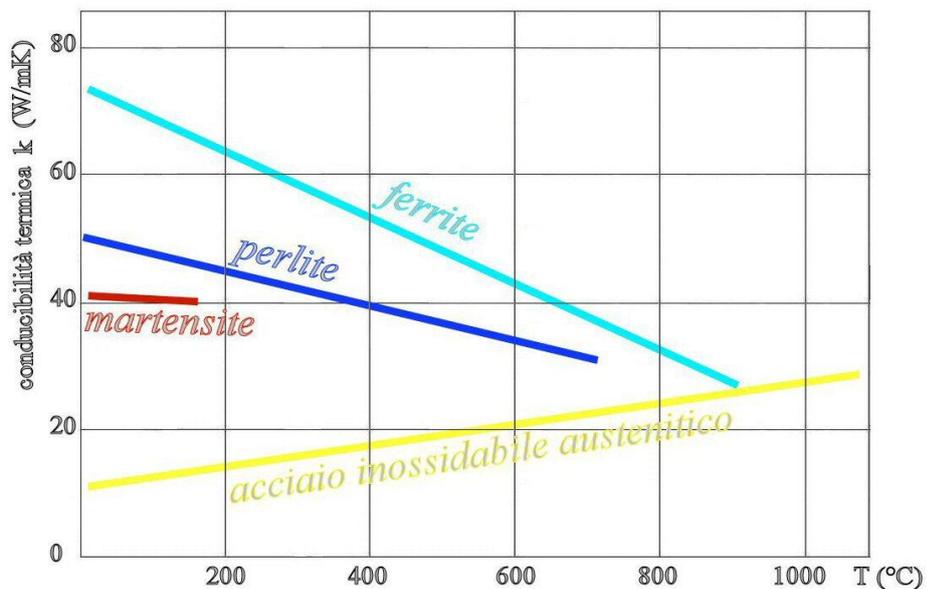


Figura 1.12 – Conducibilità termica per alcuni acciai

Importanti fenomeni di convezione, sia naturale che forzata, sono presenti sia nel metallo allo stato liquido (getto di ossigeno o gorgogliamento di gas nella conversione LD o raffreddamento del metallo contenuto in siviera) che allo stato solido (raffreddamento naturale di una bramma, un nastro o una bobina esposti all'aria).

L'irraggiamento è sempre coinvolto per la presenza di un corpo ad alta temperatura e di un ambiente circostante a bassa temperatura. Ricordando che, per la legge di Stefan-Boltzmann, la potenza per unità di superficie U irradiata da un corpo nero a temperatura T (K) è pari a:

$$U = \sigma_e T^4$$

Nella quale il coefficiente di emissività $\sigma_e = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2}\text{k}^{-4}$ del corpo nero deve essere corretto con un coefficiente di emissività della superficie $\epsilon_e \leq 1$. La presenza di uno strato di ossido e la rugosità delle superfici influiscono ulteriormente sulle condizioni di irraggiamento. Per una temperatura ambiente T_{amb} , vale, quindi:

$$U = \sigma_e \epsilon_e (T^4 - T_{\text{amb}}^4)$$

Le reali condizioni di scambio termico sono spesso complesse, variabili a scala microscopica, e non possono prescindere da contributi di ciascuno dei tre meccanismi. Quando si ha a che fare, ad esempio, con superfici a contatto, non si può trascurare la rugosità superficiale che trasforma il contatto tra due superfici ad un contatto tra le rispettive asperità. Gli eventuali microvuoti presenti sono riempiti del gas dell'ambiente o da vuoto, con l'intervento di meccanismi di trasmissione del calore per conduzione attraverso il gas o di irraggiamento, come riportato in

fig. 12.19. In questo caso la pressione di contatto tra le due superfici interviene a modificare localmente la geometria delle superfici reali e degli spazi vuoti, influenzando le condizioni di scambio termico.

ASPETTI FLUIDODINAMICI

Il metallo liquido, sia esso acciaio o ghisa, viene contenuto, trattato, trasportato e travasato in recipienti di vario tipo, disegnati per ottimizzare ora le reazioni chimiche, ora i fenomeni di trasporto di materia e/o di calore, oppure l'interazione con l'ambiente. Nel trasferimento all'interno di uno stabilimento siderurgico dovranno essere curati gli aspetti di sicurezza, minimizzando le interazioni termica e chimica con l'ambiente circostante. Il travaso da un contenitore all'altro avviene, sia con un getto liberamente esposto all'ambiente circostante (come nel travaso della ghisa in carro-siluro), sia con un flusso in canale (per la ghisa in uscita dall'altoforno) o contenuto in tubi di refrattario (come nell'alimentazione del cristallizzatore del sistema di colata continua).

Nei processi di solidificazione, i contenitori (lingottiere, forme di fonderia, cristallizzatori...) hanno la funzione di dare la forma voluta e favorire gli scambi termici con l'ambiente. Gli aspetti fluidodinamici di metalli che riempiono tali contenitori, in modo continuo o discontinuo, sono molto delicati perché possono interagire con le interfacce liquido/solido nel momento della prima formazione, condizionando la qualità del prodotto finale.

Viscosità - In fig. 1.13 è riportata la viscosità dinamica della lega Fe-C al variare della composizione e della temperatura in un campo utile per i trattamenti sul metallo liquido. La viscosità diminuisce con l'aumentare della temperatura e del tenore di carbonio in lega. La presenza di altri elementi, come Mn, Si e P porta ad un'ulteriore diminuzione della viscosità, mentre la presenza di zolfo, anche in piccole quantità, ne provoca un aumento. La viscosità cinematica ($\nu = \eta/\rho$) per i materiali ferrosi allo stato liquido è dell'ordine di $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

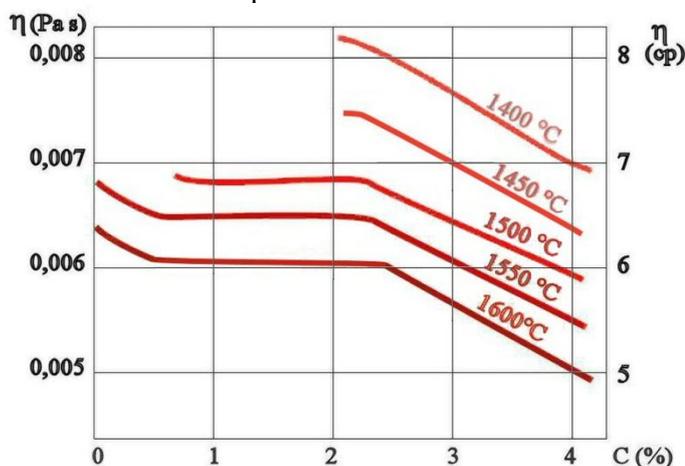


Figura 1.13 – Viscosità dinamica della lega Fe-C allo stato liquido ($1\text{cP} = 10^{-3} \text{ Pa s}$)

Tensioni superficiali – Superfici ed interfacce (con scorie, gas e contenitori metallici o rivestiti di refrattario) di ferro e acciai allo stato liquido sono condizionati dalle tensioni superficiali γ (Nm^{-1}) ed interfacciali γ_i che si sviluppano. Il valore di γ per un acciaio fuso a 1600°C è di $1,6 \text{ N/m}$, fortemente condizionato dalla presenza di zolfo e di ossigeno, che tendono a segregare in superficie, abbassando i valori, anche se presenti in pochi ppm. Per le ghise, a pari temperatura, i valori di tensione superficiali sono inferiori per l'effetto del carbonio.

Regime turbolento - Un primo aspetto è quello del trasferimento di metallo fuso per travaso a caduta libera o attraverso condotti opportunamente coibentati. Come si vedrà, ad esempio, nella descrizione dei trattamenti fuori forno nel capitolo 7 e nella colata continua nel capitolo 11, il flusso di acciaio avviene tipicamente attraverso condotti a sezione circolare del diametro in-

terno di 30-60 cm, con velocità di 0,1-2,0 m/s. In condizioni di regime si ottengono dei valori dei numeri di Reynolds

$$Re = \rho v D / \eta$$

dell'ordine di 10^4 - 10^6 , tipici dei flussi turbolenti. Lo studio del flusso di metallo fuso è reso più complicato dalla probabile presenza di scoria, cioè di una seconda fase liquida e non solubile, tipicamente a minor densità rispetto al metallo, che galleggia e viene trascinata nei trasferimenti e versamenti, così come, nella fluidodinamica delle scorie, si dovrà tener conto del trascinamento di particelle di metallo. Parametri termofisici caratteristici di una scoria basica da acciaieria a 1600°C possono essere: $\rho = 2,5 - 3,5 \text{ kg/dm}^3$ e viscosità η che varia da alcuni poise a frazioni di poise nel caso di aggiunte di CaF_2 e MgF_2 , mentre per scorie acide, ricche di silice, la viscosità aumenta a centinaia di poise. Per quanto riguarda altre caratteristiche di viscosità delle scorie, si rimanda al capitolo 4 ed alla fig.4.2.

Regime laminare - Un secondo aspetto riguarda il trasporto, attraverso il metallo fuso, di gas o particelle di liquidi o di solidi, tipicamente di densità inferiore a quella del metallo. Per valutare i tempi di separazione si utilizza la formula della legge di Stokes, che permette di calcolare la velocità relativa v di particelle di raggio r aventi densità ρ_i , attraverso un liquido di densità ρ_{Fe} con viscosità dinamica η :

$$v = 2r^2 g (\rho_{Fe} - \rho_i) / 9\eta$$

La legge di Stokes ha validità per valori del numero di Reynolds inferiori ad 1, in condizione di flusso laminare, come avviene per le bolle gassose di piccole dimensioni ($r < 10 \mu\text{m}$) che mantengono in genere la forma sferica durante il moto di risalita, quando vengono fatte gorgogliare sotto un battente di ferro liquido. Le bolle di dimensioni maggiori modificano la loro forma durante la risalita ed hanno velocità maggiori di quelle ricavabili dalla legge di Stokes. Il gorgogliamento di gas dal basso, mediante lancia immersa o attraverso un setto poroso immerso nel refrattario, è una tecnica utilizzata per indurre agitazione nel bagno metallico, in condizioni di moto turbolento.

Aspetti magneto-fluidodinamici – Il ferro e le sue leghe sono caratterizzati da un'elevata conducibilità elettrica ($\sigma = 10^7 \text{ Sm}^{-1}$ nel ferro puro a temperatura ambiente e $\sigma = 7,69 \cdot 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ nel ferro fuso) e da un comportamento paramagnetico, al di sopra della temperatura di Curie, che, per il ferro puro, è $T_c = 768^\circ\text{C}$. Applicando un campo magnetico ad una massa ferrosa liquida o durante le prime fasi della solidificazione e finché permane ad alta temperatura, non si genera una magnetizzazione permanente.

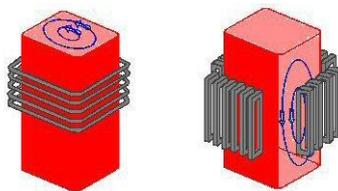


Figura 1.14 – Flussi di metallo indotti dall'applicazione di campi elettromagnetici variabili durante la colata continua. In figura non è riportato il cristallizzatore in rame che contiene il metallo in fase di solidificazione

Un'applicazione dei campi elettromagnetici a metallo fuso in movimento permette di ottenere un'azione di freno ed un migliore controllo dei flussi. Negli impianti di colata continua dell'acciaio si utilizzano degli induttori in grado di generare campi magnetici variabili, a bassa frequenza, che producono un moto nell'ambito del metallo ancora liquido a vari livelli del processo di solidificazione, nel cristallizzatore (*In-mold stirring*), poco al disotto o in corrispondenza delle fasi finali del processo. Il flusso di metallo fuso così generato, produce degli effetti benefici per la qualità del prodotto finale, in termini di:

- miglioramento dei flussi di calore e di massa;
- riduzione dei gradienti termici e di composizione chimica;

- frantumazione del fronte di solidificazione e riduzione delle dimensioni finali del grano;
- riduzione delle zone stagnanti.

L'interazione tra campo magnetico individuato dal vettore induzione magnetica B e il vettore della corrente parassita indotta J (*eddy current*) genera un movimento nella massa metallica liquida, schematizzato in fig. 1.14 e descritto, in termini vettoriali, dalla forza di Lorentz:

$$\vec{F} = \vec{J} \times \vec{B}$$

Il flusso di metallo liquido generato nelle fasi finali di solidificazione provoca una frammentazione delle dendriti appena formate, riduce la presenza di cristalli di grandi dimensioni ed il rischio di cavità di ritiro al centro del prodotto colato in continuo.

Capitolo 2 RICHIAMI DI CHIMICA-FISICA SIDERURGICA

Una trattazione della chimica-fisica dei processi per la produzione della ghisa e dell'acciaio comprende i due aspetti fondamentali: termodinamico e cinetico.

Gli aspetti termodinamici e quelli termochimici sono ben noti. Si conoscono con buona approssimazione le quantità di energia in gioco nella maggior parte delle reazioni importanti per i processi metallurgici, l'entalpia e l'energia libera di formazione delle sostanze d'interesse per la fabbricazione dell'acciaio, l'energia libera di sostanze disciolte nel ferro liquido, alla temperatura di fabbricazione dell'acciaio (approssimativamente 1870 K).

La termodinamica d'altro canto non può dire niente circa i tempi, o addirittura circa la possibilità per l'accostamento o il raggiungimento dell'equilibrio. In taluni casi la velocità di reazione è talmente bassa, che non si può osservare un apprezzabile decorso di reazione in tempi di interesse industriale, benché le condizioni termodinamiche indichino un forte scostamento dalle condizioni dell'equilibrio. Lo studio dell'aspetto cinetico è notevolmente più complesso di quello termodinamico, dato che presuppone una serie di ipotesi di carattere fisico, spesso difficilmente verificabili, sui meccanismi del processo di reazione. Questo per essere analizzato richiede di essere decomposto in una serie di meccanismi più semplici ed elementari, di cui il processo di reazione complessivo rappresenta l'effetto globale. Il più lento in questa catena di meccanismi elementari controlla e determina la velocità globale del processo. Fra i fattori che possono avere un ruolo determinante, sono da considerare quei fenomeni fisici di diffusione, che controllano l'afflusso dei reagenti verso la zona di reazione o il deflusso dei prodotti di reazione. Lo stesso dicasi per quanto riguarda gradienti termici ed altri fattori relativi alla trasmissione del calore, in particolare con riguardo alle superfici limite ove le reazioni localmente si svolgono.

ENERGIA LIBERA, AFFINITÀ ED EQUILIBRIO

Per lo studio della termodinamica dei processi siderurgici è opportuno richiamare alcune grandezze caratteristiche, quali l'entalpia H e l'energia libera (o funzione di Gibbs) G .

$$G = H - TS$$

Come altre funzioni termodinamiche, anche l'energia libera di Gibbs è una funzione di stato, ossia è definita a meno di una costante additiva dalle proprietà del sistema e non dipende dalle antecedenti trasformazioni che esso abbia subito. La variazione di energia libera misura la tendenza di un processo isoterma ed isobaro a svolgersi spontaneamente fornendo lavoro. In particolare la variazione di energia libera in una reazione chimica misura la tendenza della reazione a svolgersi ossia l'affinità. Un processo, quale una reazione metallurgica, è termodinamicamente impossibile se è $\Delta G > 0$. Se è invece $\Delta G < 0$ il processo è possibile e la sua tendenza a svolgersi spontaneamente in quel senso è tanto maggiore quanto è maggiore ΔG in valore assoluto. L'equilibrio è caratterizzato da

$$\Delta G = 0$$

E' questo un criterio generale di equilibrio rispetto ad ogni possibile cambiamento di un sistema che non sia soggetto ad altre forze esterne, eccettuata una pressione. In tal senso la funzione G ha tutte le caratteristiche di un potenziale, come meglio vedremo in seguito, e misura il potenziale chimico.

La funzione G si può anche definire come potenziale termodinamico a temperatura e pressione costante. Considerando l'espressione della variazione dell'energia libera,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

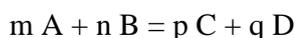
si rileva che tale equazione è del tipo:

$$\Delta G = a + bT$$

nei limiti in cui ΔH e ΔS possono considerarsi costanti al variare della temperatura. In tale ipotesi la rappresentazione della variazione d'energia libera in funzione della temperatura è una retta. Questa retta taglia sull'asse delle ordinate, tracciato in corrispondenza allo zero assoluto,

un'intercetta corrispondente all'entalpia di reazione a tale temperatura. $-\Delta S$ rappresenta la pendenza della retta: ΔG ha quindi un andamento crescente o decrescente con la temperatura a seconda del segno di ΔS . Sia ΔH che ΔS dipendono dalla temperatura, quindi l'espressione di ΔG in funzione della temperatura può considerarsi lineare solo entro un limitato intervallo di variabilità attorno ad un certo valore della temperatura. Però nella realtà le variazioni di ΔS e ΔH con la temperatura sono piuttosto limitate eccetto che in corrispondenza a punti singolari (ad esempio di trasformazione di fase, come al punto di fusione), dove si verifica un cambiamento di direzione della retta rappresentativa di ΔG a seguito di una variazione improvvisa di entropia. Inoltre le variazioni di ΔH e ΔS con la temperatura sono in genere tali da compensarsi fra loro, cosicché nei tratti in cui non siano presenti punti singolari, ΔG varia linearmente con la temperatura.

Calcolo della costante di equilibrio di una reazione mediante la variazione di energia libera standard - Mediante l'uso dell'energia libera e della sua variazione in una reazione chimica a temperatura costante, è possibile esprimere e calcolare l'equilibrio della reazione stessa. Si abbia una reazione alla quale partecipano le sostanze A, B, C, D, con un numero di moli rispettivamente m, n, p, q:



La variazione di energia libera della reazione, quando ognuna delle sostanze partecipanti è in un determinato stato fisico, sarà:

$$\Delta G = (p G_C + q G_D) - (m G_A + n G_B)$$

La variazione di energia libera, qualora ogni sostanza si trovi nello stato di riferimento, si indica con ΔG^0 (variazione di energia libera standard per la reazione considerata). E' quindi:

$$\Delta G^0 = (p G_C^0 + q G_D^0) - (m G_A^0 + n G_B^0)$$

Per ognuna delle sostanze partecipanti alla reazione, vale la relazione che lega l'attività all'energia libera. Ad esempio:

$$m (G_A - G_A^0) = RT \ln (a^m_A)$$

Tenendo conto delle diverse relazioni analoghe alla precedente, si ha:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \frac{a^{p_C} \cdot a^{q_D}}{a^{m_A} \cdot a^{n_B}}$$

Il rapporto figurante al secondo membro di questa relazione si chiama rapporto di attività per la reazione considerata. Quando la reazione raggiunge la condizione di equilibrio, deve essere: $\Delta G = 0$, e quindi:

$$\ln \frac{a^{p_C} \cdot a^{q_D}}{a^{m_A} \cdot a^{n_B}} = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

Il rapporto di attività nel caso dell'equilibrio prende il nome di costante di equilibrio. Sostituendo alle attività le frazioni molari (e nel caso di reazioni gassose le pressioni parziali dei gas partecipanti alla reazione) o, quando ammissibile, le concentrazioni, si ha la nota espressione:

$$\frac{C^{p_C} \cdot C^{q_D}}{C^{m_A} \cdot C^{n_D}} = k$$

La costante di equilibrio di una reazione è funzione della sola temperatura, come risulta dalla precedente relazione.

La costante di equilibrio può inoltre venir calcolata in base alla relazione che la lega alla variazione di energia libera standard:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

Impiegando i logaritmi decimali e sostituendo alla costante del gas perfetto il suo valore, si ha:

$$\log K = \frac{-\Delta G^0}{4,575T} = \frac{-\Delta H^0}{4,575T} + \frac{\Delta S^0}{4,575}$$

Al variare della temperatura variano sia ΔH^0 che ΔS^0 . Ma entro un determinato intervallo di temperatura, nel quale ΔH^0 e ΔS^0 possano considerarsi costanti, la dipendenza di $\log K$ è lineare con l'inverso della temperatura assoluta. E' quindi molto usata la rappresentazione grafica di $\log K$ in funzione di $1/T$, nota come diagramma di Ellingham (1944).

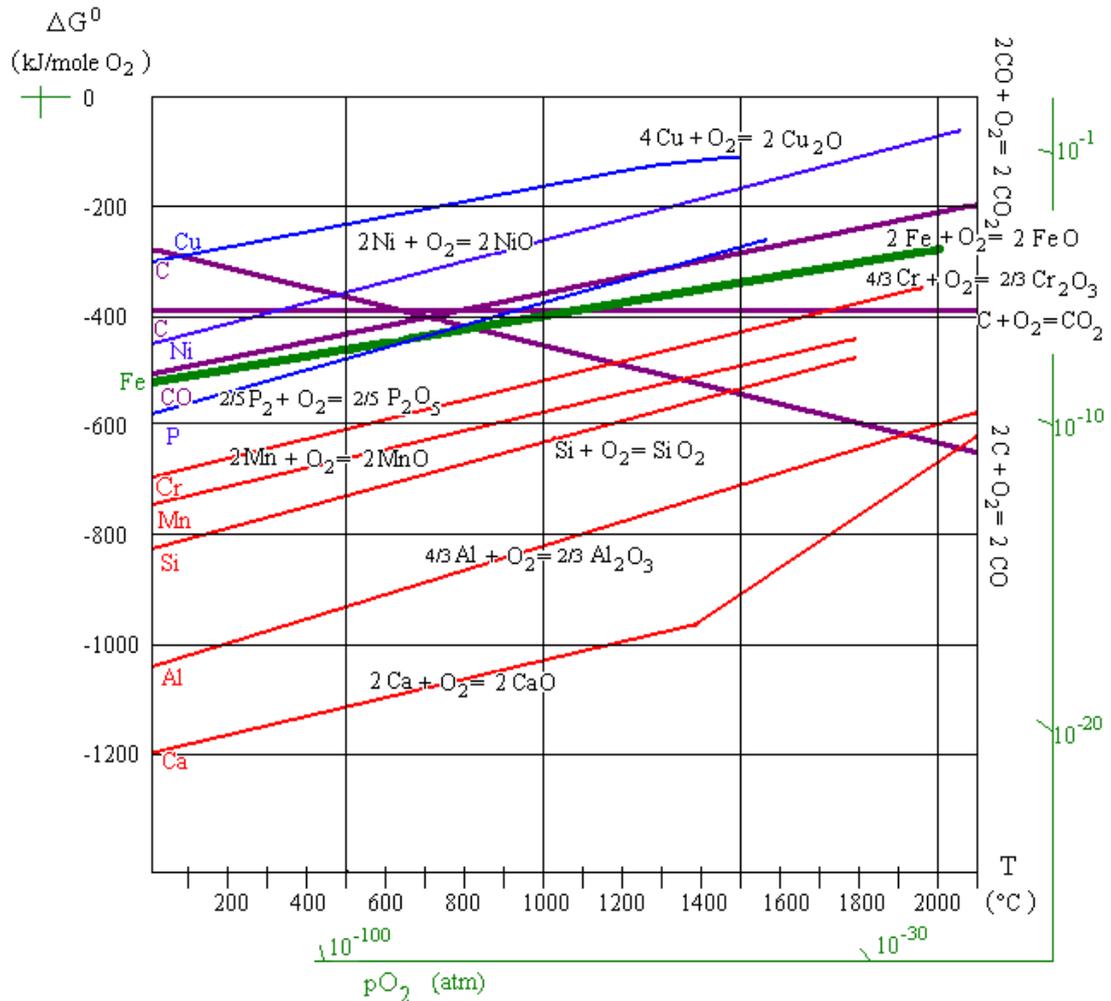
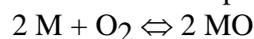


Figura 2.1 Variazione dell'energia libera standard in funzione della temperatura per la formazione di alcuni ossidi di interesse siderurgico.

Gli equilibri di ossidoriduzione - Consideriamo la formazione di un ossido metallico, con riferimento ad 1 mole di ossigeno, ossia una reazione del tipo:



Le due fasi metallo ed ossido siano nel loro stato di riferimento, ad attività 1. In tal caso l'equilibrio della precedente reazione rappresentato dall'inverso della pressione ossigeno:

$$K = \frac{1}{p_{O_2}}$$

e vale la relazione:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{1}{p_{O_2}}$$

o anche:

$$\Delta G^0 = RT \ln (p_{O_2})$$

Abbassando la pressione ossigeno al disotto del valore fornito da questa espressione, l'ossido si decompone; inversamente il metallo si ossida, fino a scomparsa della fase metallica, per valori della pressione ossigeno superiori a quelli d'equilibrio. Questa relazione, che collega l'energia libera standard di formazione dell'ossido alla pressione ossigeno per le diverse temperature, consente di sviluppare una rappresentazione grafica molto comoda ed efficace.

Riportando, in funzione della temperatura, il valore ΔG^0 in calorie o in joule per mole di ossigeno, per la formazione degli ossidi più importanti nei processi siderurgici. La stabilità dei diversi ossidi, misurata dal valore dell'energia libera standard di formazione, è decrescente al crescere di ΔG^0 . Nel diagramma di Ellingham riportato in fig. 2.1 è immediatamente visualizzata anche la loro stabilità relativa e gli ossidi si ordinano per ogni temperatura in una successione di crescente stabilità dall'alto verso il basso: ogni elemento agisce come riducente nei confronti di quelli che si trovano a livelli superiori di energia libera di formazione, per una temperatura data. Le linee che rappresentano per le diverse reazioni il valore ΔG^0 hanno andamento sensibilmente rettilineo, ma si presentano come delle spezzate, con cambiamento di pendenza in corrispondenza ai punti di trasformazione (che, per semplicità di lettura non sono evidenziati). I valori ΔG^0 sono crescenti con la temperatura: la pendenza dei vari tratti di spezzata (che è data da $-\Delta S^0$) è positiva, dato che la formazione degli ossidi avviene in generale con variazione negativa di entropia (per la scomparsa della fase gassosa ossigeno; fa eccezione solo la reazione di formazione del CO).

Nel diagramma per semplicità non sono indicate le linee a pressione di ossigeno costante. Esse costituiscono un fascio di rette passante per il centro di rotazione 0, origine delle coordinate in corrispondenza alla temperatura dello zero assoluto. Congiungendo il punto 0 con i punti rappresentativi dei diversi valori p_{O_2} , riportati in viola a scala logaritmica sulla destra, si hanno le rette a pressione costante ossigeno. Questa rappresentazione grafica consente di ottenere immediatamente il valore della pressione ossigeno per ogni ossido alle diverse temperature: la pressione è quella che si legge sulla scala delle p_{O_2} , congiungendo con una retta il punto rappresentativo dell'equilibrio alla temperatura data con il centro di rotazione 0.

I diagrammi dell'energia libera di formazione possono fornire informazioni, come ad esempio:

1. Si ottiene immediatamente il valore dell'energia libera standard di formazione di un ossido ad una data temperatura. Ad esempio l'ossido ferroso FeO (linea verde) alla temperatura di 1200°C circa si forma con una variazione $\Delta G^0 = -360$ KJ/mole O_2 ; la corrispondente pressione ossigeno è $p_{O_2} = 10^{-12}$ atm.

2. La linea rappresentativa della formazione dell'anidride fosforica decorre inizialmente al disotto di quella di FeO, la incontra sugli 800°C, per temperature superiori passa al disopra di FeO. Il ferro quindi riduce il fosforo alle temperature più alte.

3. Le linee rappresentative della formazione degli ossidi del nichel e del rame passano molto al disopra di quella di FeO. Si tratta di elementi ad affinità per l'ossigeno minore di quella del ferro, che nei processi di riduzione dei minerali di ferro vengono integralmente ridotti; mentre in condizioni ossidanti, quali quelle di fabbricazione dello acciaio non si ossidano affatto, risultando protetti dal ferro, che nei loro confronti agisce come un riducente.

4. Le linee rappresentative della formazione di ossidi quali quelli di manganese, silicio, alluminio (disegnate in rosso), sono situate molto al disotto di quelle degli ossidi del ferro. Tali elementi agiscono quali riducenti nei confronti di questo.

5. Ossidi molto stabili, quali la silice, per essere ridotti dal carbonio richiedono elevate temperature. Ad esempio la linea rappresentativa della formazione della silice incontra quella di formazione del CO in corrispondenza ad una temperatura di circa 1500°C. Solo a temperature superiori a questa la riduzione della silice ad opera del carbonio può avvenire.

Il bagno metallico - Nella trattazione dei processi siderurgici, il bagno di acciaio e la ghisa liquida vanno considerati delle soluzioni metalliche a molti componenti. I numerosi elementi in soluzione nel ferro liquido esercitano delle mutue azioni gli uni sugli altri e con il solvente, importanti agli effetti del loro comportamento chimico-fisico. La risultante di tali azioni può essere convenientemente espressa, anche quantitativamente, mediante i coefficienti di attività. Si può in tal modo impiegare la legge di massa ed esprimere correttamente la costante di equilibrio, anche in quei casi in cui le masse attive divergono dalle ponderali.

Molti degli elementi presenti nell'acciaio sono completamente solubili nel ferro liquido in tutte le proporzioni, vanno in soluzione senza nessun effetto termico (né positivo, né negativo), ed allo stato solido non danno luogo a composti con esso. In tal caso il comportamento della soluzione può essere ritenuto e verrà di norma ritenuto ideale e l'attività dello elemento disciolto proporzionale alla sua concentrazione atomica.

Le scorie - Le scorie si formano in tutti i processi di trattamenti delle leghe ferrose allo stato liquido; esse sono soluzioni complesse, principalmente a base di ossidi, di composizione variabile entro ampi intervalli. Nel caso di processi ossidanti, quali quelli di affinazione dell'acciaio, hanno origine dagli ossidi che si formano e decantano alla superficie del bagno metallico. Quando infine l'acciaio viene disossidato mediante l'aggiunta di elementi ad elevata affinità per l'ossigeno, si formano ancora ossidi: in quest'ultimo caso continuano a formarsi nel corso del raffreddamento dell'acciaio e della solidificazione, anche per l'azione ossidante della atmosfera sul getto di acciaio liquido nel corso del colaggio dei lingotti. Quella parte di essi che non riesce a decantare resta intrappolata nella matrice metallica e va a far parte integrante della struttura dell'acciaio allo stato solido. Queste fasi non metalliche di ossidi prendono il nome di inclusioni (endogene).

Alla formazione delle scorie partecipano sempre in qualche misura i refrattari, che passano in soluzione in esse nel corso del loro normale processo di usura. L'importanza dei refrattari nei riguardi della chimica-fisica dei processi siderurgici dipende dal fatto che il tipo di refrattario impiegato deve essere compatibile con la composizione chimica della scoria che si forma nel corso del processo. In caso contrario si verifica una rapida dissoluzione del rivestimento per attacco chimico da parte delle scorie, con formazione di composti e soluzioni a basso punto di fusione: il refrattario impiegato delimita quindi il campo delle possibili composizioni delle scorie, creando la grande suddivisione fra processi acidi e basici. Lo studio delle composizioni ammissibili di scoria, in relazione ai refrattari impiegati, viene condotto con l'ausilio dei diagrammi di stato per i sistemi di ossidi che interessano, principalmente i sistemi di silicati.

Le scorie assolvono importanti compiti metallurgici. Regolano il potenziale ossigeno alla interfaccia con il metallo, determinando in taluni casi il decorso di processo (ad esempio nella fabbricazione dell'acciaio al forno elettrico ad arco). Assicurano lo svolgimento di processi fondamentali di affinazione, quali quelli di desolfurazione e defosforazione, per ripartizione metallo-scoria dell'elemento da eliminare. Per svolgere tali compiti debbono essere liquide e ben fluide alla normale temperatura di processo, onde avere soddisfacenti condizioni di diffusione alla interfaccia metallo-scoria. Sotto tale aspetto hanno importanza sia il punto di liquidus della scoria, sia la sua viscosità, che sono funzione della composizione chimica e dell'aggiunta di eventuali fluidificanti, come CaF_2 e MgF_2 . Il controllo della scoria riguarda non solo la regolazione della composizione, ma anche della quantità in rapporto al bagno metallico. Si definisce il rapporto ponderale R, pari a:

$$R = \frac{\text{Peso} \cdot \text{scoria}}{\text{Peso} \cdot \text{acciaio}}$$

Il controllo in quantità può essere effettuato solo attraverso quello delle materie prime impiegate. La composizione chimica delle scorie viene corretta e portata entro i limiti desiderati mediante aggiunta di fondenti e correttivi: calce, calcare, dolomite, quarzite, spatofluore, ecc.

Gli ossidi che formano le scorie possono essere suddivisi in due gruppi principali, acidi e basici, in funzione del tipo di dissociazione ionica che manifestano come sali fusi. Gli ossidi basici si dissociano in cationi M^+ ed anioni O^{2-} ; sono: ossido ferroso ($FeO \Leftrightarrow Fe^{2+} + O^{2-}$), ossido manganoso ($MnO \Leftrightarrow Mn^{2+} + O^{2-}$), ossido di calcio ($CaO \Leftrightarrow Ca^{2+} + O^{2-}$) e di magnesio ($MgO \Leftrightarrow Mg^{2+} + O^{2-}$). I principali ossidi acidi, caratterizzati dall'assorbimento di anioni O^{2-} ; sono: silice ($SiO_2 + 2O^{2-} \Leftrightarrow SiO_4^{4-}$) e anidride fosforica (P_2O_5). Esiste anche un gruppo di ossidi, che a seconda delle condizioni e composizione della scoria possono avere proprietà acide o basiche (ossidi anfoteri): Al_2O_3 , Fe_2O_3 . In realtà la dissociazione può essere più o meno sviluppata e molto grande il numero dei composti noti e possibili fra questi ossidi: silicati, fosfati, alluminati, ferriti... In fig. 2.2 è riportato lo schema di dissociazione ionica di una scoria

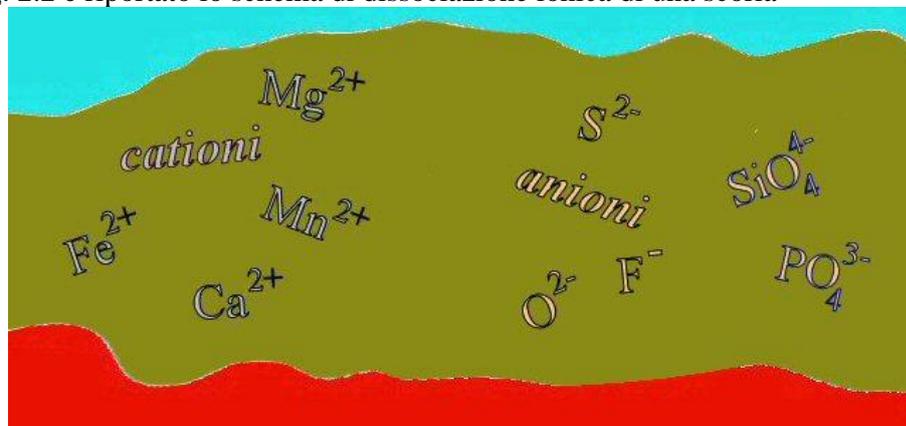
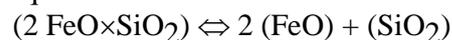


Figura 2.2 – Dissociazione ionica di una scoria

Le scorie vengono considerate, nella teoria molecolare, soluzioni di composti, quali $2CaO \times SiO_2$, $3CaO \times SiO_2$, $2FeO \times SiO_2$, $2MnO \times SiO_2$, $3CaO \times Fe_3O_4$, $4CaO \times P_2O_5$, e così via. Per ognuno di tali composti esiste un equilibrio di dissociazione. Ad esempio:



Indice di basicità- Il rapporto fra la percentuale di componenti basici e acidi (rapporto o indice di basicità) consente di esprimere ed interpretare importanti equilibri metallo-scoria, quali: potere ossidante delle scorie, equilibri di desolfurazione e defosforazione, ripartizione metallo-scoria del manganese. La più semplice espressione dell'indice di basicità, mediante le percentuali in peso della calce e della silice, è la seguente:

$$IB = \frac{(CaO)}{(SiO_2)}$$

Essa non tiene conto della presenza di altri componenti a comportamento acido o basico. Se ne possono adottare formulazioni modificate, come:

$$IB = \frac{(CaO) + (MgO)}{(SiO_2) + (Al_2O_3)}$$

utilizzata tipicamente per le scorie di altoforno. Nel caso di fabbricazione di acciai ad alto tenore di elementi di lega, come gli inossidabili, il comportamento delle scorie diventa molto

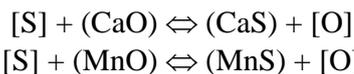
complesso per la presenza anche di ossidi a base di Mn, Si, Ni e Cr. Il cromo, ad esempio, è presente a diversi livelli di ossidazione, come Cr^{2+} e Cr^{3+} che interagiscono diversamente con gli altri componenti della scoria.

Gli equilibri metallo-scoria nei processi siderurgici - Lo studio degli equilibri consente di stabilire le condizioni limite del decorso di un processo. Nel caso dei processi siderurgici l'interesse si concentra prevalentemente su equilibri eterogenei, bifasici e multifasici. In un processo di riduzione, quale quello all'altoforno, si esaminerà l'equilibrio di fasi solide, costituite di ossidi, con una fase gassosa e fra fasi liquide metallo e scoria. Nel caso dei processi di fabbricazione dell'acciaio interessano sia equilibri metallo-scoria che gas-metallo e gas-scoria. Anche equilibri solido-scoria e solido-metallo hanno importanza e condizionano i processi. Se per fasi solide si intende l'insieme del refrattario contenitore del sistema metallo-scoria che subisce la elaborazione metallurgica, se ne è accennata l'influenza sulla composizione ammissibile della scoria. Altro esempio: nella disossidazione dell'acciaio la fase precipitante dello ossido che si forma, con la quale il metallo si porta in equilibrio, può essere solida alla temperatura di fabbricazione dell'acciaio nel caso di ossidi di elevata refrattarietà, come nel caso della disossidazione con solo alluminio.

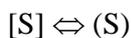
Le fasi gassose assumono spesso un ruolo di azionamento del decorso di processo: tale è il caso del gas riducente nell'altoforno e dell'ossigeno per i processi di conversione. Per questo motivo nei processi industriali si opera in genere in condizioni molto lontane da quelle dell'equilibrio con le fasi gassose, onde ottenere elevate velocità di decorso. Lo studio dell'equilibrio delle fasi gassose con quelle metalliche, che costituiscono l'oggetto del processo, è quindi di interesse alquanto limitato. Maggior importanza assume invece lo studio degli equilibri metallo-scoria, dato che per questi ci si avvicina maggiormente all'equilibrio anche nel caso delle operazioni industriali.

Di particolare interesse è lo studio dell'equilibrio metallo-scoria di ripartizione dello zolfo dato che si tratta dell'elemento inquinante (impurezza) della massima importanza nel condizionare proprietà e caratteristiche degli acciai e delle ghise, di interesse in molte applicazioni.

Gli equilibri di ripartizione dello zolfo- Lo zolfo è altamente solubile nel ferro liquido; nei processi metallurgici si ripartisce fra le due fasi metallo e scoria, passando in parte in scoria come solfuro di calcio e di manganese:



Ma oltre che come solfuro di calcio e di manganese, lo zolfo può essere presente in scoria sotto forma di altri solfuri (FeS , MgS , Al_2S_3 , ecc.). Non è agevole analizzare le scorie per i singoli solfuri, ma solo conoscerne il tenore totale; piuttosto che calcolare le costanti di equilibrio per le singole reazioni, nel caso dei complessi processi industriali, l'equilibrio di ripartizione metallo-scoria dello zolfo viene genericamente indicato con:



e rappresentato dal rapporto di ripartizione:

$$\eta = \frac{(\text{S})}{[\text{S}]}$$

Il rapporto di ripartizione η è stato oggetto di numerosi studi ed è stato correlato con la composizione delle scorie e del metallo. Esso risulta funzione dei seguenti fattori: 1. basicità della scoria; 2. contenuto di ossidi alcalini; 3. potenziale ossigeno all'interfaccia metallo-scoria, ossia tenore di (FeO) delle scorie e di $[\text{O}]$ del metallo; 4. temperatura; 5. presenza nel metallo di elementi che abbassano l'attività dell'ossigeno ed innalzano quella dello zolfo (quali carbonio, silicio e fosforo). I fattori 1, 2, 4, 5 favoriscono la desolfurazione, nel senso che un aumento di ciascuno di tali parametri determina un aumento di η . Il fattore 3 ha invece un'influenza inversa sulla desolfurazione: a condizioni più ossidanti corrisponde un abbassamento di η .

Il rapporto di ripartizione dello zolfo è stato espresso dai diversi autori in più modi, a seconda delle teorie da ciascuno di essi, adottata. Ad esempio nei processi di fabbricazione dell'acciaio:

$$\frac{(S)}{[S]} = \frac{(CaO)}{k_1(FeO)} + \frac{[Mn]}{k_2}$$

k_1 e k_2 sono due costanti funzioni della temperatura (ma k_2 in realtà dipende anche dal tenore di silice in scoria), (CaO) ed (FeO) sono la calce e l'ossido ferroso "liberi" in scoria. Il secondo termine additivo (che vuol tener conto dell'effetto desolforante del manganese) ha importanza minore, spesso trascurabile.

I valori di potenziale ossigeno possono essere rappresentati qualitativamente dallo (FeO) in scoria. Mentre le condizioni di funzionamento dell'altoforno corrispondono a valori inferiori a 0,1%, i processi di acciaieria ossidanti si trovano spostati verso 5-35% (fig. 2.3). La possibilità di realizzare al forno elettrico di acciaieria condizioni relativamente riducenti è rappresentata da (FeO) = 0,2-2% . L'indice di basicità:

$$IB = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

assume valori da poco superiori ad 1 per le loppe di altoforno sino ai valori massimi di 4-5 dei processi basici di acciaieria.

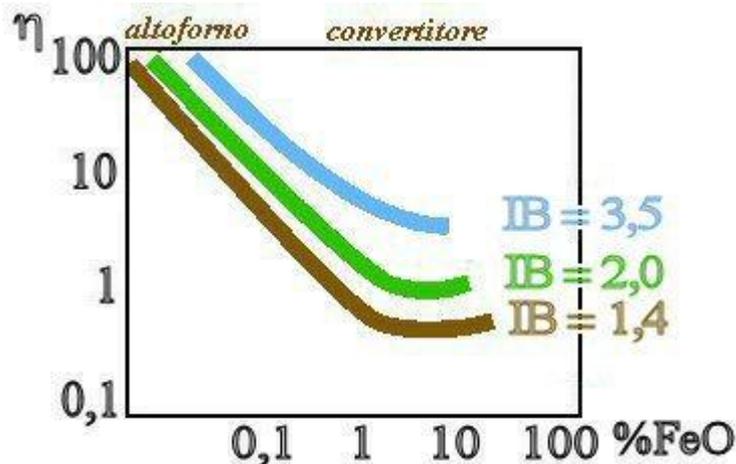


Figura 2.3 – Ripartizione dello zolfo tra scoria e bagno metallico durante l'elaborazione di un prodotto siderurgico

Nel campo delle scorie spiccatamente riducenti, proprie dell'altoforno, ed in quello di scorie moderatamente riducenti, quali quelle ottenibili nei forni elettrici di acciaieria, il tenore di ossido di ferro nella scoria è il principale fattore che determina il valore dell'indice di ripartizione dello zolfo η . Nel campo delle scorie ossidanti, proprie dei processi di acciaieria l'influenza di (FeO) delle scorie sulla ripartizione di equilibrio dello zolfo risulta fortemente attenuata, mentre prevale il fattore basicità nel determinare il valore che assume η . I valori pratici ottenibili variano di massima nell'intervallo 2-10 per i convertitori ad ossigeno.

TEORIA DEI PROCESSI DI RIDUZIONE

Gli ossidi di ferro ed il sistema Fe-O - Il ferro forma tre ossidi: l'ematite o ossido ferrico, la magnetite o ossido ferroso-ferrico, la wüstite o ossido ferroso. In Fig 2.4 sono riportate solo due parti (ed in scala diversa) del diagramma di stato Fe-O, negli intervalli da 0 a 0,6% e da 22 a 31% di ossigeno in peso.

L'ematite esiste in due diverse strutture reticolari: oltre all'ematite romboedrica, con ioni ossigeno disposti secondo un reticolo esagonale, nei cui interstizi si dispongono gli ioni Fe^{3+} ,

esiste un'ematite a reticolo cubico del tipo degli spinelli che è però metastabile. La magnetite ha anch'essa un reticolo cubico tipo spinello. Il reticolo della wüstite è cubico compatto (del tipo del cloruro sodico), con gli ioni Fe^{2+} disposti secondo un ottaedro, negli interstizi fra gli ioni ossigeno. La disposizione interstiziale degli ioni ferro è in relazione al loro diametro ionico, che risulta sensibilmente più piccolo di quello degli ioni ossigeno: $1,40 \text{ \AA}$ per lo ione O^{2-} , contro $0,60 \text{ \AA}$ per lo ione Fe^{3+} e contro $0,75 \text{ \AA}$ per lo ione Fe^{2+} .

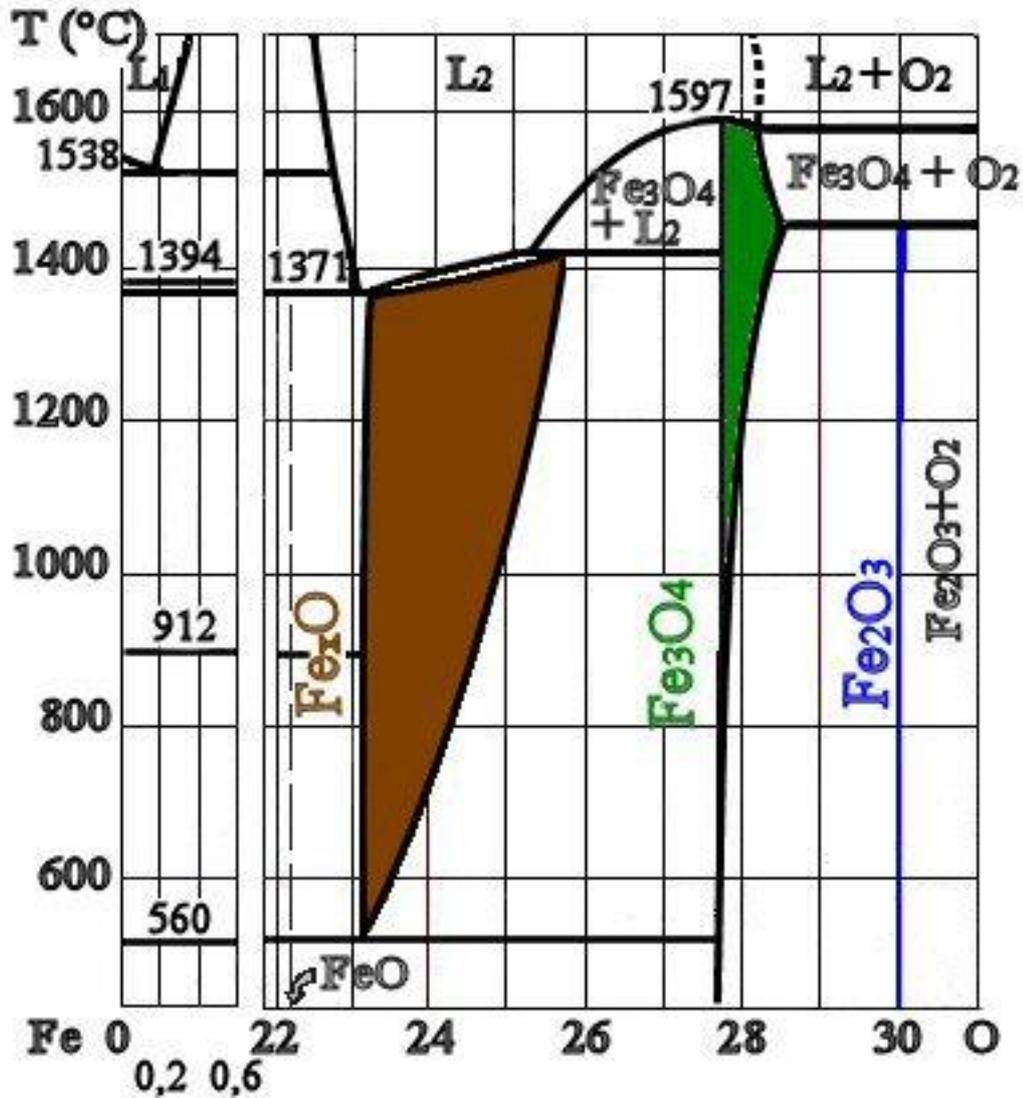
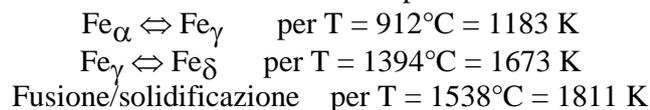


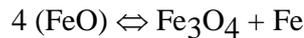
Figura 2.4 Diagramma di stato Fe-O

Nel sistema Fe-O compaiono quindi tre fasi ossido, più le tre ben note fasi del ferro metallico (α , γ e δ). L'estremità sinistra del diagramma, che si riferisce al ferro metallico, indica le trasformazioni che questo subisce con il variare della temperatura:



Vi è una limitatissima solubilità dell'ossigeno nel ferro solido. La wüstite forma cristalli misti con la magnetite. Analogamente esiste un campo di solubilità fra i due ossidi superiori, ossia possono aversi cristalli misti prevalentemente costituiti da ematite o da magnetite, ma contenenti rispettivamente l'altro tipo di ossido. La wüstite ha composizione stechiometricamente non ben definibile ed alquanto variabile, spesso indicata con Fe_xO , con valori di x compresi tra

0,95 e 0,98, è stabile al di sopra di 560°C. A temperature inferiori si decompone in Fe_α e magnetite:



In tale decomposizione la magnetite generalmente si separa per prima, lasciando così la wüstite arricchita in ferro. Con questo processo si forma wüstite metastabile, contenente meno ossigeno di quanto non figuri nel diagramma di stato (stabile). E' praticamente impossibile raffreddare a temperatura ambiente una wüstite ricca in ossigeno senza che si verifichi separazione di magnetite.

In fig. 2.5 è riportata la porzione del diagramma di Ellingham relativa alla formazione dei diversi ossidi di ferro.

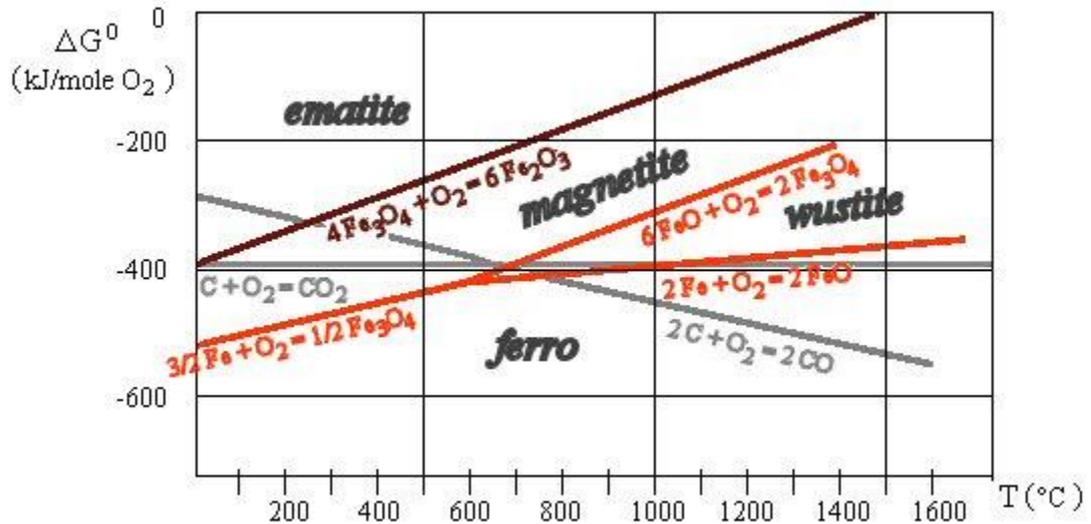


Figura 2.5 – Diagramma di Ellingham del sistema Fe – C - O

Gli equilibri C-O - Il carbonio è estremamente refrattario e praticamente non volatile; esso forma due ossidi gassosi: l'ossido di carbonio {CO} e l'anidride carbonica {CO₂}. L'ossido di carbonio si forma con un sensibile aumento di entropia e quindi diviene sempre più stabile al crescere della temperatura.

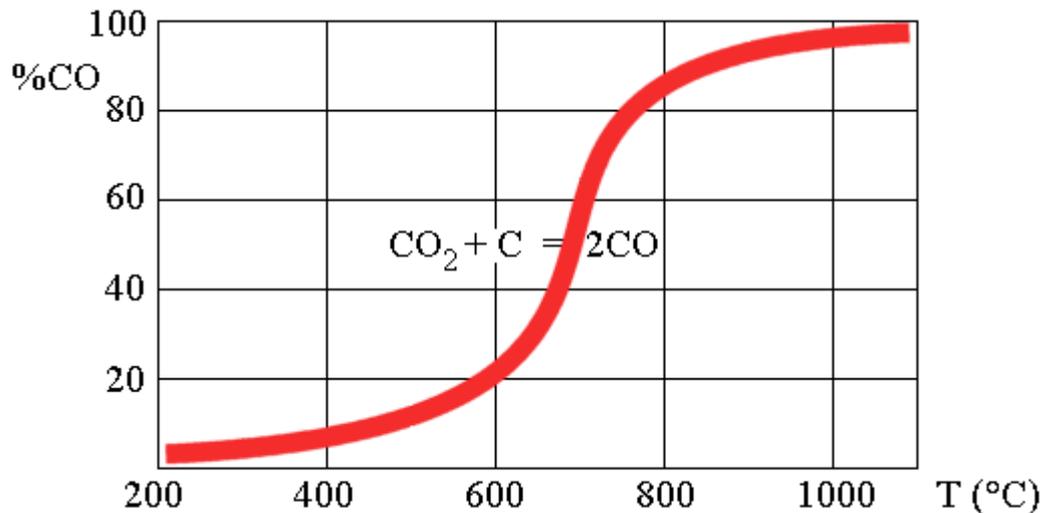
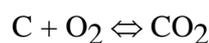
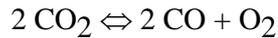


Figura 2.6 – L'equilibrio di Boudouard

Il carbonio in presenza di ossigeno in eccesso brucia completamente a CO₂, anche a temperatura molto elevate:



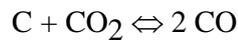
ossia la dissociazione termica della CO₂ :



è minima sino a temperature dell'ordine dei 2000°C.

In presenza di carbonio in eccesso, ad ogni temperatura si stabilisce un equilibrio fra la pressione parziale del CO e quella del CO₂, come evidenziato in fig.2.6. I valori della costante di reazione $K = p^2_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ sono deducibili sperimentalmente dall'equilibrio della reazione sopra riportata; detta di Boudouard.

All'abbassarsi della temperatura la decomposizione del CO con deposizione di carbonio avviene molto lentamente; quindi il sistema subisce sostanzialmente un sottoraffreddamento ed il CO al diminuire della temperatura è apparentemente stabile. Se quindi nel sistema semplice C-O si parte da condizioni di equilibrio corrispondenti a temperature di 850-1000°C (con circa il 98% di CO), al diminuire della temperatura le variazioni di composizione della fase gassosa sono praticamente nulle.



Gli equilibri Fe-C-O Il sistema binario Fe-O e gli equilibri C-O (unitamente al sistema Fe-C) formano i sistemi periferici atti a individuare il diagramma di equilibrio ternario Fe-C-O, fondamentale per lo studio dei processi siderurgici di riduzione degli ossidi.

Introduciamo l'esame del sistema Fe-C-O descrivendone il fondamento sperimentale teorico. In un tubo di reazione contenente una quantità nota di ossido ferrico, dopo aver praticato il vuoto si introduca un volume noto di CO. Mantenendo il tubo a temperatura costante (ad esempio 560°C) si continua a far circolare lentamente il gas per raggiungere condizioni di equilibrio. Dopo un certo tempo la composizione del gas non manifesta più alcuna variazione. I risultati di questa esperienza possono essere rappresentati nella fig. 2.7 che dà la percentuale in volume del CO nella miscela gassosa CO + CO₂, in funzione di quantitativi crescenti di CO introdotto.

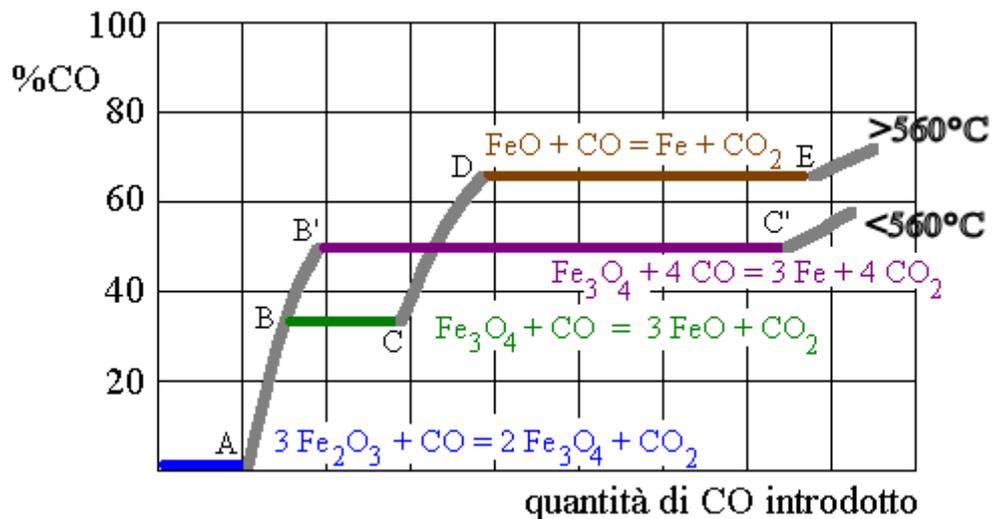
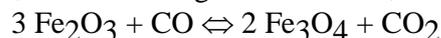


Figura 2.7 – Riduzione degli ossidi di ferro con CO

1. Tratto orizzontale OA- Fintantoché la quantità di ossido di carbonio introdotto non supera un dato limite (1 mole di CO per 3 moli di Fe₂O₃), si osserva che esso si ossida quantitativamente riducendo l'ossido ferrico, secondo la seguente reazione, che risulta irreversibile:



2. Tratto d'iperbole AB - In corrispondenza al punto A tutto l'ossido ferrico è stato trasformato in magnetite Fe₃O₄, in equilibrio con CO₂. Introducendo delle quantità di CO, non si produce nessuna reazione fino a che la percentuale di CO resta inferiore a quella corrispondente

al punto B. Il punto rappresentativo del decorso dell'esperienza descrive il tratto di curva AB ad andamento iperbolico.

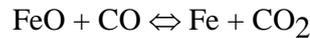
3. Orizzontale BC - Quando la percentuale di CO nella miscela di gas raggiunge un valore corrispondente alla ordinata di B, inizia la riduzione progressiva della magnetite secondo la reazione:



La composizione della fase gassosa resta costante durante lo svolgimento isoterma della precedente reazione, conformemente alla regola delle fasi. Si ha: $v = c + 2 - f$ dove v rappresenta il numero di gradi di libertà del sistema, c il numero dei componenti indipendenti, f quello delle fasi coesistenti. Nel nostro caso si hanno 3 componenti indipendenti e 3 fasi (2 solide ed 1 gassosa). Il sistema risulta bivariante, ed è indipendente dalla pressione (la reazione avviene senza variazione di volume), la composizione della fase gassosa dipende dalla sola temperatura, finché coesistono le due fasi Fe_3O_4 e FeO .

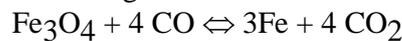
4. Tratto d'iperbole CD - In corrispondenza al punto C tutto l'ossido è costituito da FeO in equilibrio con la fase gassosa. Il processo di riduzione si arresta, finché il tenore di CO nella miscela gassosa non raggiunge il valore corrispondente all'ordinata di D.

5. Orizzontale DE - Introducendo nuovi quantitativi di CO, si ottiene la progressiva riduzione dell'ossido ferroso a ferro metallico:



In corrispondenza al punto E tutto l'ossido si è trasformato in ferro. Lungo il tratto orizzontale DE, dove coesistono le due fasi FeO e Fe con la fase gassosa, la composizione del gas è funzione della sola temperatura e si mantiene costante.

6. Spezzata O A B' C' - L'andamento dei fenomeni è quello descritto per tutte le temperature superiori ai 560°C , corrispondente alla temperatura di decomposizione della wüstite. Operandosi al disotto di questa temperatura, il decorso della riduzione, effettuato con le medesime modalità sperimentali, si svolge secondo la spezzata O A B' C'. Ossia si osserva un solo tratto orizzontale, in corrispondenza al quale la magnetite è ridotta direttamente a ferro metallico:



Anche in questo caso ad ogni temperatura (inferiore a 560°C) corrisponde una determinata composizione della fase gassosa, in equilibrio con le due fasi solide Fe_3O_4 e Fe . La composizione della fase gassosa di equilibrio corrisponde all'ordinata B'C'.

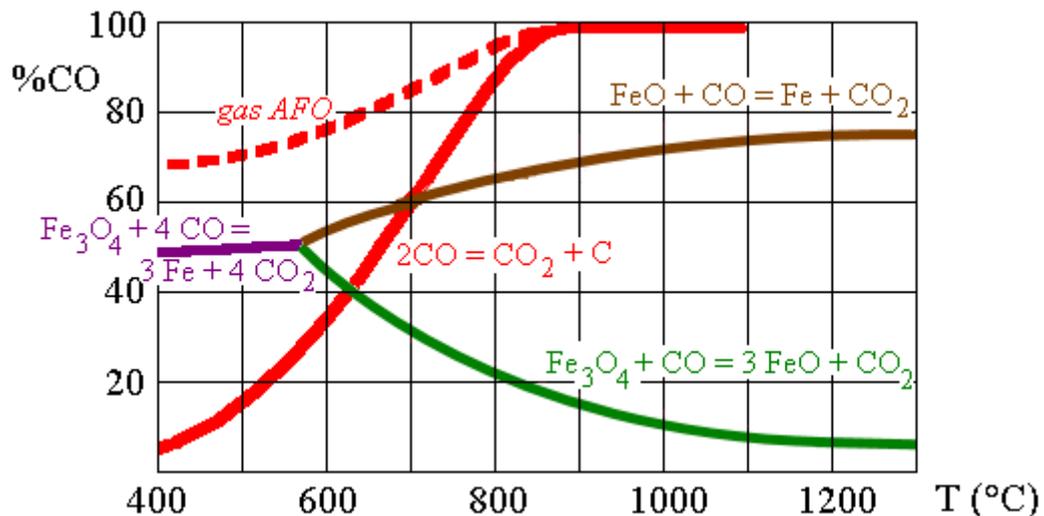


Figura 2.8 – L'equilibrio Fe - C - O

Per temperature superiori a 560°C vi sono invece due rami di curve di equilibrio. Una più bassa, relativa alla reazione di riduzione della magnetite; una seconda più alta, relativa alla riduzione dell'ossido ferroso a ferro metallico. Al di sotto della curva inferiore è stabile l'ossido Fe_3O_4 , nel campo racchiuso fra le due curve l'ossido FeO , nel campo superiore il ferro metalli-

co. Non viene rappresentato nel diagramma di equilibrio la riduzione dell'ematite a magnetite, che coincide con l'asse delle ascisse, perché questa avviene quantitativamente anche per pressioni parziali del CO prossime allo zero.

Il diagramma di equilibrio Fe-C-O (fig.2.8) può venire tracciato sulla base di tali risultati, esplorando tutto il campo di temperature che interessa. Si riporta in ordinate la composizione della fase gassosa in equilibrio con le diverse fasi di ossido e con quella metallica. In corrispondenza ad ogni temperatura (riportata in ascissa) si ha l'equilibrio per una determinata pressione parziale (o percentuale in mole) del CO nella miscela gassosa CO + CO₂. Si ottengono così i tre rami delle curve di equilibrio. Per temperature inferiori a 560°C si ha il tratto di curva relativo alla riduzione della magnetite a ferro: in corrispondenza ai punti di questa curva si hanno le coppie di valori, composizione fase gassosa-temperatura, per le quali coesistono magnetite e ferro metallico. Nel campo situato al di sopra di tale curva è stabile la fase metallica e quindi la riduzione dell'ossido FeO portata nelle condizioni di questo campo, procede. Al di sotto della curva di equilibrio è invece stabile l'ossido magnetite.

Gli equilibri Fe-H-O - La riduzione degli ossidi di ferro può essere svolta dall'idrogeno con reazioni tutte endotermiche che si svolgono per gradi, dagli ossidi superiori a quelli inferiori sino a ferro metallico. La riduzione degli ossidi di ferro da parte dell'idrogeno procede in funzione del rapporto $H_2 / H_2 + H_2O$ della fase gassosa ed i relativi equilibri vengono descritti nel diagramma Fe-H-O (fig. 2.9). Il diagramma Fe-H-O è analogo a quello Fe-C-O prima esaminato ed indica i campi di esistenza delle varie fasi di ossido e del ferro metallico. Presenta anch'esso un punto triplo in corrispondenza alla temperatura di 560°C, di decomposizione della wüstite. La più notevole differenza da osservare, rispetto al diagramma di equilibrio Fe-C-O, è che al crescere della temperatura si manifesta un abbassamento delle curve di equilibrio, ossia una diminuzione del rapporto $H_2 / H_2 + H_2O$ d'equilibrio: ciò a causa appunto dell'endotermicità delle reazioni. Questo comporta che al crescere della temperatura l'idrogeno aumenta il rendimento come riducente.

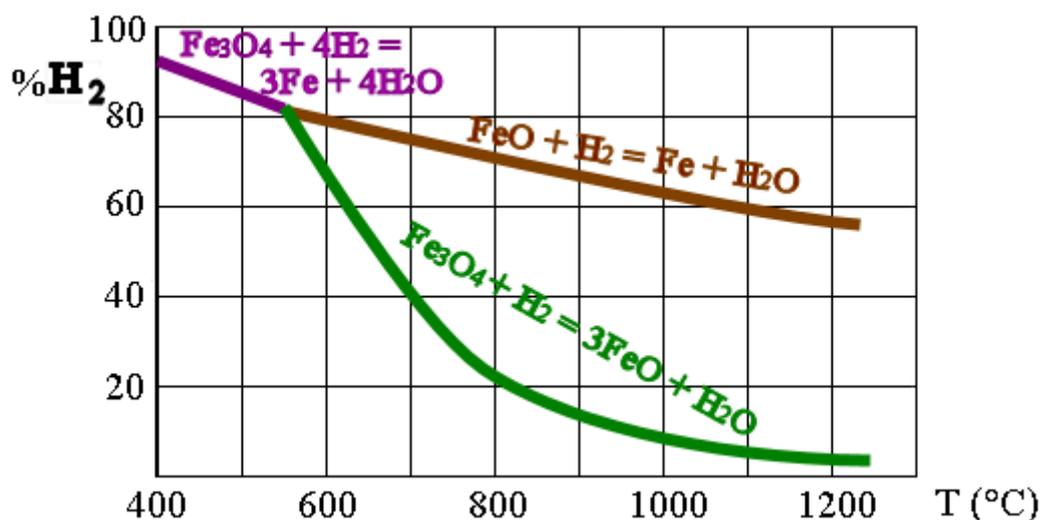


Figura 2.9 – Diagramma Fe - H- O

L'interesse all'idrogeno quale riducente discende principalmente dal suo largo impiego nei processi cosiddetti di riduzione diretta. Ma anche nell'altoforno esso è sempre presente, seppure in quantità limitata, in quanto proveniente dalla dissociazione dell'umidità naturale dell'aria soffia, del vapore eventualmente iniettato, o da idrocarburi insufflati alle tubiere.

La riduzione degli ossidi di ferro con carbonio - Nel diagramma di equilibrio Fe-C-O sono descritti gli equilibri della riduzione considerandosi la presenza di carbonio solo nella fase

gassosa (CO + CO₂). La riduzione degli ossidi di ferro per via puramente gassosa viene praticata solo in alcuni processi di riduzione diretta. Nella maggior parte dei casi, ed in particolare nel caso dell'altoforno a coke, è sempre presente carbonio come corpo di fondo in eccesso. Occorre inoltre esaminare l'effetto sovrapposto degli equilibri: gas-ossidi di ferro-ferro metallico e dell'equilibrio di Boudouard (C-CO-CO₂).

Le reazioni di riduzione degli ossidi in presenza di carbonio a seconda che si svolgano ad alta temperatura o a bassa temperatura, avvengono con meccanismi diversi e portano a diversi risultati dal punto di vista energetico. S'intende indicativamente per alta e bassa temperatura una temperatura superiore, e rispettivamente inferiore, agli 800-900°C circa. In corrispondenza alle basse temperature si è nel campo di stabilità della CO₂, per cui quando questa si forma nel corso dei processi di riduzione non viene ridotta dal carbonio presente e la percentuale di CO₂ nel gas aumenta. In queste condizioni le reazioni di riduzione avvengono solo attraverso l'azione della fase gassosa, senza interessare il carbonio solido presente. Questo tipo di reazione di riduzione viene denominato (con terminologia universalmente accettata, benché discutibile) "riduzione indiretta". I processi di riduzione indiretta sono tutti esotermici.

Reazioni di riduzione diretta con carbonio

reazione	temp. per cui $\Delta G_r^0 < 0$	ΔH -cal/mol	kcal/kg Fe
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \Rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$	T > 920 K	+113000	+1040
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} \Rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO}$	T > 980 K	+156000	+930
$\text{FeO} + \text{C} \Rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$	T > 1000 K	+37500	+665

Reazioni di riduzione indiretta con ossido di carbonio

reazione	temp. per cui $\Delta G_r^0 < 0$	ΔH -cal/mol	kcal/kg Fe
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \Rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	qualsiasi T	-6200	-55,5
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \Rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$	T < 1140 K	-2780	-16,7
$\text{FeO} + \text{CO} \Rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	T < 960 K	-4040	-72,4

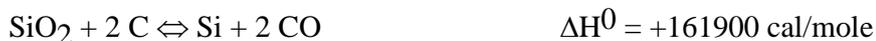
Se il processo si svolge invece a temperature più elevate e nel campo di stabilità del CO, l'anidride carbonica che si forma nello svolgimento della riduzione degli ossidi viene a sua volta ridotta dal carbonio presente. Dimodochè il processo di riduzione si svolge quale risultato globale delle due seguenti reazioni parziali:



Questa reazione che avviene con gassificazione del carbonio, è denominata di "riduzione diretta". Usando una terminologia alquanto contraddittoria si denominano "processi di riduzione diretta" quei processi di trattamento riducente dei minerali che si svolgono a temperature relativamente basse e quindi completamente allo stato solido. La riduzione per questi tipi di processi si svolge essenzialmente tramite una fase gassosa contenente ossido di carbonio (e spesso idrogeno) e quindi è una "riduzione indiretta" in base alla terminologia qui adottata. La gassificazione del carbonio ed il suo trasferimento alla fase gassosa vengono indicati come "perdite di dissoluzione del carbonio" (*solution loss*). Come si vede la reazione di riduzione diretta esaminata (come anche le analoghe per gli ossidi superiori) è endotermica. Il carbonio solido può agire direttamente come riducente sugli ossidi di ferro, anche se il meccanismo di reazione allo stato solido appare lento e poco probabile.

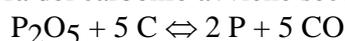
La riduzione di Mn, Si, P - Gli ossidi del manganese e la silice sono più stabili di quelli del ferro, come può vedersi mettendo a confronto le energie libere standard di formazione, per una temperatura di 1400°C.

Le reazioni di riduzione del manganese e del silicio avvengono quindi in un campo di temperature più elevato, rispetto a quelle del ferro, e sono spiccatamente endotermiche.



La riduzione della silice che avviene a temperature elevate e prossime a quelle massime per il processo dell'altoforno, è estremamente sensibile ad ogni oscillazione del livello termico e delle condizioni riducenti (ossia ad oscillazioni del potenziale ossigeno). Il tenore di silicio della ghisa è quindi un indice molto sensibile dell'andamento dello altoforno e mantenerlo ad un livello stabile ed entro un determinato intervallo di variabilità, significa mantenere tutto il processo sotto controllo, in condizioni di regime termico e chimico-fisico stazionarie.

La riduzione del fosforo ad opera del carbonio avviene secondo la seguente reazione:



La riduzione procede, in corrispondenza ad una pressione $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$, per temperature maggiori di 780°C circa (e quindi relativamente basse). A temperature più alte, sui 1000°C circa, il fosforo viene ridotto anche dal ferro.

Dato che il fosforo viene ridotto dal ferro alle normali temperature di processo, generalmente la totalità del fosforo introdotto, sotto qualunque forma, con i materiali di carica, passa nel metallo. Nei processi di riduzione non vi è quindi nessuna possibilità di eliminazione di fosforo per ripartizione con la fase scoria; per ottenere una ghisa con tenore di fosforo contenuto al di sotto di un determinato valore prefissato, non vi è altra possibilità di intervento che impiegare materie prime a contenuto di fosforo sufficientemente basso.

I meccanismi della riduzione degli ossidi di ferro e la riducibilità dei minerali - Mentre da un lato è importante stabilire le condizioni di equilibrio per le reazioni di riduzione degli ossidi, d'altro canto la velocità di accostamento all'equilibrio è un fattore di pari interesse ed in pratica è spesso il fattore limitativo del processo. In genere le velocità di reazione aumentano all'aumentare della temperatura e da questo punto di vista sembrerebbe conveniente operare alle più elevate temperature. Ma vi sono altri elementi da considerare.

Alle alte temperature si verifica più facilmente una sinterizzazione del materiale trattato e ciò può peggiorare le condizioni del contatto con la fase gassosa. Questa considerazione è importante nel caso di molti processi di riduzione allo stato solido; ad esempio nei processi a letto fluidizzato una sinterizzazione può portare a conseguenze disastrose, bloccando completamente il processo. Sempre con riferimento ai processi di riduzione allo stato solido, si deve osservare d'altra parte che se la riduzione è condotta a temperature troppo basse, non solo le reazioni sono lente ma il ferro che si produce è piroforico e deve subire qualche ulteriore trattamento finale. L'impiego dell'alta pressione offre dei vantaggi sotto diversi aspetti, ma comporta sempre un onere aggiuntivo nelle spese d'impianto e nell'esercizio.

La velocità di reazione diminuisce con il progredire della riduzione e quindi l'eliminazione delle ultime tracce di ossigeno diviene onerosa: benché termodinamicamente possibile, richiede tempi (ed in conseguenza costi, anche energetici) in sostanza insostenibili. Sotto quest'aspetto i processi che si svolgono allo stato liquido ad alta temperatura (come l'altoforno a coke ed i forni elettrici di riduzione) presentano dei vantaggi difficilmente superabili da parte dei processi allo stato solido. I meccanismi delle reazioni di riduzione degli ossidi sono dello stesso tipo di quelli secondo i quali procede, l'ossidazione del ferro allo stato solido, quando si abbia la formazione di strati di ossido densi e compatti. La differenza fra i due processi non consiste solo nel senso di decorso opposto, ma anche nella loro diversa velocità, attuandosi l'ossidazione con decorso molto più lento. Nel caso del processo di ossidazione, a seguito dell'aumento di spessore degli strati di ossido che ostacola la diffusione, occorre un progressivo smorzamento del decorso. Nel caso della riduzione si verifica invece un aumento di porosità negli strati ridotti, che

facilita la diffusione della fase gassosa riducente verso le superfici di reazione della fase solida e le migrazioni ioniche allo stato solido.

Le reazioni di riduzione mediante agente gassoso (H_2 o CO) avvengono al contatto della fase solida con il gas. Avvenuta la reazione, il gas diviene chimicamente inattivo, cosicché il processo si arresta, fino a che nuovo gas riducente passa attraverso i pori dell'ossido e si diffonde nello strato di gas divenuto inerte. Mentre il processo di diffusione in fase gassosa è abbastanza veloce, poiché avviene su tutta la superficie e dato il minimo spessore di gas interessato, la penetrazione attraverso i pori del corpo solido costituisce il vero fattore limitativo del processo di diffusione.

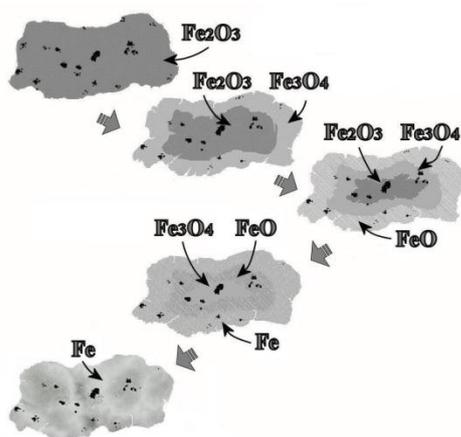


Figura 2.10 – Vari stadi della riduzione dell'ematite allo stato solido, con trattenimento di sostanze estranee non riducibili

La riduzione allo stato solido avviene col seguente decorso schematico, dagli ossidi superiori a quelli inferiori, sino alla fase metallica, come schematizzato in fig. 2.10:



Il meccanismo della riduzione, secondo la teoria di Wagner, è però in realtà il seguente: la reazione con asportazione di ossigeno da parte del gas riducente avviene solo alla superficie di separazione ferro-wüstite. Quindi alla interfaccia Fe-FeO l'ossigeno viene realmente asportato, a seconda del gas riducente come CO_2 o H_2O . Gli ossidi superiori, ematite e magnetite, vengono ridotti a wüstite non direttamente dalla fase gassosa; si verifica una diffusione di ioni ferro verso l'interno, cioè dalla zona impoverita in ossigeno verso quella che ne è più ricca. Tale diffusione è attivata dalla sovrassaturazione locale in ferro che si è determinata. Se il minerale di partenza non è compatto, ma presenta fratturazioni e porosità, aumenta la superficie efficace per le reazioni di riduzione.

All'assieme del processo di riduzione partecipano quindi tre meccanismi elementari:

1. La reazione eterogenea gas-solido all'interfaccia Fe-FeO.
2. La diffusione del gas riducente attraverso i pori dell'ossido, che determina il trasporto dell'ossigeno dall'interfaccia di reazione gas-solido alla fase gassosa stessa.
3. La diffusione allo stato solido di ioni Fe^{++} dagli strati esterni verso quelli interni, con continuo abbassamento del tenore in ossigeno e riduzione degli ossidi, senza tuttavia diretta asportazione di ossigeno.

Natura del materiale trattato - Di notevole interesse ed oggetto di intensi studi applicativi è il comportamento dei diversi tipi di minerali (in funzione anche della loro granulometria) nei confronti della cinetica dei processi di riduzione e quello degli agglomerati. In genere quanto maggiore è il grado di ossidazione del minerale, tanto maggiore è anche la velocità di riduzione, come riportato nelle curve di fig. 2.11. Se il minerale è ben ossidato ad ematite, la riduzione iniziale a magnetite (che è esotermica) ne accelera il riscaldamento favorendo quindi il processo

di riduzione soprattutto al suo inizio. Diverso è invece il comportamento delle magnetiti, la cui riduzione a wüstite è endotermica, ostacolando così l'aumento di temperatura del minerale all'inizio della riduzione. La maggior riducibilità dell'ematite è anche legata alla maggior porosità e minor compattezza che in genere le ematiti presentano rispetto alle magnetiti, con conseguente maggiore superficie effettiva di reazione.

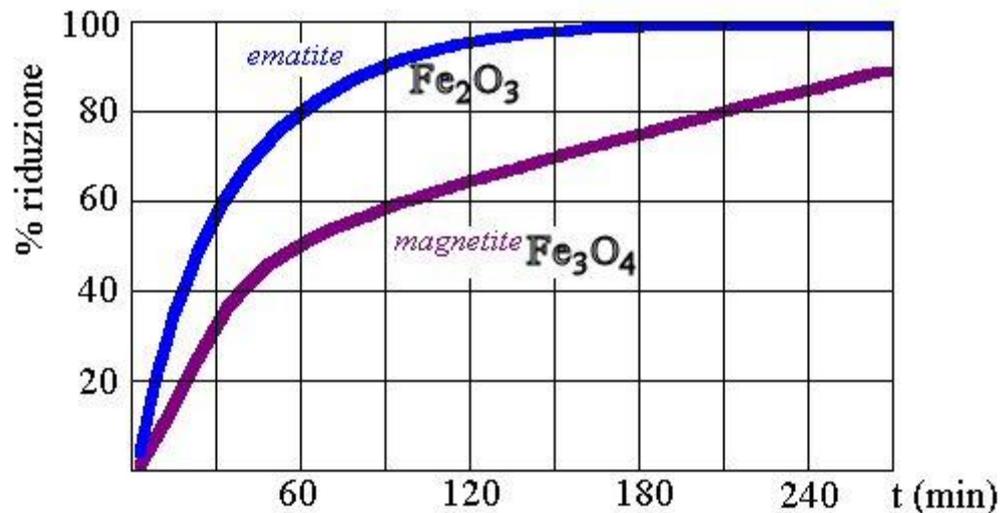


Figura 2.11 – La riducibilità dei minerali ferrosi

IL COKE

Il coke è il residuo solido della distillazione di carboni fossili, possibilmente con bassi tenori di zolfo e di ceneri. Si presenta come un prodotto di colore grigio, leggero e poroso. L'operazione di distillazione è condotta, in assenza di ossigeno e a temperature superiori a 1000°C, in celle raggruppate in batterie nella cokeria; questa in genere esiste (ma non sempre) nello stabilimento siderurgico a ciclo integrale. Senza entrare nella tecnologia della produzione del coke, esaminando i suoi principali requisiti in funzione dell'impiego nell'altoforno.



Figura 2.12 – Prodotti ottenibili nella fabbricazione del coke

Il coke ha una struttura ad elevata porosità ed è un materiale di notevole eterogeneità strutturistica, fisica e chimica. Le sue caratteristiche, sia fisiche che chimiche, dipendono in larga misura dai tipi di fossili impiegati e dalla temperatura alla quale la distillazione e carbonizzazione è condotta. Esistono quindi diversi tipi di coke metallurgico per l'impiego nell'altoforno che deve rispondere a determinati requisiti. In relazione al suo ruolo fisico nell'altoforno, hanno importanza la sua pezzatura, distribuzione granulometrica e la resistenza meccanica allo schiacciamento.

Dal punto di vista chimico interessa esaminare la sua analisi, e principalmente: contenuto in carbonio fisso e materie volatili, contenuto di ceneri, impurezze (zolfo e fosforo), contenuto di umidità. Hanno interesse anche caratteristiche influenzanti, sotto l'aspetto cinetico, il suo comportamento nei confronti della miscela gassosa CO-CO₂: la cosiddetta "reattività".

Il processo di cokefazione risulta tipicamente inquinante per la produzione e la possibile emissione di sottoprodotti quali catrame, pece, ammoniaca, olii leggeri e gas di cokeria, come schematizzato in figura 2.12. I composti volatili vengono raccolti e trattati per costituire il gas di cokeria, ricco in idrogeno, metano, ossidi di carbonio, azoto, idrocarburi, ammoniaca ed acido solfidrico. Lo spegnimento del coke, cioè il raffreddamento dalla temperatura di trattamento alla temperatura ambiente, viene effettuato in acqua o in flusso di gas inerti, come l'azoto. Il calore necessario alla cokefazione viene fornito da fonti interne, come lo stesso gas di cokeria e/o il gas d'altoforno, opportunamente depolverati e pretrattati.

Capitolo 3 LA FABBRICAZIONE DELLA GHISA

Si definisce ghisa una lega ferro-carbonio, contenente una percentuale di carbonio superiore alla minima necessaria perché compaia l'eutettico ledeburite nelle strutture di solidificazione. Secondo il diagramma Fe-cementite tale eutettico compare per tenori di carbonio maggiori di 2,1%. In pratica la ghisa ottenuta con i processi di riduzione allo stato liquido ha un tenore di carbonio sensibilmente maggiore. Inoltre sono sempre presenti in lega altri elementi che ne caratterizzano la composizione, influenzandone le caratteristiche e le successive utilizzazioni.

I principali sono (oltre il carbonio), silicio, manganese, fosforo, zolfo. Sono presenti anche altri elementi, provenienti dai materiali impiegati nel processo di riduzione e che per particolari applicazioni possono rivestire importanza, costituendo ad esempio impurezze indesiderate.

La composizione chimica che si ottiene alla fine del processo di riduzione con l'altoforno dipende essenzialmente dai tre seguenti fattori:

1. le materie prime impiegate e la loro composizione;
2. la temperatura di processo;
3. il tipo di processo in relazione all'analisi e quantità della scoria formata.

L'esame dei fattori influenzanti l'analisi della ghisa ottenuta rientra quindi nello studio del processo e del suo controllo metallurgico. Le utilizzazioni della ghisa sono di due tipi fondamentali: quale materiale di partenza nei processi di fabbricazione dell'acciaio o quale materia prima per la produzione dei getti di ghisa.

I MINERALI FERRIFERI

Le specie mineralogiche contenenti ferro sono numerose ma solo poche di esse hanno importanza industriale. In alcuni casi il contenuto in ferro è troppo basso perché ne sia possibile, in quanto economicamente conveniente l'utilizzazione nei processi estrattivi. In altri casi il rinvenimento avviene per quantitativi insufficienti a mettere in coltivazione un giacimento. D'altro canto la convenienza ad utilizzare un determinato minerale dipende oltre che da numerosi fattori prevalentemente economici (quali costi della mano d'opera e dei trasporti), anche dal grado di evoluzione delle tecnologie di coltivazione dei giacimenti, di quelle di preparazione dei minerali e trattamenti metallurgici estrattivi veri e propri. Cosicché con il mutare delle situazioni dell'economia e con l'evolversi delle tecniche, possono divenire economicamente interessanti ed essere utilizzati minerali che prima non lo erano, mentre giacimenti coltivati per secoli vengono abbandonati.

L'*ematite* (ossido ferrico) è il più importante costituente dei minerali di ferro trattati industrialmente e presenta un'ampia distribuzione sulla terra. L'ematite può presentarsi cristallina (oligisto, specularite) a forma lamellare. La *martite* è un'ematite proveniente da ossidazione della magnetite. L'ematite è debolmente magnetica, ma esiste in una forma allotropica (*maghemite* o $Fe_2O_3 \gamma$) di caratteristiche magnetiche pari a quelle della magnetite.

La *magnetite* (ossido ferroso-ferrico) si rinviene spesso assieme alla ematite nello stesso giacimento, ma esistono giacimenti importanti di magnetite pura (ad esempio in Svezia e nell'Africa occidentale). Di colore bruno, a struttura cristallina ottaedrica, presenta grani di dimensioni variabilissime ed ha forti proprietà magnetiche.

La *goethite*, l'*hydrogoethite* e la *limonite* costituiscono un gruppo di idrossidi, con notevoli variazioni di composizione nella proporzione dei vari radicali. Si formano spesso per alterazione in loco di altri minerali (ad esempio di ematite), andando a costituire il cappello di un giacimento (metasomatosi dovuta a cause superficiali).

La *siderite* fa parte di un gruppo di carbonati fra di loro amorfi, ed il ferro è sostituito in proporzioni variabili nei carbonati da calcio e magnesio. E' un minerale povero in ferro, ma generalmente molto puro; può venir torrefatto e decarbonato con modesto consumo termico. Le *piriti* e le *pirrotiti* sono solfuri, utilizzate nella produzione dell'acido solforico. Il residuo dell'ar-

rostimento (ceneri di pirite), previ trattamenti opportuni per la valorizzazione (ad esempio per pellettizzazione), può trovare conveniente utilizzazione per estrazione del ferro.

L'*ilmenite* è un minerale titanifero, in cui il ferro ha un interesse storico.

I silicati sono spesso presenti in quantità variabili in giacimenti di altri minerali (ad esempio di ematite bruna), e coesistono in essi con minerali ferrosi carbonati ed idrossidi, e con quarziti. Presentano spesso struttura oolitica, con granuli di 2-3 mm di diametro, a stratificazioni concentriche, frammiste di silicati, carbonati e idrossidi. Per tutti questi motivi il loro trattamento di arricchimento si presenta spesso molto difficoltoso.

Le formule chimiche ed i corrispondenti contenuti in ferro indicati in tabella si riferiscono evidentemente ai composti puri. In pratica per tutti i minerali ottenibili nella coltivazione industriale di un giacimento, si riscontra un tenore in ferro inferiore a causa di una diluizione per isomorfismo cristallino con altre specie mineralogiche e per la presenza di inquinamenti di altri costituenti non ferriferi.

Gli ossidi dei costituenti di ganga sono principalmente silice (SiO_2), allumina (Al_2O_3), calce (CaO) e magnesia (MgO). Questi ossidi non vengono ridotti (tranne in parte la silice) nei processi estrattivi e concorrono alla formazione delle scorie. A seconda della prevalenza di ossidi acidi (silice) o basici (magnesia e calce), la ganga viene definita anch'essa acida o basica; se i due tipi di ossidi sono contemporaneamente presenti in proporzione equilibrata, la ganga viene definita autofondente. A seconda di quale di questi casi si verifica variano i tipi e le quantità dei fondenti che vanno impiegati per ottenere la composizione di scoria desiderata, per i due casi di processo acido o basico. L'allumina ha anch'essa una notevole importanza, perché concorre alla formazione delle scorie e contribuisce a determinarne temperatura di fusione e viscosità. In relazione a ciò per lo studio delle scorie e delle loro composizioni più opportune (in particolare con riguardo alla loro temperatura di fusione), si utilizzano convenientemente i diagrammi di stato del sistema quaternario $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le loppe industriali possono contenere ossidi di ferro e di manganese, ma anche di elementi alcalini ed alcalino-terrosi.

La presenza di tali ossidi accompagnatori di ganga, determina in genere una forte diluizione del tenore in ferro dei minerali rispetto ai valori del composto puro. Con riguardo al contenuto in ferro, i minerali si possono così raggruppare convenzionalmente:

minerali poveri	$\text{Fe} \leq 30\%$
minerali medi	$\text{Fe} = 30 \div 50\%$
minerali ricchi	$\text{Fe} > 50\%$

Si può però intervenire con numerosi processi di arricchimento per modificare tale situazione e giungere alla conveniente valorizzazione dei minerali poveri. La tendenza odierna è caratterizzata da una forte spinta economica nella direzione di una preparazione presso la miniera.

L'Italia non dispone di risorse minerarie adatte ad alimentare l'industria siderurgica; tutto il minerale utilizzato viene quindi importato, assieme all'altra materia prima che è il carbone fossile. Nella Tabella 3.1 è sintetizzato il quadro dei principali paesi produttori di minerale di ferro.

Cina	880	Russia	92	Canada	31
Australia	394	Ucraina	66	Svezia	17
Brasile	300	Sudafrica	55		
India	245	USA	27	Totale mondo	2240

Dati USGS

I processi di arricchimento dei minerali - La preparazione dei minerali per il successivo trattamento nei forni di riduzione, ha avuto un crescente sviluppo sia presso le miniere, sia presso gli stabilimenti siderurgici utilizzatori. Tale preparazione viene fatta con diverse tecniche e per scopi diversi: frantumazione e vagliatura, arricchimento, sinterizzazione ignea dei fini (processo di agglomerazione su griglia e su nastro), pellettizzazione dei fini e dei finissimi (principalmente i concentrati provenienti da operazioni di arricchimento), omogeneizzazione chimica

dei minerali componenti il letto di fusione dell'altoforno. Le operazioni di arricchimento e di pellettizzazione vengono di preferenza svolte in prossimità delle miniere, quelle di agglomerazione dei fini e di omogeneizzazione chimica presso gli stabilimenti siderurgici. Con riguardo ai minerali carbonati si possono prevedere operazioni di torrefazione, per l'eliminazione preliminare della CO.

I minerali, in quanto rocce a struttura essenzialmente eterogenea e costituite da grani cristallini di diversi tipi e composizioni, possono subire processi di arricchimento per via puramente fisica. Le operazioni di arricchimento prevedono sempre una preventiva frantumazione del materiale a particelle dello stesso ordine di grandezza, come dimensioni, dei singoli grani costituenti il minerale

Le successive operazioni sono di classificazione dei singoli grani, in modo che questi vengono ordinati e separati in base a decrescenti contenuti in ferro. Gli apparecchi di classificazione ed arricchimento sono basati su proprietà fisiche, quali: differenze di densità (arricchimento a gravità), differenze nei coefficienti di magnetizzazione (separazione magnetica). Dalle operazioni di arricchimento si ottiene in genere un concentrato a contenuto in ferro più alto rispetto a quello del materiale di partenza ed una parte sterile (a basso contenuto in ferro). Il rendimento dell'operazione di arricchimento può essere espresso come rapporto fra il ferro totale contenuto nel concentrato e quello del minerale di partenza (rendimento in ferro del concentrato). In genere più fine è la macinazione del materiale di partenza, migliore è la liberazione dei costituenti ed il rendimento dell'operazione di arricchimento; ma il costo di frantumazione è rapidamente crescente (con andamento parabolico) al crescere della finezza desiderata. Occorre quindi determinare per ogni materiale la condizione tecnico-economica ottimale di trattamento.

La pellettizzazione dei fini - La pellettizzazione è un procedimento di preparazione dei minerali fini (<0,1 mm), consistente nella formazione di sferette di dimensioni appropriate (da 10-12 mm di diametro sino a circa 25 mm) vengono successivamente cotte, raggiungendo attraverso un processo di sinterizzazione caratteristiche di elevata resistenza meccanica. Le pellets si presentano come un materiale particolarmente idoneo all'impiego negli altiforni, per regolarità di caratteristiche geometriche, per elevate caratteristiche meccaniche, per uniformità di composizione chimica ed alto contenuto in ferro (in genere si parte da concentrati ricchi), aventi inoltre buona porosità e riducibilità. Le pellets sopportano bene anche tutte le manipolazioni connesse con le operazioni di trasporto dal luogo di produzione sino alla bocca dell'altoforno. La loro composizione chimica può venire modificata, rispetto a quella dei minerali utilizzati, agendo con opportune aggiunte di fondenti nel corso della preparazione della miscela da pellettizzare, portando ad esempio il rapporto calce/silice a valori prossimi ad 1 (pellets autofondenti e basiche).

I minerali da pellettizzare vengono granulati, onde formare le sferette del diametro desiderato, entro apposite apparecchiature ruotanti (tamburi, piatti, coni pellettizzanti). La formazione delle sferette avviene per nascita di un nucleo e suo successivo accrescimento sino alle dimensioni finali, nel corso del movimento della miscela nella apparecchiatura di formatura.

Le pellets verdi debbono successivamente essere sottoposte a cottura. Nella cottura si possono distinguere le fasi successive di essiccazione, cottura vera e propria, raffreddamento. La cottura ha praticamente inizio sui 300°C e va condotta sino a temperature di 1150-1300°C per le magnetiti e di 1300-1390°C per le ematiti. La cottura delle pellets si fa in diversi tipi di forni o su nastri tipo Dwight-Lloyd, simili a quelli usati nel processo di agglomerazione.

L'agglomerazione dei minerali - L'agglomerazione dei minerali è un processo mediante il quale materiali in pezzatura fine, ma maggiore di quella dei pellettizzati, vengono trasformati, per parziale fusione e sinterizzazione dei grani e per processi di rigranulazione, in una struttura del tipo di un "clinker", porosa, resistente e diversa in modo sostanziale, sia strutturalmente sia mineralogicamente, dai minerali di partenza utilizzati. Il procedimento di agglomerazione trae origine e nome dalle prime macchine a nastro costruite all'inizio del secolo da Dwight e Lloyd per minerali di rame e di piombo.

La crescente disponibilità di minerali fini, in pezzatura non idonea per una diretta utilizzazione negli altiforni, e la grande importanza che viene attribuita alla corretta preparazione delle cariche, hanno portato ad un numero crescente di installazioni di crescenti dimensioni. Un impianto tipo Dwight-Lloyd, munito di un nastro di agglomerazione di 168 m² può produrre 6000 t/giorno di agglomerato.

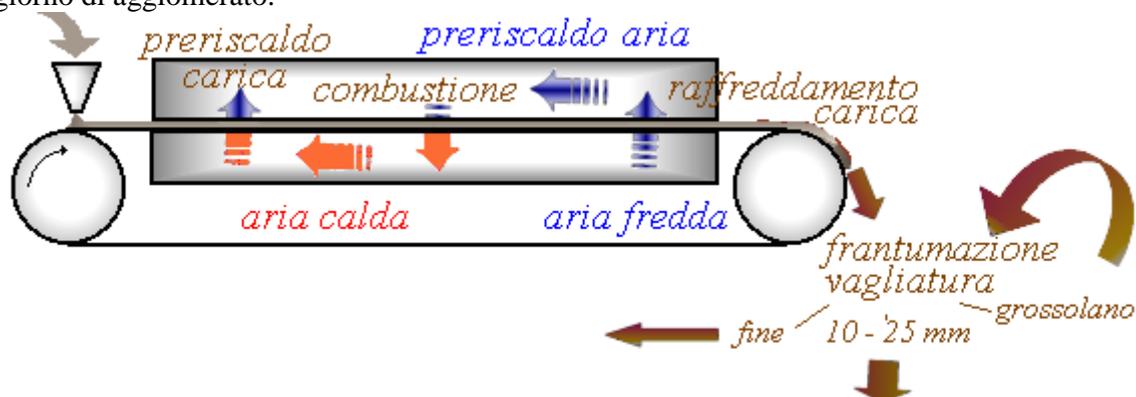


Figura 3.1 – Schema di un impianto di agglomerazione a nastro

L'agglomerazione avviene per parziale fusione e sinterizzazione dei singoli grani costituenti la miscela; questa viene disposta in un letto statico su nastro metallico, in uno strato di spessore limitato (300-400 mm.). Il calore è fornito da combustibile solido di pezzatura fine (0-3 mm.) ed a basso contenuto di materie volatili (per lo più fini da coke); esso è uniformemente miscelato con il minerale. La combustione inizia per accensione del combustibile presente nella parte superiore dello strato, mediante appositi bruciatori a combustibili liquidi o gassosi; poi procede lentamente attraverso tutto lo spessore dello strato dall'alto verso il basso, mentre il nastro avanza con continuità. Per mantenere in atto il processo di combustione e far avanzare il fronte di combustione, viene mantenuta al disotto del nastro una depressione mediante un impianto di aspirazione, mentre l'aria continua ad affluire dall'alto. L'afflusso dell'aria, inoltre, raffredda il materiale già sinterizzato, mentre il fronte di combustione si sposta verso il basso.

Nel ciclo completo di agglomerazione si distinguono tre gruppi principali di operazioni:

1. Preparazione della miscela;
2. Condotta del processo di agglomerazione vero e proprio;
3. Trattamento dell'agglomerato prodotto, consistente nel suo raffreddamento finale ed in operazioni di frantumazione e vagliatura successive.

Mentre il prodotto nella pezzatura desiderata (ad esempio 35 mm) va alla carica dell'altoforno, la pezzatura inferiore ritorna a far parte della miscela da agglomerare (fines di ritorno).

Lungo il nastro di agglomerazione e nello spessore dello strato possono distinguersi più zone caratteristiche del processo: accensione, essiccazione, preriscaldamento, calcinazione, combustione, fusione e sinterizzazione (ove si raggiungono le temperature locali massime dell'ordine dei 1400°C), raffreddamento.

Se l'agglomerato costituisce, come oggi sempre più frequentemente accade, un'alta percentuale della carica ferrifera dell'altoforno (magari anche il 100%) è evidente che si debba dare una grande importanza alle sue caratteristiche, nei riflessi del comportamento nel corso del processo di riduzione e per le ripercussioni sull'andamento degli altiforni (produttività, consumo di coke, stabilità di andamento termochimico degli altiforni, con riflessi anche sulla qualità della ghisa prodotta). La qualità di un agglomerato è caratterizzata dai seguenti principali parametri:

1. Resistenza meccanica alle azioni d'urto, compressione ed abrasione;
2. Buona riducibilità (agglomerato basico con scarsa presenza di silicati poco riducibili quali le fayaliti);
3. Analisi chimica ben controllata, con elevata stabilità e minime oscillazioni attorno alla media dei singoli componenti (ad esempio del contenuto in ferro ed in SiO₂), qual è ottenibile solo con operazioni di omogeneizzazione dei minerali fini costituenti la miscela da agglomerare.

IL COKE PER ALTOFORNO

Nei processi all'altoforno il carbonio contenuto nel coke esercita funzioni chimiche e fisiche fondamentali.

1. Fornisce il calore necessario ai processi di riduzione, fusione, formazione della ghisa e della loppa,
2. agisce da riducente solido e, gassificando alle tubiere con l'aria insufflata, genera l'ossido di carbonio per lo svolgimento della riduzione tramite la fase gassosa,
3. agisce da supporto permeabile in grado di sostenere la carica e far passare gas, scorie e metallo fuso,
4. passa in soluzione nella fase metallica, carburando il ferro ridotto sino al tenore finale riscontrato nella ghisa. La carburazione si svolge nella parte bassa del forno e si completa nel crogiuolo.

Dal punto di vista fisico il coke assicura alla colonna di carica solida, a tutti i livelli di altezza lungo il forno, una certa percentuale di vuoti ed una determinata permeabilità al flusso dei gas riducenti. Tale funzione è particolarmente importante nelle zone basse del forno, ove per l'elevata temperatura gli altri materiali giungono al rammollimento ed allo stato pastoso, il che riduce notevolmente la permeabilità della colonna di carica, mentre il coke resta solido a qualsiasi temperatura raggiungibile nell'altoforno.

Il processo di cokefazione è costoso ed inquinante, così che si cerca di ridurlo in ogni modo il consumo. L'iniezione di carbone polverizzato a livello delle tubiere è uno dei mezzi più semplici per risparmiare fino a circa il 40% di coke, anche se non è pensabile una sostituzione del 100% in una linea di fabbricazione che comprenda l'altoforno.

Nel caso dell'Italia, tutto il coke utilizzato proviene da carboni di importazione.

L'EVOLUZIONE DELL'ALTOFORNO (AFO)

Il processo di fabbricazione della ghisa liquida mediante un forno verticale soffiato dal basso risale alla fine del Medio Evo, ma nel tempo ha avuto luogo una progressiva e radicale evoluzione impiantistica e tecnologica. Il moderno altoforno, completamente automatizzato, è capace di produrre oltre 10 000 t al giorno di metallo liquido, con consumi di coke inferiori a 360 kg per tonnellata di ghisa. L'altoforno è soffiato con aria ad elevata pressione preriscaldata a temperature intorno a 1200°C, ed è molto diverso dagli altiforni a coke che, nella seconda metà del XVIII secolo, costituivano la base dell'industria siderurgica britannica, protagonisti della rivoluzione industriale, o dai progenitori nati alla fine del medioevo, alimentati a carbone di legna e soffiati con mantici mossi da energia idraulica.

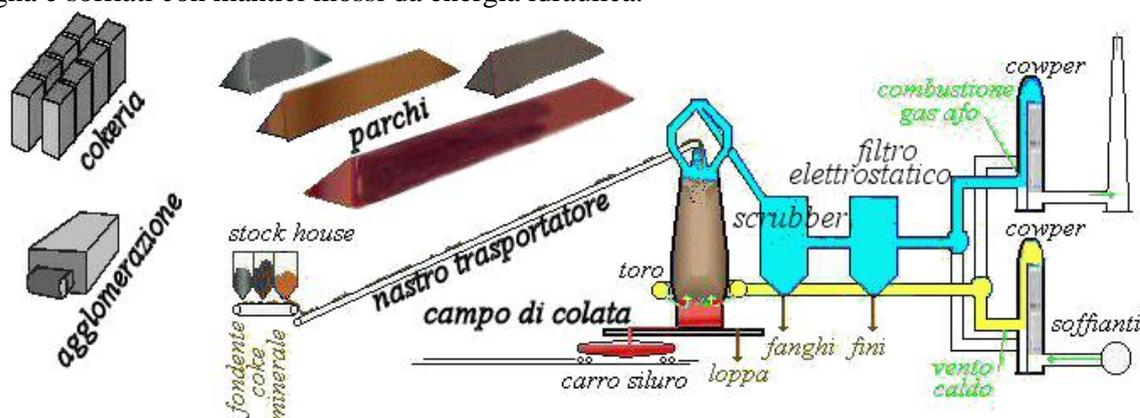


Figura 3.2 – Schema di un impianto siderurgico con altoforno

Un moderno impianto siderurgico basato sull'altoforno (fig.3.2) comprende un'area di stoccaggio e preparazione delle materie prime (e, frequentemente l'impianto di cokefazione), un sistema di nastri trasportatori che trasferisce la carica fino alla bocca (*throat*), il forno vero e

proprio, il sistema di captazione e depurazione dei gas, i cowper per il preriscaldamento dell'aria di alimentazione (mossa da soffianti), e l'insieme dei mezzi per la movimentazione dei materiali in ingresso e dei prodotti in uscita. Gli impianti moderni sono necessariamente localizzati a ridosso di un porto di buone capacità per gestire il flusso di materie prime e di prodotti e prevedono un impianto di acciaieria che trasformi la ghisa prodotta in acciaio.

L'altoforno è un forno a tino, dal particolare profilo a forma di due tratti troncoconici uniti in corrispondenza della loro base maggiore (fig. 3.3). La parte troncoconica superiore è detta tino (*stack*), la zona corrispondente alla massima sezione trasversale ventre (*belly*), mentre la parte troncoconica convergente verso il basso è denominata sacca (*bosh*). La sacca è chiusa inferiormente da un tratto cilindrico, il crogiuolo (*hearth*), destinato a raccogliere la ghisa prodotta e le scorie (loppa).

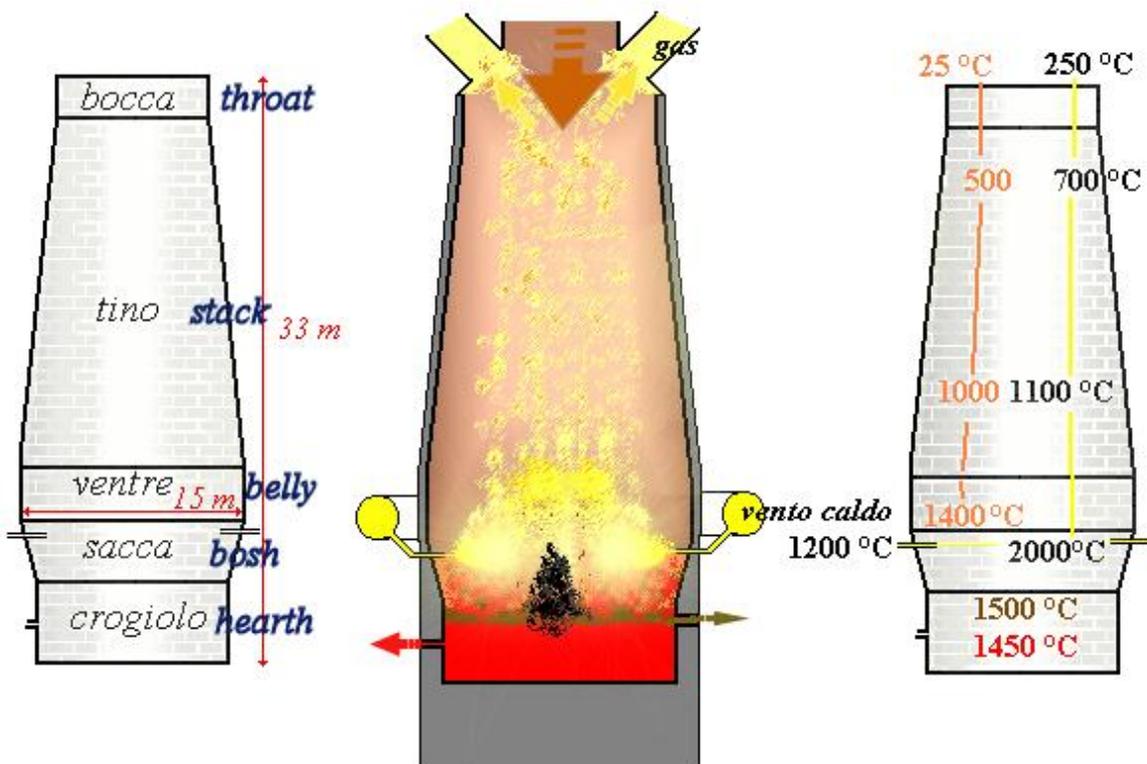


Figura 3.3 – Nomenclature e schema di funzionamento di un altoforno

La carica degli altiforni comprende, oltre i materiali ferriferi (minerali, agglomerati, pellets) ed il coke, altri materiali destinati a correggere la composizione chimica delle scorie liquide (o loppe) che si formano nella fase finale del processo ed eventualmente accrescerne la quantità (quando questa sia insufficiente per svolgere la sua funzione metallurgica, principalmente la desolfurazione). I materiali, indicati genericamente come fondenti o correttivi, sono pietra calcarea, dolomitica e quarzite. Il calcare è il principale fondente impiegato nel processo basico, per portare la composizione delle loppe all'indice di basicità voluto, data la natura prevalentemente acida della ganga di molti minerali e delle ceneri del coke. Con l'impiego di agglomerati e pellets basici viene corrispondentemente ridotta l'aggiunta di calcare alle cariche.

Il forno è costituito da armature e fasciame di sostegno in carpenteria metallica, con rivestimento in refrattario di vario tipo, in base alle temperature previste. Si passa dalla zona della bocca, priva di refrattario ad un refrattario silico-alluminoso per le parti alte, al refrattario a base di SiC, di allumina o carbonioso nella parti basse, più calde, raffreddate con sistemi a circolazione o, esternamente, a pioggia d'acqua. Nella parte alta del forno vi sono le apparecchiature per la carica dei materiali in forno, per la tenuta, la captazione ed il convogliamento dei gas che escono dalla bocca. Nella parte bassa penetrano in forno le tubiere di rame raffreddate ad acqua attraverso le quali l'aria comburente preriscaldata (detta vento caldo, *hot blast*) viene insufflata nel

forno alla pressione di alcune atmosfere (2 – 4 bar) e gli ugelli iniettori per l'eventuale introduzione di polverino di carbone (*pulverized coal injection, PCI*) o di oli combustibili. Le tubiere sono disposte radialmente a distanza di circa 1 m l'una dall'altra, per un totale da 20 a 40 in funzione del diametro del ventre. A livello inferiore, infine, vi sono i fori per l'evacuazione della loppa, ed in corrispondenza alla parte più bassa del crogiuolo il foro (o i fori, *taphole*) per la colata della ghisa. Ghisa e loppa vengono fatti defluire attraverso i canali a cielo aperto (rigole, *iron runners*) posti nel campo di colata, collocato ad un'altezza di una decina di metri dal piano di campagna. Dopo tragitti di alcune decine di metri, durante i quali c'è l'ulteriore smescolamento tra scoria (più leggera) e metallo, un sistema di sifoni provvede alla separazione della loppa trascinata dalla ghisa, prima di convogliarle a ricadere rispettivamente in paiole e nel carro-siluro (fig.3.15) collocati su mezzo ferroviario sul sottostante piano di campagna.

Il forno è a funzionamento continuo. Viene caricato dall'alto con un sistema di nastri trasportatori (fig.3.2) che travasano il materiale in un sistema di tramogge che alimentano il forno per gravità.

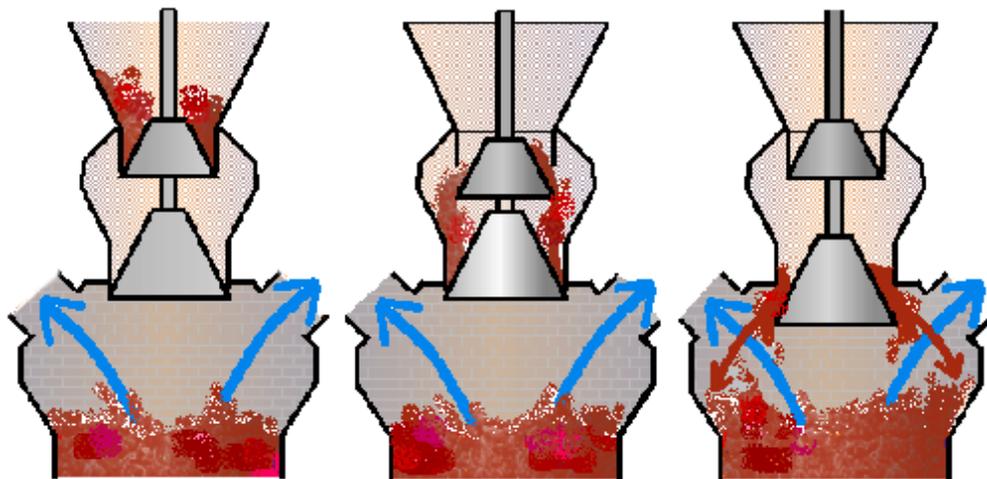


Figura 3.4 – Schema di funzionamento dell'alimentazione dell'altoforno con il sistema delle campane mobili

Per captare il gas alla bocca del forno ed evitarne perdite e fughe durante la introduzione delle cariche, la bocca è munita di un sistema di doppia chiusura a campana (fig. 3.4) o di un dispositivo a disco distributore rotante. Con il disco distributore rotante è possibile mettere sotto pressione le tramogge di carica e garantire un processo senza perdite di gas d'altoforno nell'atmosfera.

La carica costituita dal letto di fusione (carica ferrifera + fondenti + coke, disposti a strati alterni) discende lentamente lungo il tino, permeata in controcorrente dai gas caldi riducenti, che transitano a velocità elevata e che sono essenzialmente costituiti di CO, CO₂, N₂, con limitato contenuto di H₂. Il gas proviene dalla parte bassa del forno dove, all'altezza delle tubiere, si è prodotta la combustione del coke con il vento insufflato. La carica solida discende con continuità verso il basso, via via che il coke viene bruciato alle tubiere ed i prodotti liquidi del processo vengono raccolti nel crogiuolo per essere evacuati ad intervalli regolari. Durante la sua discesa, in controcorrente coi gas, la carica subisce processi di riscaldamento e riduzione; giunge infine allo stato liquido, con separazione nel crogiuolo per differenza di peso specifico della fase metallica da quella non metallica più leggera. Polveri di coke e di minerale, come pure residui di polverino iniettato alle tubiere, possono ostacolare il flusso regolare dei gas. In condizioni di funzionamento regolare del forno, si stabilisce uno stato di regime termico stazionario, che interessa sia la fase gassosa che i materiali di carica. Si stabiliscono dei regimi stazionari, riguardanti anche le condizioni chimico-fisiche nelle diverse zone del forno; cosicché si hanno livelli termici più o meno stabili, con temperature crescenti dall'alto verso il basso del forno, mentre al tempo stesso le condizioni ambiente divengono via via più riducenti.

Anche se il caricamento ed il soffiaggio del forno avvengono con continuità, lo spillaggio sia della ghisa che della scoria avvengono in modo intermittente, ad intervalli regolari di 30-60 min: si colano delle quantità di metallo in unità definite dalla capienza dei carri-siluro, mentre la scoria, anche lei liquida, viene raccolta in paiole, per essere eventualmente utilizzata come componente del cemento d'altoforno.

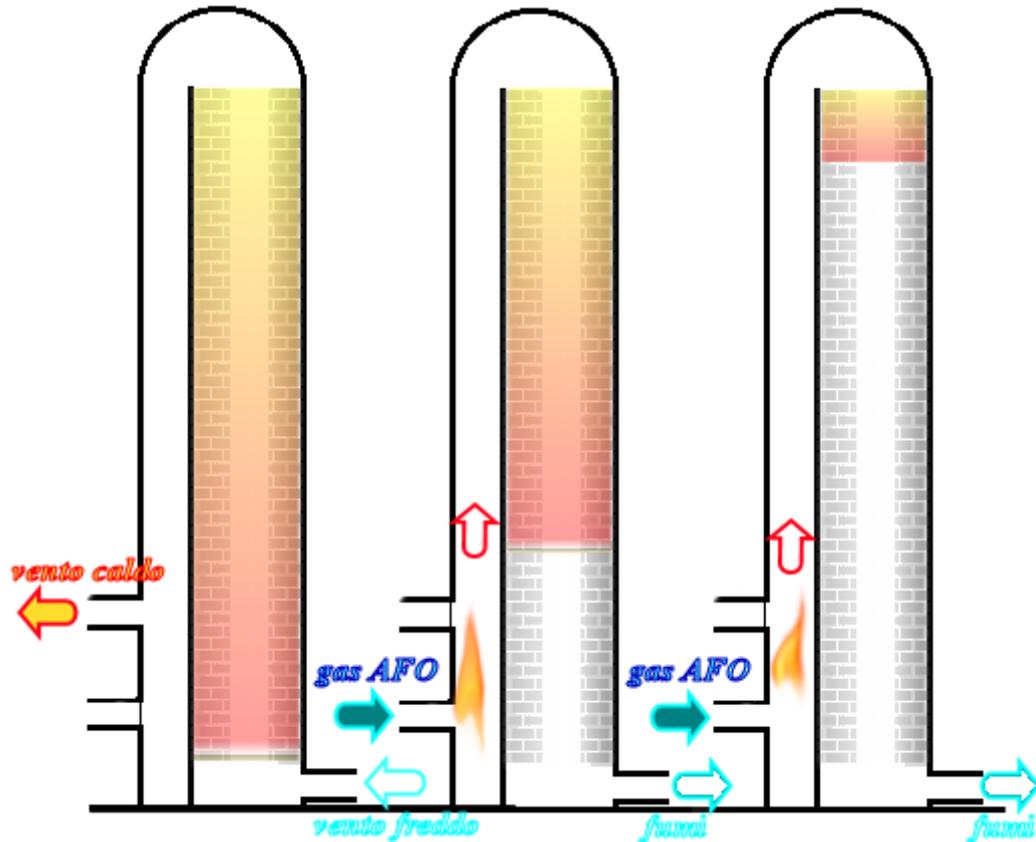


Figura 3.5 – Schema di un sistema di tre recuperatori di calore Cowper: il primo produce vento caldo, gli altri due sono in fase di riscaldamento del refrattario

L'aria insufflata attraverso le tubiere è fornita in pressione di alcune atmosfere da un impianto di compressori assiali (soffianti, *blowers*) che operano su aria a temperatura ambiente, e viene preriscaldata oltre 1300°C (ma può raggiungere i 1400°C) in appositi apparecchi detti Cowper (*hot stove*, fig. 3.5), generalmente funzionanti con il calore di recupero del gas di altoforno eventualmente miscelato con gas di cokeria e di acciaieria. Il gas, costituito al livello delle tubiere praticamente di solo CO e N₂, all'uscita dalla bocca dell'altoforno contiene una parte di CO₂, prodottasi nello svolgimento della riduzione degli ossidi di ferro. La parte di CO non utilizzata nel forno e presente nel gas di bocca, fa sì che questo abbia un potere calorifico non superiore a 1000 kcal/Nm³ e possa essere utilizzato come combustibile povero gassoso, per il preriscaldamento dell'aria nei Cowper, nella centrale termica dello stabilimento per la produzione di vapore o energia o per l'azionamento diretto di turbine a gas, nelle varie utenze dello stabilimento, quali le batterie dei forni di distillazione della cokeria ed i forni di riscaldamento dei laminatoi (fig.3.6). L'utilizzazione del gas d'altoforno presuppone una sua accurata depurazione dalle polveri trascinate; questa viene effettuata con sistemi di vario tipo, a secco, a umido e per via elettrostatica.

I Cowpers, tipicamente almeno tre per ogni altoforno (fig. 3.5), sono delle strutture cilindriche che si sviluppano in altezza, costituite da due camere verticali a pozzo connesse in serie in un'unica struttura o in due strutture separate. Nella prima avviene la combustione dei gas d'altoforno eventualmente arricchiti con altri combustibili, la seconda è costituita da un impilaggio di refrattari silicei o silico-alluminosi che vengono riscaldati dai gas di combustione e che provvedono al preriscaldamento del vento che va alle tubiere quando il flusso viene invertito. Nel normale

funzionamento c'è almeno un Cowper in fase di accumulo di calore ed un altro, più facilmente due, in fase di riscaldamento del vento. Per garantire una temperatura omogenea alle tubiere (attualmente circa 1200°C), il vento caldo in uscita dal cowper può essere diluito con aria fredda compensando il progressivo raffreddamento del refrattario durante la fase di lavoro.



Figura 3.6 Schema di utilizzo dei gas in un impianto a ciclo integrale

Zone di reazione nell'altoforno – I processi che avvengono nell'interno dell'altoforno sono molto complessi perché coinvolgono più fasi diverse in continua evoluzione: gas, liquidi, solidi granulari e polveri. L'impossibilità di accesso alle zone interne limita le conoscenze ad ipotesi di funzionamento dei processi, globalmente validate dal corretto funzionamento dell'impianto. Per una descrizione dei processi, il forno può venir idealmente suddiviso lungo la sua altezza in varie zone, attribuendo schematicamente ad ogni zona un intervallo caratteristico di temperatura di funzionamento (fig.3.7). Ad esempio:

1. zona superiore del tino (sino agli 800°C)
2. zona inferiore del tino (sino ai 1200°C);
3. zona della sacca (sino ai 1400-1500°C);
4. zona di combustione (sino a circa 2000°C);
5. zona di contatto metallo-scoria.

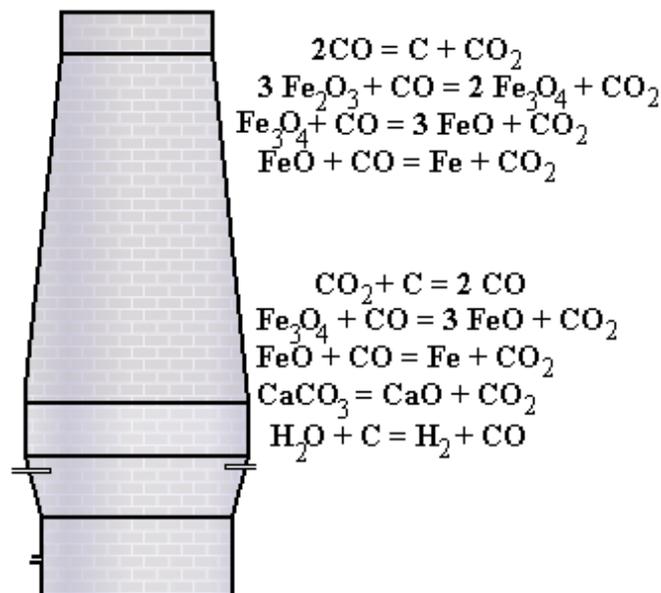


Figura 3.7 – Schema delle principali reazioni che avvengono nell'altoforno

1. Zona superiore del tino - La carica introdotta dall'alto entro il forno viene subito a contatto con la corrente di gas ascendenti, che alla bocca del forno hanno una temperatura dell'ordine di 150-200°C. Inizia l'essiccazione dei materiali dall'acqua e dall'umidità contenuta. Quando la carica supera i 400°C iniziano gradualmente i processi di riduzione indiretta degli ossidi di ferro da parte dell'ossido di carbonio e con formazione di anidride carbonica. La riduzione può essere accompagnata da deposizione di carbonio. A temperature crescenti prosegue la riduzione graduale degli ossidi, da ematite a magnetite, quindi a wüstite ed a ferro metallico.

2. Zona inferiore del tino - A temperature sugli 800°C ha inizio la decomposizione dei carbonati presenti nei materiali di carica; questa reazione è già completa a 1000°C, in base a sole considerazioni di equilibrio. A temperature superiori ai 900 l'equilibrio C-O (equilibrio di Boudouard) assume valori tali che il carbonio viene gassificato a CO da parte della CO₂ che si forma (fig.3.8). Cosicché nella zona più bassa del tino, alle temperature più alte, l'anidride carbonica è praticamente assente nei gas. Avviene anche l'eliminazione dell'acqua combinata dei materiali di carica; l'acqua reagisce con il carbonio presente e si decompone liberando idrogeno: $H_2O + C \Rightarrow H_2 + CO$. Nella zona più bassa del tino la carica solida è composta di una miscela di coke, spugna di ferro a vario grado di riduzione, parti di minerale non ridotto, parti di ganga e calce viva proveniente dalla decomposizione del calcare.

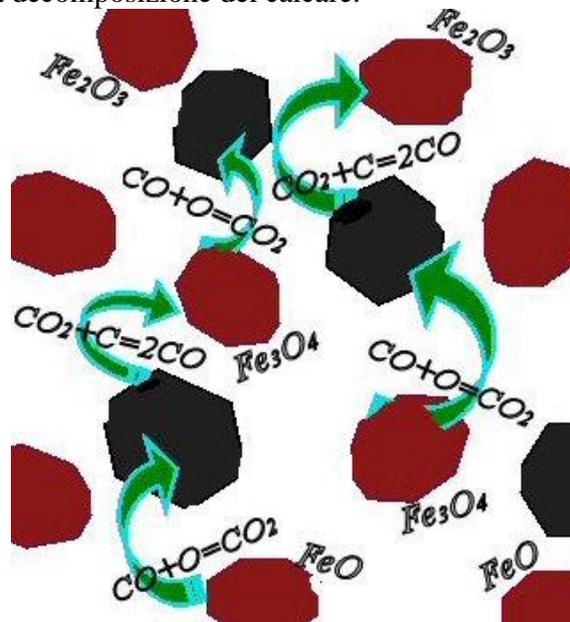


Figura 3.8 Schema della rigenerazione di CO nella parte bassa del tino

3. Zona della sacca - In corrispondenza alla sacca i materiali di carica, ad eccezione del coke, giungono al rammollimento. Ha inizio quindi la formazione delle prime scorie liquide; la calce comincia a combinarsi con parti di ganga e con ossidi di ferro e di manganese non ancora ridotti. Si completa la riduzione degli ossidi di ferro; in questa zona, a temperature già elevate, avviene la riduzione diretta con gassificazione del carbonio e formazione di ossido di carbonio. Procede la riduzione degli ossidi meno riducibili, quali quelli del fosforo e del manganese; può anche iniziare la riduzione della silice. Il ferro ridotto viene carburato, passa allo stato liquido e porta in soluzione gli altri elementi ridotti: si forma così la prima ghisa liquida, che gocciola verso il basso attraverso l'ammasso di coke, che è l'unico materiale che si mantenga solido anche alle più alte temperature del processo. E' la cosiddetta zona di coesione (*cohesive zone*) che si presenta con profili diversi (Λ,W,L), a seconda delle dimensioni e delle modalità di marcia del forno, si estende in altezza verso il tino inferiore e contribuisce a reggere la carica. Assieme alla ghisa scorre verso il crogiuolo la scoria liquida.

4. Zona di combustione - Nella zona anulare del forno di fronte alle tubiere, si verifica la combustione del carbonio del coke con l'aria preriscaldata soffiata entro il forno. Ivi, si raggiungono le massime temperature dell'altoforno. L'umidità contenuta nel vento si dissocia a contatto

col carbonio secondo la reazione del gas d'acqua. Le ceneri del coke, che si liberano all'atto della sua combustione, passano in soluzione nelle scorie e concorrono alla formazione delle loppe finali di crogiuolo. Le condizioni relativamente ossidanti che regnano in questa zona, possono far regredire alcune reazioni di riduzione che siano iniziate in parti più alte del forno (ad esempio la riduzione della silice). Le severe condizioni termiche nella zona delle tubiere, sia per l'elevata temperatura del vento caldo che per le reazioni di combustione con il coke interno e con l'eventuale polverino di carbonio insufflato, comportano la necessità di raffreddamento delle parti metalliche (fig. 3.9).

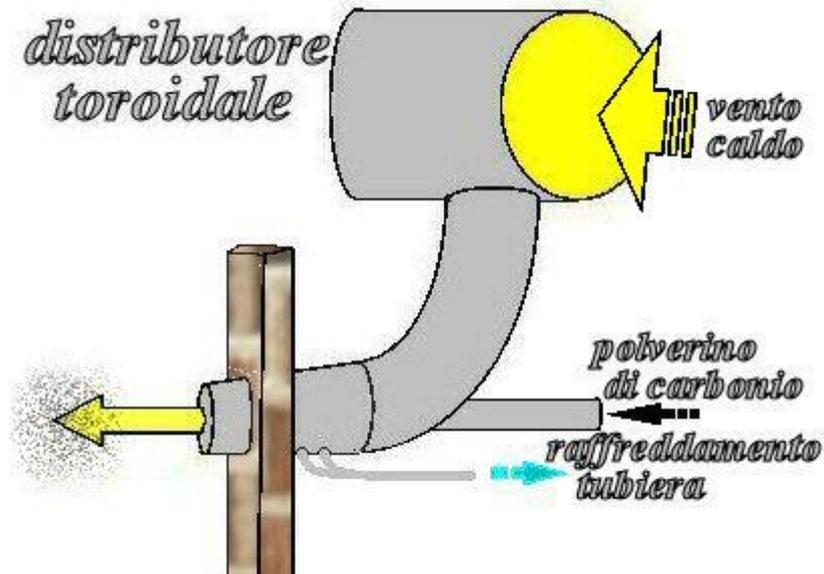


Figura 3.9 – La zona delle tubiere

5. Zona di contatto metallo-scoria - Nella parte alta del crogiuolo, immediatamente sottostante le tubiere, si verificano quelle reazioni più strettamente legate agli equilibri metallo - scoria. La ghisa e le scorie liquide scorrono in intimo contatto fra di loro e si separano per diverso peso specifico, decantando nel crogiuolo: la ghisa deve passare attraverso lo strato di scoria per andare a raccogliersi sul fondo del crogiuolo. L'alta temperatura, le condizioni fortemente riducenti, la cinetica degli scambi metallo-scoria favorevole, consentono il completamento dell'eliminazione dell'ossigeno residuo sino a valori estremamente bassi. Tali condizioni risultano favorevoli in modo particolare alla reazione di desolforazione, che si svolge in questa parte più bassa del forno. Anche la riduzione della silice raggiunge una condizione di equilibrio, cosicché il metallo perviene alla sua composizione chimica finale.

Al di sotto della zona coesiva ed immerso nella parte centrale del crogiuolo si localizza una massa di coke, più o meno compatta, chiamata uomo morto (*dead man*, fig. 3.3), che è sostenuta dal galleggiamento nel bagno metallico e dal flusso verso l'alto dei gas in combustione. L'uomo morto, con la sua forma, estensione e permeabilità, condiziona sia i processi di combustione che il flusso della ghisa allo spillaggio, con conseguenze sulla disomogenea distribuzione delle temperature e sull'usura delle pareti del crogiuolo.

Quando i fori di colata sono chiusi, il livello di ghisa e scoria crescono all'interno del crogiuolo; durante lo spillaggio, la fuoriuscita dei due liquidi procede per gravità, facendo attenzione ad evitare la fuoriuscita dei gas di combustione dai fori lasciati scoperti ed un flusso troppo rapido che esalta i fenomeni di erosione.

La ghisa in uscita dall'altoforno ha una temperatura dell'ordine di 1450°C ed una composizione chimica intorno a 4,5% C, 0,6% Si e Mn, 0,1% S e P. La solubilità del carbonio nel ferro puro allo stato liquido (fig. 1.1) cresce con la temperatura, ed è descritta da relazioni empiriche del tipo:

$$[C]_{\max} = 1,3 + 0,00257 T$$

Con T espresso in °C. I tenori di carbonio nella ghisa sono tipicamente inferiori a quelli previsti dalla solubilità, che, alla temperatura eutettica di 1147 °C, valgono $C = 4,2\%$ e $C = 5,02\%$ a 1450°C.

Processi gas-solido nel tino - Il rendimento termochimico dell'altoforno dipende in notevole misura dall'andamento dei processi di scambio gas-solido nel tino, sia termico che di materia. La corrente del gas caldo riducente, che attraversa la carica, deve permearla uniformemente, in modo che non si determinino lungo l'altezza del forno squilibri o irregolarità di distribuzione sulle sezioni trasversali (ad esempio per il formarsi di canalizzazioni e cammini preferenziali).

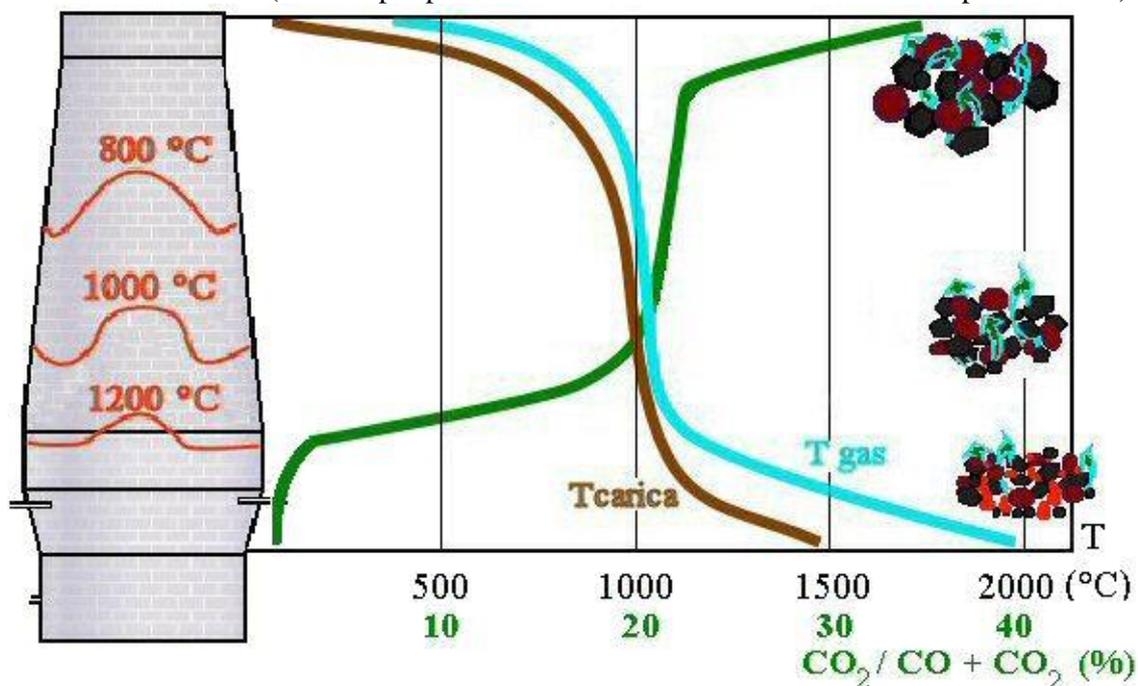


Figura 3.10 – Schema delle della distribuzione delle temperature nell'altoforno con l'evoluzione dei gas e della carica

Da qui l'importanza delle dimensioni delle particelle costituenti la carica, per ottenere la minima resistenza fluidodinamica al flusso del gas; le particelle non debbono scendere al disotto di un minimo (6 mm) e la loro dispersione granulometrica deve essere contenuta. L'importanza dell'uniformità granulometrica è evidenziata sul piano pratico dallo incremento di produzione e diminuzione nel consumo di coke, ottenuti in altiforni funzionanti con carica preparata di agglomerato e minerali calibrati o, meglio ancora, con pellets. L'uniformità di dimensioni delle singole particelle consente di ottenere un massimo volume di vuoti fra di esse, un'elevata ed uniforme permeabilità. Altro importante fattore da considerare con riguardo alla velocità dei processi, è la dimensione media delle particelle. La dimensione ideale è quella che comporta il massimo rapporto superficie/volume, compatibile con una minima perdita di permeabilità. La regolarità di distribuzione di materiali eterogenei, di diverso peso specifico ed in particelle di diverse dimensioni, sulle sezioni trasversali del tino, non è facile da ottenere. In particolare ha importanza la buona distribuzione del coke; dato che principalmente è questo che assicura la permeabilità della colonna di carica ai gas lungo tutta l'altezza del forno. In proporzione alla permeabilità che la carica presenta, e che può sensibilmente variare sulle diverse sezioni trasversali del forno, si hanno variazioni nella distribuzione della velocità del gas, che nel suo flusso assume sempre in qualche misura dei cammini preferenziali. Ove il gas incontra una minor resistenza in relazione ad una maggiore percentuale di vuoti, transita a maggiore velocità; corrispondentemente si osservano, in prove di sondaggio, analisi del gas prelevato all'interno del forno e misure di temperatura, variazioni nella temperatura e nel rapporto CO/CO_2 . In fig.3.10 sono riportati dei tipici profili di temperatura e di composizione dei gas.

Un tipo di distribuzione preferenziale del gas che di frequente si verifica, è quello centrale-periferico, con maggior velocità di transito in corrispondenza alla zona centrale ed a quella anulare del tino. La formazione di un percorso preferenziale centrale può essere utile per ridurre le temperature sulle pareti dell'altoforno. Il rilevamento radar degli strati superiori della carica permette di disegnare il profilo distributivo dei componenti e correggere eventuali squilibri intervenendo sulle modalità di caricamento.

Il contenuto di CO₂ del gas presenta dei minimi in corrispondenza delle zone di più facile efflusso, mentre la sua temperatura presenta dei massimi.

Nel percorso verso l'alto in contatto con la carica, il gas le cede calore, raffreddandosi a sua volta; svolge contemporaneamente la riduzione degli ossidi di ferro. Ciò determina una variazione continua della sua composizione media, con aumento del contenuto di CO₂ e diminuzione di quello di CO; ossia con aumento del rapporto ossigeno/carbonio del gas. Al tempo stesso il rapporto ossigeno/ferro nella carica di ossidi trattata diminuisce al discendere della carica verso il basso del forno, per il procedere della riduzione. L'analisi dei processi va svolta considerando contemporaneamente il decorso termico e quello chimico. Per migliorare il bilancio termico dell'altoforno e diminuire il consumo di coke si interviene aumentando il più possibile la temperatura di preriscaldamento del vento, arricchendo tale vento con ossigeno, insufflando polverino di carbone o altri combustibili al livello delle tubiere.

Per la complessità dei processi all'altoforno, per il grande numero dei parametri che li influenzano e li disturbano, è necessario l'impiego di grandi calcolatori che lavorano su modelli di processo aggiornati empiricamente sulla base dei risultati ottenuti. E' così possibile tenere contemporaneamente sotto controllo tutte le termocoppie inserite nel refrattario e l'insieme delle analisi dei gas prelevati sia nella zona della bocca che fuori dell'altoforno, per controllare la regolarità del processo e programmare i flussi in entrata (composizione della carica, parametri di soffiaggio e di arricchimento del vento, iniezioni alle tubiere ...).

L'altoforno è progettato per funzionare in modo ininterrotto per una campagna di 15 anni, al termine dei quali viene gradualmente alleggerito della carica metallica, spento e portato a temperatura ambiente per ricostruire (o aggiornare, *revamping*) il rivestimento interno di refrattari. La riaccensione dell'altoforno prevede un transitorio di alcune settimane prima di raggiungere le condizioni di esercizio termiche e chimiche ed entrare in piena produzione. Durante l'esercizio sono previsti degli interventi di manutenzione straordinaria dall'esterno; per le riparazioni di maggiore impegno è possibile marciare a carica ridotta e svuotare parzialmente il tino per intervenire eccezionalmente anche dall'interno. Sono possibili anche interventi straordinari nel caso di blocco (*chill*) del crogiuolo, tipicamente a causa di un eccessivo raffreddamento delle loppe o per perdite di acqua nei sistemi di raffreddamento. Un riscaldamento localizzato (difficile e rischioso) può essere effettuato mediante combustione con lancia termica di polverino di carbone iniettato in loco, o con l'ausilio di lance *oxyfuel*.

Le cariche dei moderni altiforni hanno composizioni sempre più ricche di materiali sintetizzati e di pellets. Un moderno altoforno da 15 m di diametro al ventre ha un volume interno di circa 5.000 m³, ed una produttività riferita alla tonnellata ghisa dell'ordine di 2-2,3 t/m³ d; viene caricato con 1,5-1,7 tonnellate di agglomerato, 270-320 kg di coke e 180-200 kg di polverino di carbone iniettato alle tubiere, per tonnellata di ghisa prodotta. Per ogni tonnellata di ghisa, produce circa 220-280 kg di loppa. L'elevato impegno economico per la costruzione ed il funzionamento di altiforni da 10.000 t/d, corrispondenti a più di 3,5 Mt/y, ha spinto alla fabbricazione d'impianti di dimensioni ridotte in India o in Brasile (*mini blast furnaces*) che producono

Cina	629	Brasile	33
Giappone	81	USA	30
Russia	48	Ucraina	28
India	39	Germania	27

Dati Worldsteel

100.000-250.000 tonnellate di ghisa all'anno utilizzando risorse locali, come il carbone di legna più economico se non altro per la man-

canza dei costosi impianti di cokefazione. Con riferimento ai dati sulla produzione annua di ghisa (Tab. 3.2), che vedono 1082 milioni di tonnellate prodotti nel 2011, l'Italia ha una produzione di 9,8 milioni di tonnellate, ed un consumo totale di 12,3 milioni di tonnellate.

IMPATTO AMBIENTALE NELLA FABBRICAZIONE DELLA GHISA

Lo stabilimento siderurgico a ciclo integrale si alimenta con materie prime provenienti da miniera e trasportate preferenzialmente via mare (minerali di ferro, carbone, scorificanti...). Una possibile riduzione della produzione di CO_2 può essere ottenuta caricando in parte minerali meno ossidati, pre-ridotti o rottami. Impianto di agglomerazione e cokeria, che sono a monte dell'altoforno, producono quantità significative di gas serra, ma potrebbero essere delocalizzati in ambiti meno inquinanti.

In fig. 3.11 sono indicati alcuni interventi volti alla riduzione di emissioni di CO_2 , come l'iniezione di polverino di carbone alle tubiere, o il caricamento di rifiuti in materiali plastici, per ridurre il consumo di coke, l'arricchimento del vento caldo in ossigeno, per ridurre i volumi di gas trattati, in particolare nei cowpers, ed il già citato caricamento di pre-ridotti.



Figura 3.11 Interventi sull'altoforno per ridurre l'emissione di CO_2 nel complesso dello stabilimento a ciclo integrale.

Valutando in 11 milioni di tonnellate la produzione nazionale di ghisa, occorre trasportare circa 30 milioni di tonnellate di materie prime che generano facilmente polveri nella movimentazione, nello stoccaggio e nelle successive fasi di frantumazione e preparazione delle cariche. Sono fonti d'inquinamento importanti la cokeria e l'impianto di agglomerazione, a causa della produzione di gas, vapori e polveri. Per quanto riguarda l'altoforno, i prodotti in uscita sono ghisa, loppa, fumi ed il gas d'altoforno che viene bruciato nei Cowper. La loppa viene utilizzata per cemento d'altoforno o come materiale di riempimento nell'ingegneria civile, le polveri vengono abbattute prima dell'ingresso del gas nei Cowpers e riciclate all'agglomerazione mentre i gas, che sono intercettati e riutilizzati, costituiscono soprattutto un problema d'inquinamento acustico. Inquinamenti termici, acustici e chimici sono possibili nel campo di colata, per la presenza di metallo e scoria fusi e possibili fuoriuscite di gas dai fori di colata. Anche i trattamenti fuori forno sulla ghisa liquida provocano tipicamente fumi e polveri, che devono essere intercettati localmente.

LE GHISE

Le ghise provenienti direttamente dall'altoforno (ghise di prima fusione) non trovano applicazione industriale se non come prodotto di partenza per i trattamenti di conversione.

Prendono il nome di ghise gregge le leghe a base prevalente di ferro e carbonio nelle quali il ferro è l'elemento prevalente e la percentuale di carbonio è di regola maggiore di 2%. Se la

percentuale di manganese è superiore a 6% (ed inferiore a 30%) prendono il nome di ghise speculari, e vengono utilizzate come disossidanti o desolforanti o come elemento di lega. Le ghise gregge possono essere fornite allo stato liquido o sotto forma di pani (getti di piccole dimensioni, facilmente separabili in blocchetti di pochi kg, ottenuti colando la ghisa in apposite conchiglie) o granuli e vengono classificate in ghise gregge non legate e legate.

Le norme UNI EN 10001 prevedono una classificazione e denominazione delle ghise differenziate tra non legate e legate. Nell'ambito delle ghise non legate ci sono quelle da fonderia e quelle da affinazione. Queste ultime sono destinate ai successivi processi di conversione in acciaio ed hanno quindi composizioni dettate dalle condizioni di marcia dell'altoforno e dagli eventuali trattamenti fuori forno operati prima del trasferimento in acciaieria.

Tabella 3.3 – Le ghise secondo UNI EN 100001							
n.	denominazione	sigla	C totale (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
Ghise da affinazione							
1.1	Basso fosforo	Pig-P2	3,3-4,8	<1,0	0,4-6,0	<0,25	0,06
1.2	Alto fosforo	Pig-P20	3,0-4,5		<1,5	1,5-2,5	0,08
Ghise da fonderia non legate							
2.1		Pig-P1 Si	3,3-4,5	1,0-4,0	0,4-1,5	<0,12	0,06
2.2		Pig-P3 Si				0,12-0,5	
2.3		Pig-P6 Si				0,5-1,0	
2.4		Pig-P12 Si				0,1-1,4	
2.5		Pig-P17 Si				1,4-2,0	
3.1	Grafite sferoidale	Pig-Nod	3,5-4,6	<3,0	<0,1	<0,08	0,03
3.2	Grafite sferoidale Mn	Pig-Nod Mn		<4,0	0,1-0,4		
3.3	Basso carbonio	Pig-LC	2,0-3,5	<3,0	0,4-1,5	<0,30	0,06
4.0	Altre non legate	Pig-SPU					
Ghise da fonderia legate							
5.1	Ghisa speculare	Pig-Mn	4,0-6,5	<1,5	6,0-30,0	<0,30	0,05
5.2	Altre legate	Pig-SPA					

Le ghise da fonderia sono, in realtà, delle leghe Fe-C contenenti quantità più o meno elevate di silicio, che svolge un ruolo grafitizzante, spostando inoltre il tenore del carbonio corrispondente all'eutettico verso percentuali più basse, secondo la relazione

$$C_e = 4,3 - \%Si/3,2$$

La classificazione delle ghise più utile ad uso didattico prevede i seguenti gruppi:

- ghise **grigie**, così chiamate dal colore scuro delle superfici di frattura, grazie alla presenza, almeno in parte, di carbonio grafitico;
- ghise **bianche**, così chiamate dal colore chiaro delle superfici di frattura, per la presenza del carbonio esclusivamente sotto forma di cementite;
- ghise **malleabili**, così chiamate per la loro elevata deformabilità, conseguita mediante trattamenti termici e termochimici;
- ghise **sferoidali**, in cui gli elementi di grafite vengono ottenuti sotto forma sferoidale;
- ghise **legate**, che, grazie ad elevati tenori di alcuni elementi di lega, sono caratterizzate da particolari proprietà, come la resistenza al calore ed alla corrosione.

Ghise bianche - hanno il carbonio sotto forma esclusivamente di cementite e tenori bassi di silicio, elemento fortemente grafitizzante. Sono intrinsecamente fragili e resistenti all'usura. Hanno applicazioni specifiche per getti, o per parti di getti, con requisiti di elevata resistenza all'usura.

Per distinguere tra una ghisa bianca ed una grigia in base alla sola composizione chimica si utilizzano i diagrammi di Maurer (fig. 3.12), che riportano le zone di esistenza delle diverse strutture in base al contenuto di carbonio (in ordinate) e di silicio (in ascisse) per un getto di spessore 30-40 mm. A parità di composizione chimica, al diminuire dello spessore è più facile avere una ghisa bianca perché aumenta la velocità di raffreddamento e la tendenza del carbonio a presentarsi sotto forma cementitica.

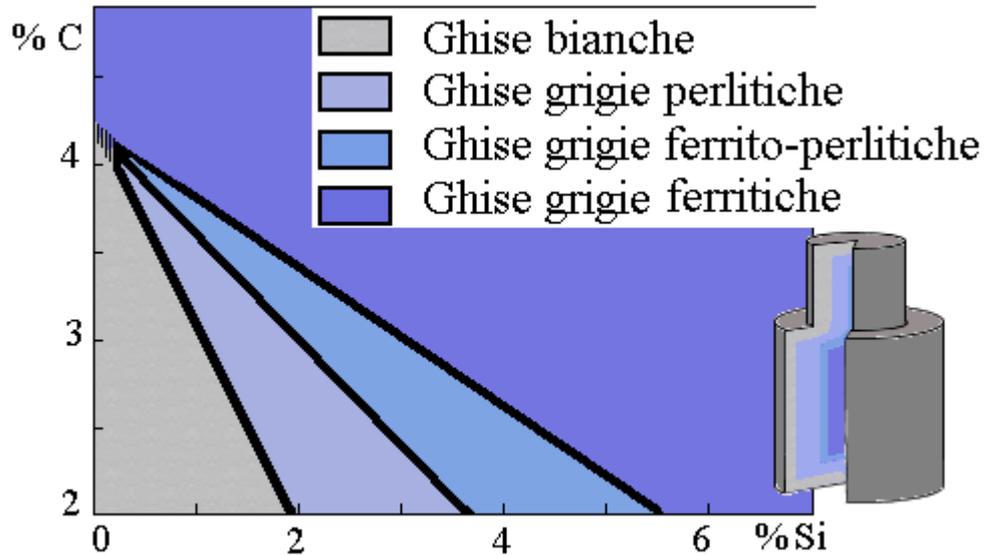


Figura 3.12 – Campi di formazione dei diversi tipi di ghisa al variare della composizione chimica. A parità di composizione, all'aumentare della velocità di raffreddamento è più difficile la formazione della grafite, come schematizzato nel grosso cilindro sezionato.

Ghise grigie – costituiscono la categoria più importante per applicazioni meccaniche. Presentano in parte o in tutto il carbonio sotto forma di grafite a lamelle, flocculi o noduli (fig. 3.13); hanno tenori di silicio generalmente compresi tra 1 e 3%.

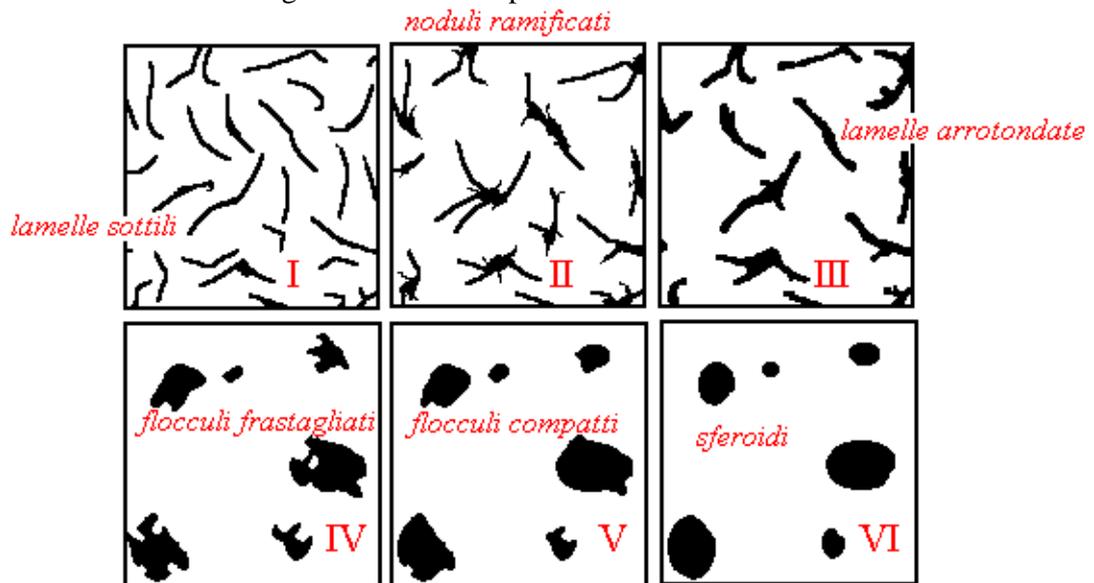


Figura 3.13 – Morfologie della grafite nella ghisa

Come mostrato in fig. 3.12, grafite e cementite possono formarsi in diverse modalità durante il raffreddamento, contribuendo alle proprietà finali della lega. Una ghisa grigia ferritica ha tutto il carbonio sotto forma grafitica. Grafite e cementite si formano in vari momenti del raffreddamento dallo stato liquido, sia durante la solidificazione, sia al raffreddamento allo stato

solido nel campo γ e nel campo α . Durante il raffreddamento della matrice austenitica, diminuisce la solubilità del carbonio dal massimo di 2,11% al minimo di 0,77% a 727 °C, con la possibile precipitazione sotto forma di cementite o di grafite. Al di sotto della temperatura eutettoidica, la solubilità del carbonio nella ferrite è quasi nulla, e si manifestano nuove formazioni di cementite o si grafite. La morfologia della grafite che, nelle ghise grigie non legate, è sotto forma lamellare, spesso fortemente interconnessa, gioca un ruolo essenziale sulla resistenza alla trazione. La grafite è un costituente senza resistenza meccanica e la sua presenza corrisponde a dei “vuoti” nella matrice sotto forma di fessure naturali.

Oltre a C e Si, anche altri elementi in lega nella ghisa concorrono a favorire la formazione di cementite o di grafite (fig. 3.14). Questi stessi elementi modificano inoltre le caratteristiche meccaniche, fisiche (ad esempio le temperature di presenza delle fasi liquide ed i coefficienti di ritiro nei passaggi di stato) e tecnologiche dei prodotti (ad esempio la colabilità) così da richiedere un’elevata specializzazione nel trattare i prodotti di fonderia.

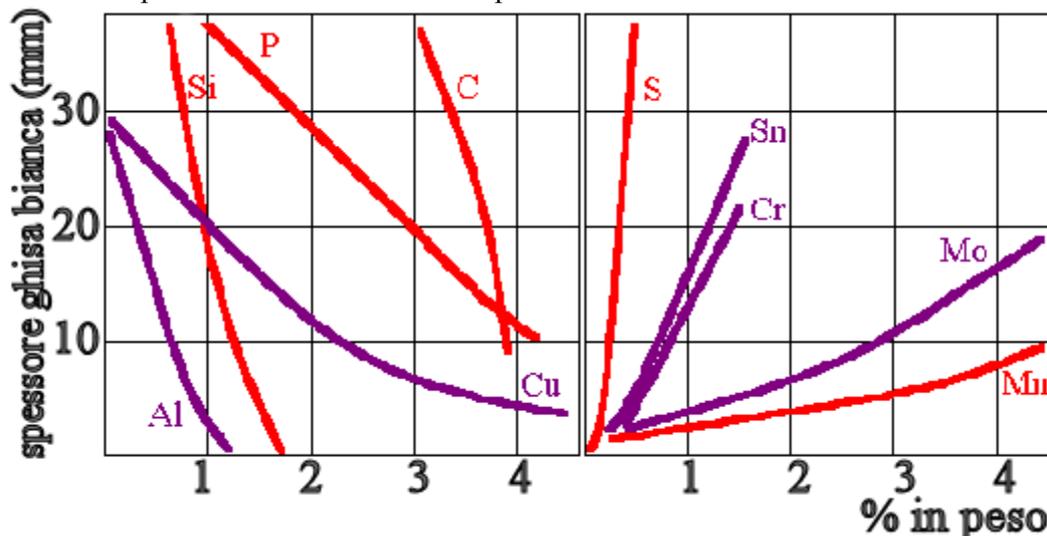


Figura 3.14 – Influenza degli elementi di lega nella formazione della grafite (a sinistra) e della cementite (a destra).

Ghise sferoidali – sono ghise grigie con grafite a forma sferoidale per merito di aggiunte di elementi quali magnesio, cerio, calcio, litio e di un controllo rigoroso sullo zolfo al disotto di 0,03%. La precipitazione della grafite sotto forma di sferoidi rappresenta la condizione di minimo rapporto superficie/volume nonché una morfologia di minimo intaglio alla matrice metallica. Le norme UNI EN 1563 e 1564 prevedono la designazione di tali ghise con la sigla GJS, seguita dal valore minimo del carico unitario di rottura e dall'allungamento a rottura (es.: EN-GJS-700-2). Sono queste le ghise di maggior pregio perché hanno caratteristiche meccaniche minime garantite prossime a quelle degli acciai meno pregiati e mantengono il vantaggio della formabilità per getto.

Oltre allo zolfo, sono particolarmente nocivi alla sferoidizzazione elementi come Sn, Pb, Sb, Bi. Il metallo conserva tutti i vantaggi dovuti alla presenza di grafite, già illustrati nel caso delle ghise grigie, con in più un’elevata duttilità (infatti sono anche chiamate *ductile iron*). Gli elementi di lega che facilitano la sferoidizzazione sono Mg, Ce, Ca, Li, Na, Ba.

La composizione di una ghisa sferoidale è caratterizzata dai tenori dei vari elementi che possono oscillare all’interno dei seguenti intervalli:

$$\begin{array}{lll} C = 3,4-4\% & Si = 2-3\% & Mn = 0,1-0,8\% \\ P < 0,01\% & S < 0,02\% & Mg = 0,02-0,1\% \end{array}$$

Si deve notare che il basso tenore in zolfo è necessario anche per evitare perdite di magnesio, elemento sferoidizzante, dovute alla formazione di MgS.

Ghise malleabili - sono ghise bianche destinate a subire trattamenti termochimici di malleabilizzazione per ottenere caratteristiche meccaniche più vicine a quelle degli acciai, attraverso

processi di decarburazione o di grafitizzazione, che modificano in varia misura la struttura iniziale. Hanno avuto grande diffusione per applicazioni meccaniche, ma sono ora sostituite dalle ghise sferoidali.

Ghise legate - legate con silicio, cromo e nichel per aumentare la resistenza alla corrosione ed alle condizioni di servizio alle alte temperature (dilatazione termica, ossidazione, shock termico ...). Vengono classificate con una lettera (S se sferoidali; L se lamellari) seguita dai simboli chimici degli elementi caratterizzanti e dalla loro percentuale in peso (ad es.: L - Ni Cr 20 2 ; S - Ni Mn 23 4).

TRATTAMENTI FUORI FORNO DELLA GHISA

La ghisa in uscita dall'altoforno, in uno stabilimento siderurgico a ciclo integrale, è destinata alla conversione in acciaio e rimane allo stato liquido. Una piccola parte può venir solidificata in pani e costituisce la ghisa di prima fusione destinata alle fonderie, dove verrà rifusa e opportunamente corretta nella composizione, allo scopo di ottenere il tipo di ghisa richiesto, anche in base a quanto emerge dalla fig. 3.14. Nello stabilimento siderurgico può essere previsto un impianto di solidificazione per granulazione nel quale inviare l'eventuale surplus di ghisa che per motivi contingenti, o in condizioni di emergenza, non può essere inoltrata in acciaieria. La granulazione avviene travasando in una vasca d'acqua ben agitata un flusso controllato di metallo fuso; il rapido raffreddamento provoca la solidificazione in globuli facilmente separabili e trasportabili.

carro siluro

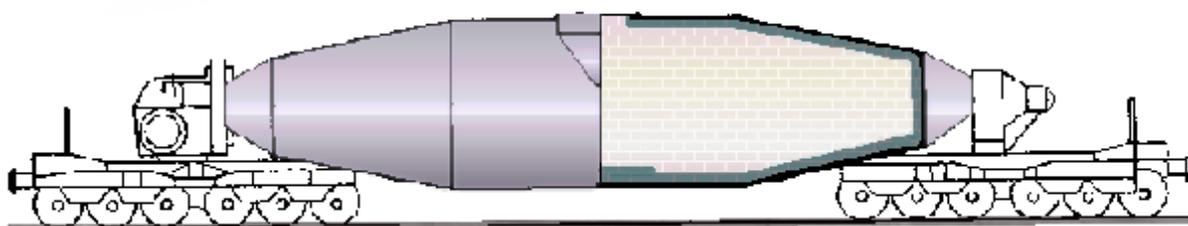


Figura 3.15 – Schema di un carro siluro per il trasporto della ghisa

Il trasferimento della ghisa fusa in acciaieria avviene tramite un particolare contenitore detto carro siluro (*torpedo car*), mostrato in fig. 3.15, costituito da un corpo metallico oblungo con un rivestimento (*lining*) interno di refrattario che è montato su carrelli ferroviari ed è in grado di ruotare lungo l'asse orizzontale per le successive operazioni di travaso. Lo sviluppo in senso orizzontale è dovuto alle pressioni ferrostatiche che si produrrebbero in una normale geometria, ad esempio, sferica. La capacità di un carro siluro può raggiungere varie decine di m³, pari ad alcune centinaia di tonnellate di metallo fuso. Il rivestimento interno di refrattario è sovradimensionato nella zona d'impatto della ghisa, che, cadendo dall'alto del campo di colata, provoca fenomeni di erosione.

La rigidità di funzionamento dell'altoforno, dovuta al gran numero di parametri da controllare ed ottimizzare per garantire una stabilità di marcia, comporta una scarsa possibilità di contenere gli elementi non desiderati, primi fra tutti zolfo e fosforo, ma anche, dal punto di vista dell'acciaiere, il carbonio. Si è già visto che lo zolfo, che entra in altoforno principalmente attraverso il coke, trova le condizioni favorevoli a concentrarsi nella loppa piuttosto che nella ghisa, mentre tutto il fosforo in entrata come anidride fosforica con i minerali viene ridotto e passa in soluzione nel metallo fuso. Allo scopo di diminuire il lavoro in acciaieria, soprattutto per quanto riguarda il controllo di zolfo e fosforo, si tende ad intervenire sulla composizione chimica della ghisa dopo l'uscita dall'altoforno, prima del trasferimento in acciaieria. Tali processi (fig. 3.16) avvengono durante la permanenza nel carro siluro e, in analogia con quanto vedremo per i trattamenti sull'acciaio in uscita dal convertitore o dal forno elettrico ad arco, prendono il nome di processi fuori forno.

Gli equilibri chimico-fisici tra scoria e bagno verranno trattati in modo più approfondito durante la descrizione dei processi di fabbricazione dell'acciaio; qui di seguito verrà data solo una succinta descrizione delle reazioni coinvolte.

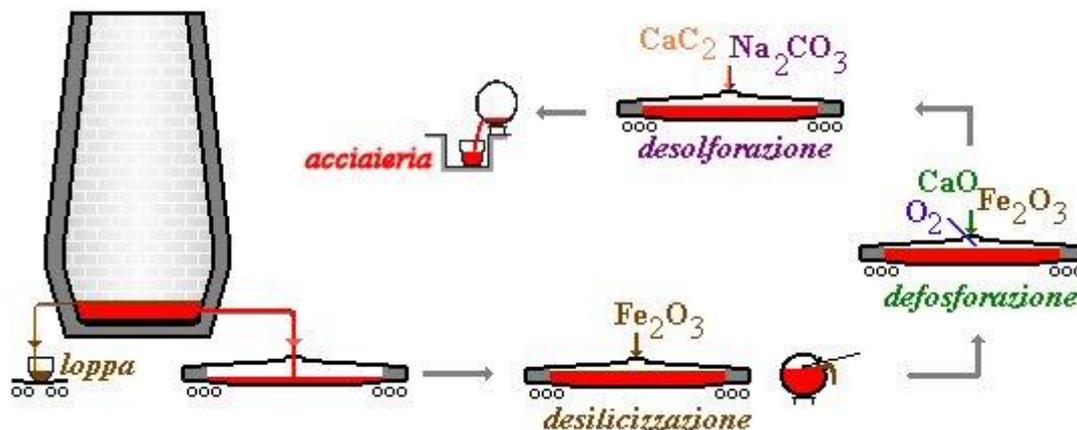


Figura 3.16 - Schema dei trattamenti della ghisa in carro siluro a valle dell'altoforno

La defosforazione della ghisa avviene per ossidazione del fosforo e trasferimento verso una scoria basica mentre la desolforazione avviene per formazione di solfuri e richiede una scoria basica e condizioni riducenti. In entrambe i casi è necessaria la presenza di una scoria che garantisca i processi di scambio di materia con il bagno metallico fuso. La defosforazione viene condotta, quindi, aggiungendo calce e ossido di ferro (ematite o scaglie delle successive lavorazioni) o insufflando ossigeno con una lancia immersa nel bagno: l'ossigeno disponibile reagisce però preferenzialmente con elementi i cui ossidi hanno energie libere di formazione più favorevoli, primo fra tutti il silicio. Prima di defosforare occorre pertanto procedere ad una preventiva desilicizzazione che trasferisce silicio dalla ghisa alla scoria; la scoria che si forma è ricca di silice e quindi decisamente acida e deve essere eliminata e sostituita con una scoria basica.

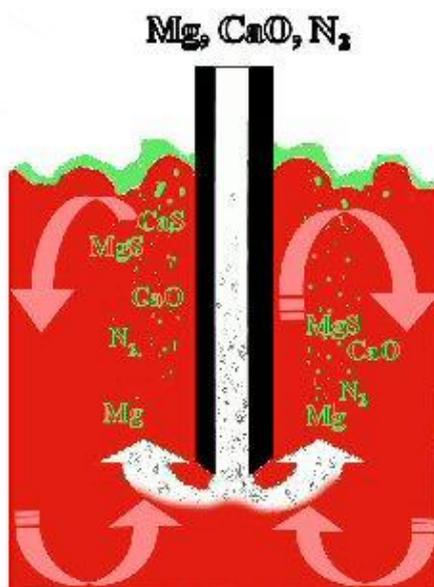
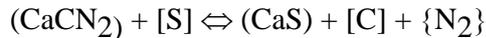
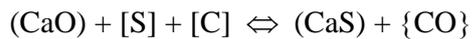


Figura 3.17 – Schema di desolforazione con iniezione di Mg e CaO tramite lancia immersa in flusso di azoto, con formazione di MgS e CaS

Dopo la defosforazione si procede alla desolforazione mantenendo una scoria basica e condizioni riducenti mediante l'aggiunta di reagenti quali Na_2CO_3 , CaO , CaC_2 , CaCN_2 o Mg , che operano secondo le reazioni seguenti:



Nello schema di fig. 3.17 è rappresentata la insufflazione, con una lancia immersa in profondità nella ghisa, di polveri di Mg metallico assieme a CaO in un flusso di azoto. Il magnesio fonde a 650°C e bolle a 1120°C: i vapori reagiscono con lo zolfo presente per formare MgS che va a costituire la scoria basica formata da CaO con una parte di CaS. La reazione avviene, quindi, all'interfaccia bolla/metallo:



Una parte del magnesio va in soluzione nel ferro e, quindi, bisogna considerare anche la reazione:



Nella massa di ghisa fusa s'innescano un moto convettivo indotto dalla risalita dei gas e delle particelle a bassa densità, che coinvolge il metallo adiacente e porta sempre nuovo metallo in contatto con gli agenti desolforanti. Durante il trattamento, oltre al normale raffreddamento dovuto alla permanenza in carro siluro (1,5-2 °C/min), si verifica un'ulteriore perdita di temperatura del metallo dovuta al gas ed agli elementi reagenti, dell'ordine di 1,5 °C/min.

IL FORNO ELETTRICO DI RIDUZIONE

Per operare la riduzione degli ossidi dei metalli e fondere i metalli e le leghe, occorre creare e mantenere un ambiente riducente ad una temperatura adeguata al metallo da trattare, somministrando calore al di sopra di un determinato livello critico di temperatura. Il coke nell'altoforno assolve entrambi i compiti, di riducente e di combustibile; nei forni elettrici di riduzione si impiega l'energia elettrica quale fonte di calore ad alta temperatura, mentre il carbonio funziona solo da riducente.

La sostituzione, anche parziale, di un combustibile quale il coke con energia elettrica, risulta raramente conveniente, salvo congiunture o situazioni locali particolari, nel caso della riduzione del ferro per la produzione di ghisa. Nel caso invece di ossidi più stabili, dovendosi praticare il trattamento riducente a temperature più elevate, l'impiego dei combustibili trova limiti di carattere termico che l'energia elettrica non ha. Quindi il forno elettrico di riduzione, che è raramente impiegato nella fabbricazione della ghisa, trova utilizzazione per la produzione delle ferroleghie a base di manganese, di silicio, di cromo; o è l'unico strumento adatto a tali produzioni. Cosicché i processi elettrometallurgici finiscono con l'avere un loro campo applicativo ben delimitato da vincoli di tipo termodinamico e termotecnico.

Per la produzione del ferromanganese si può far uso ancora dell'altoforno a coke e questo è largamente utilizzato per la fabbricazione di Fe-Mn al 75% del tipo ad alto carbonio. Naturalmente la temperatura di funzionamento richiesta per la riduzione del manganese comporta alti consumi di coke. Per tale applicazione dell'altoforno è molto interessante un arricchimento in ossigeno dell'aria ed il suo preriscaldamento ad elevata temperatura.

I forni elettrici di riduzione sono generalmente forni del tipo ad arco-resistenza. Questi forni si pongono in una posizione intermedia fra i due casi estremi dei forni ad arco diretto e di quelli a resistenza. Nei forni ad arco diretto, quali gli Héroult per la fabbricazione dell'acciaio, la trasformazione dell'energia elettrica in termica è concentrata nell'arco, mentre il calore che si sviluppa nella carica metallica per resistenza è trascurabile (a causa dell'alta conducibilità elettrica della carica). In tal caso l'elettrodo non viene mai a contatto con la carica e la lunghezza dell'arco è funzione principalmente della tensione applicata; si sviluppa quindi un arco voltaico libero, che effettua il riscaldamento e la fusione della carica principalmente per irraggiamento. All'altro estremo si hanno i forni a resistenza, nei quali la potenza è trasformata in calore per resistenza all'interno della carica. I forni ad arco-resistenza funzionano ad elettrodi immersi nella carica.

FONDERIE DI GHISA

La ghisa spillata dall'altoforno, nota come ghisa di prima fusione, se non va in acciaieria, viene fatta solidificare in pani e venduta alle fonderie. L'applicazione primaria della ghisa in fonderia è la colata di getti di dimensioni da pochi kg fino a varie tonnellate e con composizioni nella gamma precedentemente citata. Le fonderie, molto diverse per dimensioni e per specializzazione, devono provvedere alla fusione del metallo, alla sua messa a punto compositiva ed al trasferimento del fuso alla linea di colata mediante siviere. I forni di fusione sono di vario tipo ma rientrano in due categorie: quelli elettrici, sia ad arco sia ad induzione, di cui si parlerà più oltre nel capitolo relativo all'acciaieria elettrica e quelli a carbone che vengono qui descritti (fig. 3.18).

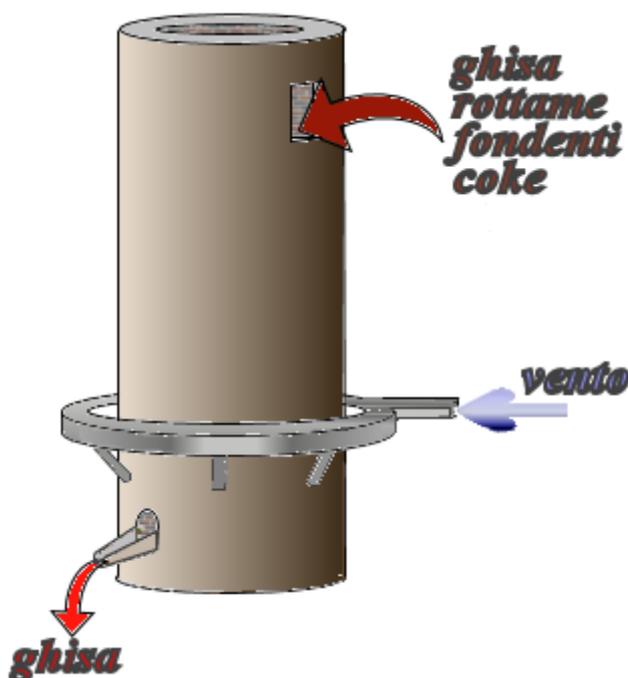


Figura 3.18 – Schema di un cubilotto per la rifusione della ghisa

Il forno a carbone per la rifusione della ghisa prende il nome di cubilotto o forno a manica (*cupola shaft furnace*): è strutturalmente simile ad un altoforno di dimensioni ridotte anche se le sue funzioni sono solo quelle di fusione e di eventuale messa a punto della carica e non di reattore di riduzione. Il cubilotto funziona tipicamente in modo discontinuo, con cicli di riscaldamento del forno, immissione e fusione della carica e spegnimento nell'arco di una giornata. Dalla bocca superiore, a non più di 10 metri dal suolo, s'immette la carica costituita da ghisa in pani, rottami, ferroleghie, fondenti e carbon coke. La carica scende lentamente e viene attraversata in controcorrente dal vento (preriscaldato o meno) soffiato alle tubiere. La ghisa fusa si raccoglie nel crogiuolo (corredato da un eventuale avancrogiuolo di accumulo ed omogeneizzazione del prodotto) alla base del cubilotto, dove viene separata dalla scoria (mediante sifone) e trasferita in siviera per il colaggio. I fumi caldi prodotti nell'interno del cubilotto (CO , CO_2 , N_2 , carbone, polveri metalliche e non) dovranno essere intercettati per la depolverazione, il controllo compositivo ed il recupero del calore sensibile.

E' prevista la formazione di una scoria (IB prossimo ad 1) che può contribuire alla messa a punto compositiva della ghisa, come pure la presenza di trattamenti specifici fuori forno, come quello di desolfurazione a base di carbonato di sodio.

Nei cubilotti di tipo americano è prevista la mancanza dello strato di refrattario interno nella parte alta del forno, così che la carica sta a contatto con le pareti del forno che devono essere opportunamente refrigerate per mezzo di camicie d'acqua. Il vento può essere preriscaldato

fino a 500-600 °C inviando in un bruciatore il gas in uscita dal cubilotto stesso, per ridurre i consumi di combustibile pregiato: si parla allora di cubilotto *a vento caldo*. I fumi in uscita dal cubilotto dovranno essere accuratamente depolverati prima di essere inviati al recupero del calore latente, ed eventualmente della parte di CO e di altri gas aggiunti, e prima di essere scaricati nell'ambiente.

I PROCESSI DI RIDUZIONE DIRETTA

Sono denominati, alquanto impropriamente, processi di riduzione diretta quei processi che portano direttamente dal minerale al prodotto ferroso non carburato, o poco carburato, senza passaggio del metallo allo stato liquido. Il termine "processo di riduzione diretta" utilizzato comunemente, è facilmente confondibile con il termine "reazioni di riduzione diretta" viste nello studio dell'altoforno; confusione pericolosa perché nei processi di riduzione diretta, che avvengono a temperatura relativamente bassa (non superiore a 1000 °C), si privilegiano le reazioni di riduzione indiretta da parte del carbonio, che, in alcune applicazioni, può essere un costituente minoritario o del tutto assente.

Il prodotto è una spugna di ferro (DRI, *Direct Reduced Iron*), intendendosi con questo termine una struttura metallica di porosità elevata, contenente inclusioni e abbondanti fasi non metalliche provenienti dalla ganga e da ossidi non ridotti. Nei processi di riduzione diretta la temperatura di processo è inferiore a quella di liquidus del prodotto e, quindi, non c'è quella possibilità di separazione tra metallo fuso e scoria che avviene nei processi in cui si ottiene la fusione del metallo. La pezzatura della spugna è strettamente dipendente da quella dei materiali trattati. La spugna di ferro è caratterizzata da un'elevata reattività nei confronti dell'ossigeno, con reazioni di tipo piroforico.

Per millenni i processi siderurgici primitivi non sono stati in grado di raggiungere temperature idonee alla fusione del metallo e sono riconducibili ai processi di riduzione diretta; furono abbandonati progressivamente in Europa all'atto dell'utilizzazione sistematica dell'altoforno fin dalla fine del medio evo; ma se allora si cercava di ottenere un prodotto trasformabile direttamente in manufatto, ora l'obiettivo è quello di produrre un "rottame sintetico" con cui alimentare le acciaierie elettriche. La capacità produttiva dei processi di riduzione diretta è in costante aumento, ed ammonta a 63 Mt/y nel 2011. Solo il 30% di spugna di ferro è attualmente destinata al mercato, mentre il 70% viene consumato da acciaierie elettriche situate nei pressi dell'impianto. La quota di mercato è destinata ad aumentare. Il DRI fornisce, rispetto al rottame, una materia prima di maggior purezza e di costo variabile tra $\pm 10\%$ a seconda del costo locale del riducente. I maggiori produttori sono: l'India con circa 27 Mt/y nel 2011, seguita da Iran, Messico, Venezuela, e paesi arabi.

I processi di riduzione diretta possono venire classificati in diversi modi: in base al riducente impiegato (solido o gassoso) anche in base al tipo di apparecchio (forni rotativi orizzontali e forni a tunnel, forni a tino, reattori a letto statico e reattori a letto fluidizzato).

Processi in forno rotativo - I forni rotativi impiegati nei processi di riduzione sono di tipo analogo a quelli di cemeniteria o usati per la cottura del calcare. Un forno industriale può avere un diametro sino a 4-4,5 m, per una lunghezza attorno a 20-25 volte il diametro. Sono disposti con un'inclinazione sull'orizzontale che consenta l'avanzamento del materiale per gravità e vengono tenuti in rotazione lenta (meno di 2 giri/min).

L'ossido da trattare è generalmente in pezzatura fine, proveniente da operazioni di frantumazione e vagliatura dei minerali; si impiegano anche pellets. Il riducente è solido, anch'esso in pezzatura piccola, miscelato al minerale ed al fondente (calcare), quando questo sia previsto come aggiunta. Si impiegano generalmente carboni di scarso pregio ed economici (fine di coke, antraciti, carboni bituminosi, ligniti). Il riducente può agire anche come combustibile, fornendo così il calore necessario al processo; ma si può avere anche una sorgente ausiliaria di calore, impiegandosi a tal scopo combustibili liquidi, gassosi o anche carboni polverizzati. Il trattamento del minerale può essere più o meno spinto, cosicché il forno rotativo è adatto ad una vasta gamma di impieghi, da una limitata preriduzione del minerale destinato ad essere caricato in

forni di riduzione elettrici o in altiforni, per giungere in altri casi ad un trattamento di riduzione spinto.

Processi a letto statico e reattori a forno a tino - I processi di questo tipo sono i più diffusi; impiegano apparecchi di riduzione verticali (forni a tino, reattori a letto statico) di capacità unitaria tra 100 000 e 700 000 tonnellate annue. La carica solida può avere un lento moto discendente, mentre è attraversata dal riducente gassoso. In fig. 3.19 è riportato lo schema di funzionamento del processo, che deve prevedere fasi diverse di trattamento e di recupero del calore dei gas esausti, preriscaldamento del gas naturale, raffreddamento della carica prima dell'estrazione dal forno ...

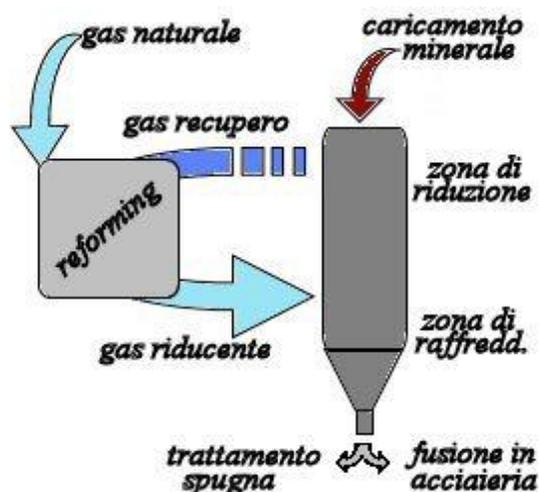
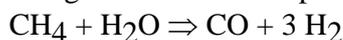
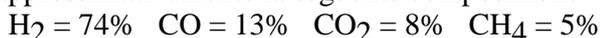


Figura 3.19 – Schema di impianto di riduzione diretta del minerale con gas naturale per la produzione di spugna di ferro da commercializzare o da avviare in acciaieria

Processo HyL - Nel processo HyL (Hojalata y Lamina, Monterrey, Messico), la riduzione è svolta mediante gas ottenuto da reforming di metano con vapore, catalizzato con nichel:



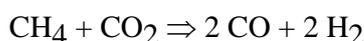
Il gas impiegato ha approssimativamente la seguente composizione:



La riduzione viene condotta fra 870°C e 1040°C, in più stadi entro reattori, che mediante manovra di valvole vengono attraversati da gas fresco o da gas di riciclo sulle seguenti fasi successive: 1. preriscaldamento e preriduzione; 2. riduzione; 3. raffreddamento; 4. scarico del materiale ridotto.

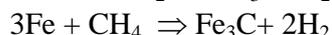
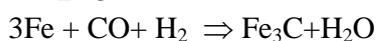
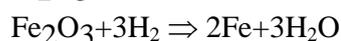
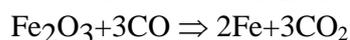
Un impianto industriale di questo tipo comprende: quattro reattori di processo, l'impianto per il reforming del gas naturale, gli apparati per la rigenerazione del gas in uscita dai reattori (deidratazione e riscaldamento), gli impianti a monte per il caricamento del minerale e quelli a valle per il trattamento della spugna prodotta. Tutto il fabbisogno energetico per tale ciclo di lavorazione è coperto dal gas naturale. La tecnologia HyL copre attualmente poco più di 20% della produzione mondiale di preridotto.

Il processo Midrex utilizza come gas riducente una miscela di CO e H₂ prodotti facendo reagire gas naturale con l'anidride carbonica proveniente dal gas di recupero prelevato nella parte alta del forno:



Il gas riducente viene preriscaldato ed iniettato ad una temperatura compresa tra 750 e 900°C, mentre il gas esausto viene prelevato ad una temperatura compresa tra 280 e 400 °C. Il minerale attraversa il forno a tino dall'alto verso il basso. Nella parte alta avvengono le reazioni di riduzione, mentre in basso si opera un raffreddamento del minerale ridotto, che deve essere scaricato

a bassa temperatura. La pressione viene mantenuta a valori di circa 1,5 bar. Le reazioni utili sono quelle di riduzione degli ossidi e di eventuale carburazione del metallo.



Oggi esistono più di 60 impianti riconducibili al processo Midrex che, con una produzione di 500 milioni di tonnellate, coprono circa 76% della produzione mondiale di preridotto ottenuto da gas.

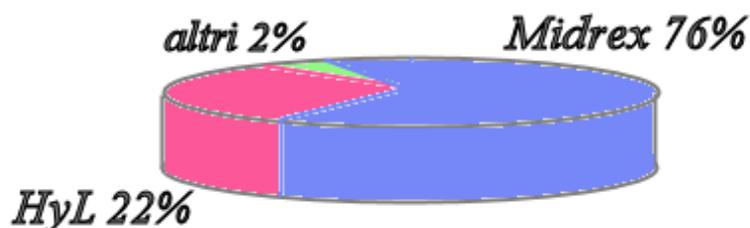


Figura 3.20 – Ripartizione degli impianti di produzione di DRI con gas

Processi a letto fluido - Nei processi a letto fluido i materiali da sottoporre a riduzione sono attraversati da un flusso di gas riducente a velocità adeguata, in modo che la massa di particelle solide fini di cui sono costituiti, sia mantenuta sospesa ed in movimento dal gas, che passa fra l'una e l'altra particella. Pertanto i minerali destinati a questo tipo di trattamento debbono essere in granulometria molto fine (ad esempio 50-1500 μm). In corrispondenza alla granulometria della carica, alla temperatura di processo ed al tipo di gas usato (in particolare alla sua densità), si può stabilire la minima velocità di gas necessaria a mantenere il letto in condizioni di fluidizzazione.

Questi sono processi di moderna concezione ed il loro interesse risiede essenzialmente nella disponibilità odierna di minerali finissimi concentrati, provenienti da operazioni di arricchimento di minerali poveri.

Il riducente impiegato può essere idrogeno o una miscela di idrogeno ed ossido di carbonio. Il gas usualmente è ottenuto in uno dei seguenti modi: a. per reforming di idrocarburi, di gas naturale, di gas provenienti da lavorazioni petrolchimiche; b. gas di cokeria proveniente da distillazione di fossili; c. gas ottenuti quali sottoprodotti da lavorazioni chimiche.

Le caratteristiche dei prodotti di riduzione diretta - I processi di riduzione diretta, a causa della loro principale caratteristica che è quella di svolgersi a temperature inferiori a quella di fusione del prodotto metallico ottenuto, non consentono di realizzare nessuna separazione della ganga né alcun vero processo di affinazione. Le caratteristiche chimiche delle spugne dipendono strettamente dall'analisi delle materie prime impiegate. Per produrre spugne ad alto contenuto in ferro e di elevata purezza, occorre trattare ossidi ricchi e puri ed impiegare riducenti che non determinino inquinamenti del metallo nel corso del trattamento (ad esempio combustibili a basso tenore di zolfo).

La pezzatura e granulometria delle spugne dipendono anch'esse strettamente da quelle dei materiali trattati. La densità apparente della spugna di ferro è dell'ordine di 3,5 g/cm^3 , contro 7,8 g/cm^3 del ferro metallico, con una superficie da 3000 a 5000 volte maggiore di quella di una pari massa di ferro metallico compatto. Una particolare caratteristica da tener presente nel manipolare ed immagazzinare le spugne di ferro è la loro alta reattività ai processi ossidativi, che può assumere carattere di piroforia, e che per i prodotti ottenuti da processi svolgentisi a basse temperature (<600°C) è particolarmente spiccata anche a temperatura ambiente. La combustione della spugna di ferro è dovuta all'esotermicità delle reazioni ossidative del ferro metallico, av-

viene senza produzione di fiamma e può raggiungere la temperatura di fusione del ferro; il contatto con l'acqua può accelerare il processo e renderlo più pericoloso rendendo disponibile idrogeno prodotto dalla decomposizione della molecola d'acqua. Si può prevedere, prima di una spedizione via mare, un "invecchiamento", che produce un sottile strato di ossido ed il bricchettaggio della spugna per compressione meccanica, cosicché il prodotto, che prende il nome di HBI (*Hot Briquetted Iron*), può essere inviato alle acciaierie utilizzatrici in forma di bricchette ad alto peso specifico (Tab.3.4), di bassa porosità e di elevate caratteristiche meccaniche.

	Densità apparente (g/cm ³)	Densità in mucchio (g/cm ³)
DRI	3,4 – 3,6	1,6 – 1,9
HBI	5,0 – 5,5	3,4 – 3,8

Una delle più importanti caratteristiche di questi prodotti è il loro grado di metallizzazione: per grado di metallizzazione si intende il rapporto fra ferro metallico e ferro totale. La differenza fra i due (ferro totale meno ferro metallico) è ferro non ridotto nel corso del processo e rimasto allo stato di ossido. Ad esso è quindi legato un tenore di ossigeno residuo presente nella spugna. Nei processi di riduzione diretta si possono ottenere gradi di metallizzazione variabili dall'uno all'altro processo, ed anche, per il medesimo processo, variare il grado di metallizzazione variando le condizioni di processo. Il grado di metallizzazione della spugna di ferro è compreso tra 83 e 92 %, ma può andare da 50-55% sino a valori massimi di 96-97%.

Utilizzazioni dei prodotti di riduzione diretta - I prodotti provenienti da questi processi di riduzione, oltre che in metallurgia delle polveri, possono trovare due principali tipi di impiego in siderurgia:

- a. quale carica ferrosa preridotta, a parziale sostituzione di minerali, negli altiforni o nei forni elettrici di riduzione per la produzione di ghisa;
- b. nei forni di acciaieria, a sostituzione parziale o totale del rottame.

Nel primo caso è accettabile un contenuto di ferro ad un grado di metallizzazione relativamente basso. I principali risultati che ci si può attendere dall'impiego dei preridotti negli altiforni sono aumenti di produttività ed economie nel consumo di coke.

L'impiego dei preridotti per la produzione di acciaio è stato sperimentato principalmente nel forno elettrico ad arco. In questo impiego il preridotto si pone in competizione con i rottami di ferro la valutazione dei risultati delle prove è generalmente svolta prendendo come riferimento la normale carica basata sul rottame. Per il suo impiego in acciaieria viene richiesto al preridotto una maggiore purezza, un alto tenore in ferro, un alto grado di metallizzazione. L'ossigeno residuo difatti richiede di essere eliminato nel corso del processo di fabbricazione dell'acciaio, principalmente come ossido di carbonio. Se il tenore di ossigeno in carica è elevato, occorre aumentare la carica di carbone o di ghisa e si può verificare un aumento nei tempi di affinazione e nel consumo di energia, a causa del lavoro di riduzione richiesto nel trattamento di preridotti contenenti un residuo di ossigeno elevato.

Fabbricazione di carburo di ferro - Un processo innovativo, ancora allo stato sperimentale, che utilizza le tecniche ora viste di riduzione diretta, è quello della produzione di carburo di ferro a partire da ematite a bassa temperatura. La reazione che riassume il processo è:



La reazione, che prevede un'interazione tra polverino di ematite in un flusso di idrogeno e metano, si svolge in due stadi: quello della riduzione dell'ematite a ferro metallico e quello della cementazione del ferro metallico appena formato da parte del metano. Le temperature previste sono comprese nell'intervallo 500 – 1000 °C. Il carburo di ferro ha il vantaggio, rispetto alla spugna di ferro, di non essere piroforico. Se usato come materiale di carica nei forni elettrici ad arco, il carburo di ferro, decomponendosi, fornisce carbonio e contribuisce alla diminuzione dei consumi di energia elettrica.

Capitolo 4 GLI ACCIAI

Il ferro puro è difficile da ottenere e trova solo rari impieghi perché ha una resistenza a trazione abbastanza bassa ed una corrispondente durezza Brinell ($HB \cong 60$). Grandissima importanza applicativa hanno invece le leghe ferrose contenenti carbonio, per le elevate caratteristiche meccaniche unite alla possibilità tecnologica di impartire loro la forma voluta con molteplici lavorazioni e caratteristiche meccaniche adeguate ricorrendo ai trattamenti termici. Secondo la norma UNI EN 10 020, si chiama acciaio un materiale in cui il ferro è l'elemento predominante e in cui il tenore di carbonio è di regola minore del 2% e che contiene altri elementi. Il valore di 2% è il tenore limite che separa l'acciaio dalla ghisa. Di fatto il tenore di carbonio è per lo più al di sotto di 1%.

Dal punto di vista tecnologico si possono definire acciai le leghe ferro-carbonio che supportino lavorazioni plastiche sia a freddo che a caldo; gli acciai inoltre presentano in genere duttilità e tenacità, ossia hanno capacità di assorbire lavoro di deformazione e di giungere a rottura, sia sotto sollecitazioni statiche che dinamiche. La definizione di acciaio come lega Fe-C non è rigorosamente vera, perché ad esempio, parlando di acciai da profondo stampaggio e di acciai inossidabili vedremo che il carbonio può essere considerato un elemento non desiderabile, una vera e propria impurezza da ridurre al tenore minimo economicamente possibile.

Oltre al carbonio gli acciai contengono sempre anche altri elementi chimici, desiderati, tollerati o indesiderati.

a. Elementi di lega. Questi sono numerosi e la loro presenza in determinate percentuali caratterizza la vasta gamma degli acciai legati e speciali. Sono invece tollerati quegli elementi che in determinate percentuali non conferiscono proprietà negative e la cui eliminazione sarebbe solo un aggravio al costo di produzione.

b. Impurezze, provenienti dalle materie prime impiegate, non del tutto eliminabili mediante i procedimenti di affinazione. Le impurezze determinano conseguenze negative ai fini applicativi del prodotto o sono cause di difetti e scarti nei cicli delle lavorazioni a valle dell'acciaieria. Principali fra le impurezze sono lo zolfo ed il fosforo: per determinate applicazioni possono venire considerate impurezze indesiderate altri elementi, fra cui taluni metalli di lega, quali il cromo, il nichel, il rame, lo stagno e l'arsenico anche se presenti in piccole percentuali. In genere si prescrive un tenore massimo ammissibile per ogni specifica impurezza compatibilmente con il tipo di applicazione finale dell'acciaio. L'abbattimento delle impurezze al di sotto del limite tollerato costituisce un aggravio nel costo del prodotto finale.

c. Disossidanti e correttivi, indispensabili da un punto di vista metallurgico per l'ottenimento di determinate strutture di solidificazione (vedi acciai calmati), per il controllo di particolari caratteristiche strutturali (ad esempio l'alluminio quale affinatore del grano austenitico) e per l'ottenimento di determinati tipi e distribuzioni di inclusioni.

d. Gas, quali l'ossigeno, l'idrogeno e l'azoto. Il controllo dell'ossigeno residuo viene effettuato attraverso la condotta di tutta l'operazione di disossidazione finale. L'idrogeno, che può produrre in determinati casi gravi conseguenze negative sulla difettosità interna dei lingotti e degli sbozzati d'acciaio (cricche da idrogeno, fiocchi), non può venire controllato per via chimica ma solo per via fisica (v. trattamento sotto vuoto dell'acciaio liquido e trattamenti termici antifiocco, cui possono essere sottoposti i lingotti e i semiprodoti). L'azoto è presente sempre in una certa misura nell'acciaio; il suo livello dipende principalmente dal processo di fabbricazione adottato ed è massimo per i processi di conversione ad aria. I suoi effetti possono essere controllati per via chimica, mediante aggiunta di elementi formatori di nitruri, quali l'alluminio ed il vanadio.

Gli elementi di lega in queste applicazioni sono: nichel, cromo, molibdeno, vanadio, titanio, cobalto, tungsteno, niobio, boro, ecc. Anche disossidanti e correttivi, quali il silicio, l'alluminio ed il manganese, in tenori generalmente più elevati di quelli previsti per i soli scopi di disossidazione o correzione, vanno considerati elementi di lega. Impurezze, quali lo zolfo ed il fosforo, in certi casi hanno funzione di elementi di lega e la loro percentuale nell'acciaio deve

assumere un preciso valore: questo è il caso degli acciai allo zolfo od al piombo-zolfo, di facile lavorabilità alle macchine utensili con asportazione di truciolo (acciai automatici), o il caso del fosforo, che può essere intenzionalmente aggiunto all'acciaio destinato a carpenterie, per incrementarne la resistenza alla corrosione da parte degli agenti atmosferici.

La caratterizzazione di un tipo di acciaio è quindi in primo luogo determinata dalla sua composizione chimica. L'obiettivo principale nella produzione dell'acciaio liquido è quello di produrre la lega nella composizione chimica prescritta (definita da un valore nominale e da un

Tabella 4.1 - Tenore minimo di alcuni elementi per considerare legato un acciaio (% in peso) UNI EN10020

Alluminio	Al	0,30
Bismuto	Bi	0,10
Boro	B	0,0008
Cromo	Cr	0,30
Cobalto	Co	0,30
Rame	Cu	0,40
Lantanidi	La,Ce,	0,10
Manganese	Mn	1,65
Molibdeno	Mo	0,08
Nichel	Ni	0,30
Niobio	Nb	0,06
Piombo	Pb	0,40
Selenio	Se	0,10
Silicio	Si	0,60
Tellurio	Te	0,10
Titanio	Ti	0,05
Tungsteno	W	0,30
Vanadio	V	0,10
Zirconio	Zr	0,05

intervallo compositivo più o meno ampio nel quale ogni elemento può variare). Il controllo delle operazioni di produzione deve inoltre assicurare una temperatura finale dell'acciaio liquido mantenuta entro determinati limiti, affinché le operazioni di colaggio e la successiva solidificazione si svolgano correttamente, senza incorrere in difetti superficiali o interni né in strutture di solidificazione anomale ed indesiderate. La temperatura di colata deve essere adeguata al tipo di acciaio che si cola ed alla sua analisi chimica, alle modalità di colaggio (dimensioni dei lingotti, velocità di colata, colaggio diretto o in sorgente, impiego di colata continua, eventuali trattamenti di degassaggio, e così via).

Gli acciai possono essere classificati in base alla composizione o in classi qualitative.

Definizione di acciaio: Materiale il cui tenore in massa di ferro è maggiore di quello di ciascuno degli altri

elementi ed il cui tenore di carbonio è generalmente minore del 2%, e contenente altri elementi. Tale limite separa l'acciaio dalla ghisa.

Gli acciai si possono classificare

- sia secondo la *composizione chimica*,
- sia in base alle *principali classi di qualità*.

Secondo la classificazione relativa alla *composizione chimica* si definiscono le seguenti tre classi:

1. non legati
2. inossidabili
3. legati

Gli acciai non legati sono caratterizzati dalla presenza di elementi in percentuale di massa minore dei limiti indicati.

Gli acciai inossidabili sono caratterizzati dalla presenza almeno 10,5 % di Cromo ed al massimo 1,2 % di Carbonio.

Gli acciai legati sono tutti quelli che non rispondono alla definizione di acciai inossidabili e per i quali almeno un elemento è presente in percentuale di massa maggiore dei limiti sopra indicati.

Secondo la classificazione in base alle *principali classi di qualità* si definiscono le seguenti cinque classi:

1. non legati di qualità
2. non legati speciali
3. inossidabili
4. legati di qualità
5. legati speciali

Gli acciai non legati di qualità sono quelli per i quali sussistono prescrizioni riguardanti caratteristiche specifiche, quali ad esempio la tenacità, la grossezza del grano e/o la formabilità.

Gli acciai non legati speciali hanno, rispetto a quelli non legati di qualità, una maggiore purezza (cioè meno inclusioni non metalliche). In genere sono destinati ad un trattamento di bonifica o di tempra superficiale.

La regolazione precisa della composizione chimica e le condizioni particolari di elaborazione e controllo della produzione li destinano ad esigenze severe, per i valori elevati del carico unitario di snervamento o della temprabilità, talora associati a formatura a freddo, o alla saldabilità o alla tenacità.

Ne fanno parte:

- acciai che presentano un valore minimo di resilienza allo stato bonificato;
- acciai che presentano un valore stabilito di profondità di penetrazione di tempra o di durezza superficiale dopo trattamento termico;
- acciai con tenore massimo di S e P $\leq 0,20\%$ (es., vergella per molle, per elettrodi, per fili d'armatura per pneumatici);
- acciai caratterizzati da valori minimi di resilienza $KCV \geq 27J$ a $-50\text{ }^\circ\text{C}$;
- acciai per reattori nucleari con $Cu \leq 0,10\%$, $Co \leq 0,05\%$, $V \leq 0,05\%$;
- acciai indurenti per precipitazione con $C \geq 0,25\%$ e microstruttura ferritico-perlitica e assenza di elementi micro leganti o loro presenza al disotto dei limiti per a. non legati;
- acciai con conduttività elettrica maggiore di 9 S m/mm^2 .

Gli acciai inossidabili sono suddivisi sia in base al tenore di nichel (minore di 2,5% o maggiore/uguale a 2,5%), sia per la resistenza alla corrosione, all'ossidazione a caldo o allo scorrimento.

Gli acciai legati di qualità hanno prescrizioni riguardanti caratteristiche specifiche, quali ad esempio la tenacità, la grossezza del grano e/o la formabilità. Generalmente non sono destinati ad un trattamento termico di bonifica o di tempra superficiale. Gli acciai legati saldabili a grano fine per impieghi strutturali possono richiedere limiti massimi sul carico unitario di snervamento $R_s < 380\text{ N/mm}^2$, o tenori massimi di alcuni elementi di lega (quali $Cr < 0,5\%$, $Cu < 0,5\%$, $Mn < 1,8\%$, $Mo < 0,1\%$, $Nb < 0,08\%$, $Ni < 0,5\%$, $Ti < 0,12\%$, $V < 0,12\%$, $Zr < 0,12\%$) o limiti minimi di resilienza $KCV \geq 27J$ a $-50\text{ }^\circ\text{C}$). Possono essere destinati ad applicazioni particolari tipo rotaie, palancole, armature di miniere. Gli acciai legati di qualità possono essere destinati ad operazioni severe di formatura a freddo o per utilizzazioni, nelle quali il rame è il solo elemento di lega prescritto o, come nel caso di nastri magnetici, nei quali il silicio e l'alluminio sono i principali elementi di lega (per esigenze di polarizzazione, permeabilità ed induzione magnetica).

PRINCIPI DEI PROCESSI DI FABBRICAZIONE DELL'ACCIAIO

I procedimenti di fabbricazione dell'acciaio (*steelmaking*) sono tutti essenzialmente discontinui, trattano quantità più o meno grandi, ma sempre limitate in ciascun ciclo, in ciò differenziandosi dal processo dell'altoforno. Nella fabbricazione dell'acciaio si possono in tutti i casi distinguere due serie di operazioni:

1. La fabbricazione dell'acciaio liquido, per trattamenti termochimici applicati ad una carica metallica, che può essere interamente solida, interamente liquida, o in parte solida e in parte liquida. Questa fase di lavorazione si svolge nei convertitori o nei forni di acciaieria, secondo i diversi procedimenti. Alla fine di tali operazioni la quantità di acciaio e la scoria contenuta nell'apparato di elaborazione viene colata tutta in una volta in una siviera per le successive operazioni. Dopo un'eventuale rapida riparazione di quelle parti del rivestimento refrattario che lo richiedono si iniziano le operazioni per la fabbricazione della colata successiva.

2. Il colaggio dell'acciaio liquido. Attualmente si sono completamente affermati i procedimenti di colata continua che consentono il diretto ottenimento di semiprodotto da destinare ai treni di laminazione, in sostituzione al colaggio tradizionale dei lingotti. Durante e dopo le operazioni di colaggio si svolgono i processi di solidificazione dello acciaio. I processi di colata continua restituiscono in parte continuità all'intero processo, potendosi assommare due o più colate in un unico semiprodotto. Una parte dell'acciaio liquido, quantitativamente modesta, può essere destinata alla fabbricazione dei getti in acciaio. Le fonderie di acciaio lavorano in genere sulla rifusione del metallo e non a valle di un ciclo produttivo integrale.

Il raggiungimento delle condizioni finali prefissate di composizione chimica e temperatura del metallo viene assicurato attraverso la sequenza di tutte le operazioni di condotta del processo (affinazione) e con le aggiunte di elementi di lega, correttivi e disossidanti. Tali aggiunte vengono fatte generalmente al termine delle operazioni di affinazione vera e propria, sia nei forni e nei convertitori, sia nella siviera all'atto della colata, talvolta anche nell'ultima fase del colaggio in lingottiera o alla colata continua.

Le materie prime - Le materie prime necessarie per la fabbricazione dell'acciaio possono venire classificate in tre gruppi:

- a. materiali ferrosi di carica: ghisa, rottami di ferro e acciaio.
- b. correttivi e portatori di elementi di lega: ferro-leghe, metalli e leghe, ricarburanti;
- c. ossidanti e formatori di scorie: ossidi di ferro, calce, calcare, spatofluore, bauxite, dolomite.

I diversi tipi di materiali debbono rispondere a determinati requisiti, sia di carattere chimico sia di carattere fisico, in termini di caratteristiche medie e variabilità. I requisiti e le specifiche variano in funzione del tipo di processo di acciaieria, cui i materiali sono destinati.

Materiali ferrosi di carica - La ghisa può essere impiegata in acciaieria sia allo stato liquido che allo stato solido. Nei processi di conversione la materia prima fondamentale è la ghisa liquida, che giunge dagli altiforni con i carri siluro. Il parametro fisico più importante della ghisa liquida è la sua temperatura; essa oscilla grosso modo nell'intervallo 1300-1450°C.

L'altra materia prima fondamentale per la fabbricazione dell'acciaio è il rottame di ferro; che proviene da demolizioni o da cadute di lavorazioni siderurgiche e meccaniche. Le caratteristiche del rottame vanno esaminate dal punto di vista della forma e delle dimensioni. Queste influiscono sulla voluminosità della carica, sui tempi necessari a caricare i forni, sulla rapidità con la quale si realizza la fusione a parità degli altri fattori, sulla produttività dei forni, sui processi di ossidazione che si verificano nel corso della fusione. In base alle caratteristiche fisiche di partenza, per il rottame sono previste operazioni di frantumazione, cesoiatura, macinazione... Sono importanti anche le caratteristiche di composizione chimica del rottame, dato che esse possono influire sul procedimento di affinazione da seguire, sulla composizione ottenibile per l'acciaio da fabbricare, sull'inquinamento in impurezze indesiderate della carica.

Elementi di lega e ferroleghie- Per la disossidazione dell'acciaio, la correzione ed il raggiungimento dell'analisi prescritta, si impiegano in acciaieria leghe e metalli commerciali di composizione svariata. Si indicano in genere con il nome di ferroleghie, delle leghe a base di manganese, di silicio, di silicio e manganese, di cromo, di silicio e cromo, contenenti sempre una parte di ferro, anche se talvolta in percentuale molto ridotta.

Le leghe a base di manganese si differenziano fra di loro principalmente per il loro contenuto di carbonio ed hanno un contenuto di manganese dell'ordine di 60-90%.

Le leghe di silicio sono di vario tipo ed il loro tenore in silicio può andare dal 10-12% delle ghise speculari sino al 90-95% dei tipi di Fe-Si ad alto tenore. Per scopi generali di disossidazione e correzione sono molto impiegate, in acciaieria, le leghe ternarie Fe-Si-Mn.

Il cromo viene in genere aggiunto come Fe-Cr o Fe-Si-Cr. Le ferroleghie a base di cromo sono utilizzate per lo più per la fabbricazione di acciai inossidabili e, come si vedrà più avanti, è importante il controllo del loro contenuto di carbonio così da rendere meno onerosa la fabbrica-

zione degli acciai stessi; a parità di tenore di cromo, il costo di una ferrolega a basso tenore di carbonio (0,10%) può essere il doppio di una ferrolega ad alto carbonio. A causa delle caratteristiche peculiari degli acciai inossidabili, la loro fabbricazione è descritta nel capitolo 8. Gli acciai cui si fa riferimento qui di seguito sono preferenzialmente acciai non legati o basso-legati.

L'alluminio impiegato in acciaieria è generalmente metallo di prima fusione, ad alto titolo (>99%) e di elevata purezza. Per particolari scopi di disossidazione e correzione esiste tutta una gamma di leghe binarie e ternarie, di svariata composizione: a base di silicio, calcio, alluminio, manganese, fosforo, magnesio, zirconio, cerio e terre rare.

Ossidanti, scorificanti e fondenti- Per l'affinazione ossidante dell'acciaio, oltre gli agenti gassosi (aria ed ossigeno puro), si possono utilizzare ossidanti solidi, che vengono aggiunti per innalzare il contenuto in ossido di ferro delle scorie: scaglie di laminazione e minerali di ferro.

Il principale formatore di scorie nel caso dei processi basici è la calce; talvolta si impiega anche calcare, che si decompone nell'interno del forno. Le scorie di acciaieria hanno indici di basicità tipicamente superiori a 2.

Nella formazione di scorie di acciaieria si impiegano fluidificanti, per conferire a scorie viscosi, ricche in calce e specialmente se a basso contenuto in ossidi di ferro, il desiderato grado di fluidità; senza di che i processi di scambio metallo-scoria, indispensabili per un veloce decorso dell'affinazione, non avverrebbero in modo soddisfacente. Come fluidificanti s'impiega principalmente lo spatofluore, raramente la bauxite. In figura 4.1 sono riportati schematicamente sia il campo delle più basse temperature alle quali è liquida una scoria a tre componenti CaO SiO_2 Al_2O_3 (campo di $T < 1500^\circ\text{C}$ e $T < 1300^\circ\text{C}$), che l'effetto dell'aggiunta di CaF_2 sulla viscosità di una scoria costituita da CaO e SiO_2 . Le aggiunte di allumina ad una scoria a due componenti $\text{CaO} + \text{SiO}_2$, individua delle zone con temperature di fusione inferiori a 1300°C , molto inferiori a quelle di normale elaborazione dell'acciaio fuso.

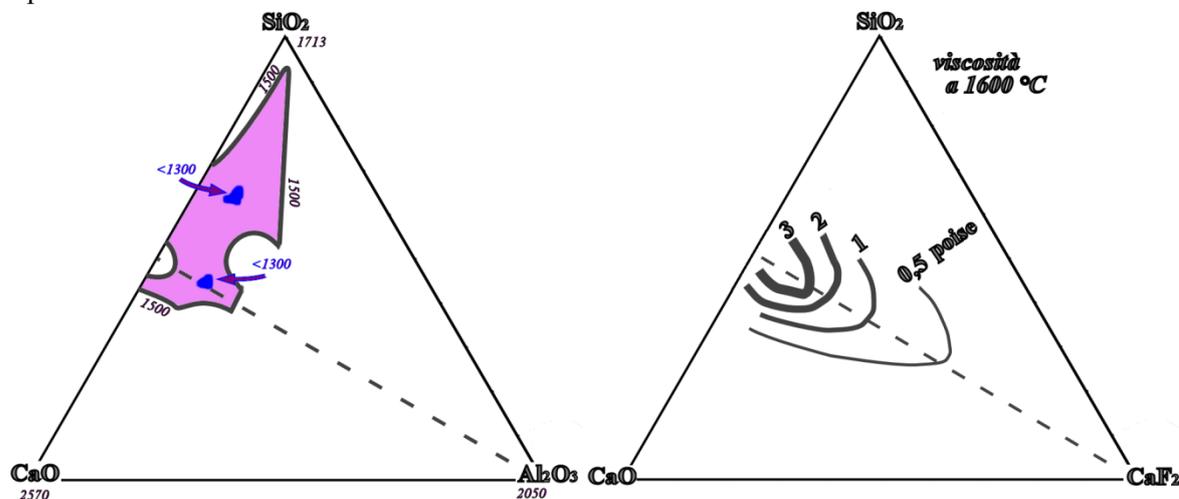


Figura 4.1 Campo delle più basse temperature di fusione di scorie CaO SiO_2 Al_2O_3 ; variazione della viscosità a 1600°C di scorie CaO SiO_2 fluidificate con CaF_2

Il fluoruro di calcio e quello di magnesio hanno una forte azione fluidificante per scorie con indice di basicità intorno al valore unitario; è opportuno ricordare che, al diminuire della temperatura, la viscosità delle scorie aumenta molto rapidamente, come riportato in fig. 4.2. Le scorie acide per presenza di silice raggiungono viscosità di centinaia di poise.

Per la formazione di scorie ridotte, a basso contenuto in ossidi di ferro, nel forno elettrico ad arco per la fabbricazione di acciai speciali e legati vengono aggiunte sostanze riducenti, macinate in polvere fine quali: coke, ferro-silicio, siliciuro di calcio, talvolta anche alluminio in polvere o in grani. Calce in polvere o miscele di calce e riducenti, anch'essi in polvere, vengono impiegati nel forno elettrico o nella siviera, quando si fa ricorso alle tecniche d'insufflaggio con veicolo di gas inerte, per lo più per scopi di desolfurazione veloce e di controllo ottimale delle inclusioni di ossidi.

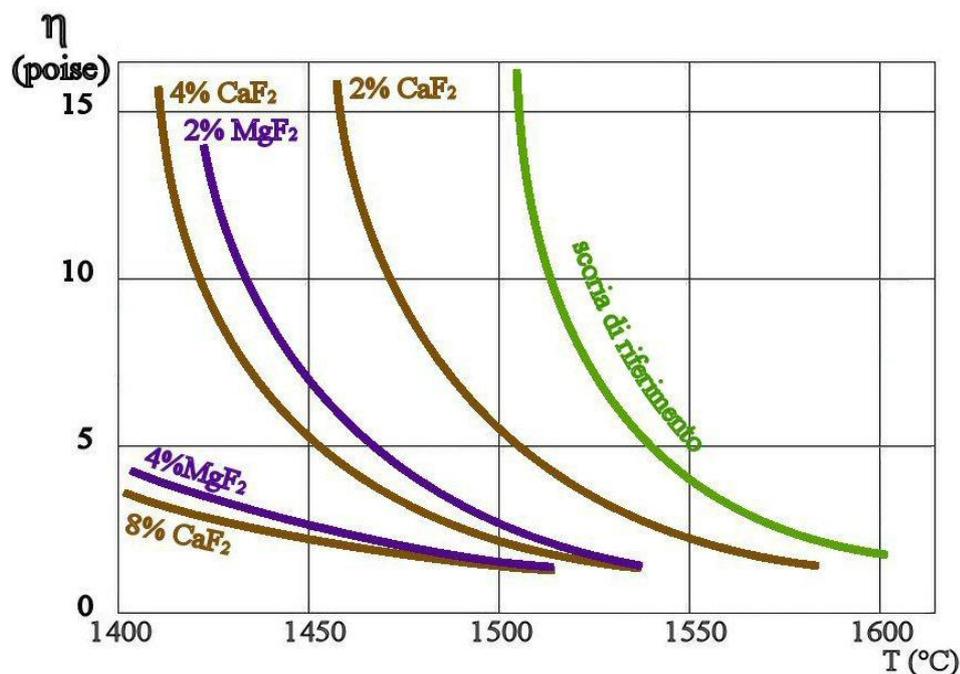


Figura 4.2 Viscosità di una scoria di acciaieria fluidificata con CaF_2 o MgF_2

Altro parametro fisico importante per lo studio delle scorie e del loro comportamento in servizio è la tensione superficiale γ (Nm^{-1}). In tabella 4.2 sono riportati alcuni valori di γ di ossidi formatori di scorie di interesse siderurgico.

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	Cr ₂ O ₃
625	260	655	645	300	290	800

Quando è necessario avere una scoria schiumosa, come avviene nelle acciaierie elettriche per schermare la parete del refrattario da un eccessivo irraggiamento, si deve aumentare la viscosità, diminuire la tensione superficiale e fornire centri di nucleazione, come polveri fini di carbone. Le schiume sono prodotte dallo sviluppo di gas, come CO, dall'interno della scoria.

L'AFFINAZIONE OSSIDANTE

I processi di fabbricazione dell'acciaio prevedono quasi sempre una fase di affinazione ossidante consistente in un'ossidazione selettiva di elementi da eliminare dal metallo, i cui ossidi sono praticamente insolubili in esso. Questa fase dell'affinazione prende il nome di "conversione". Durante l'affinazione ossidante la temperatura di fusione del metallo si innalza principalmente per effetto dell'eliminazione del carbonio: occorre quindi che contemporaneamente si verifichi un adeguato e regolare innalzamento della temperatura del sistema metallo-scoria, affinché il metallo sia mantenuto sufficientemente al di sopra della temperatura di fusione e si raggiunga alla fine del processo la temperatura voluta. Il calore necessario alla fusione della carica fredda, può provenire in tutto da reazioni esotermiche di ossidazione (questo è il caso di processi di conversione), oppure deve essere somministrato in parte dall'esterno (questo è il caso del forno elettrico). Prima, dopo, o contemporaneamente al carbonio si ossidano, almeno in parte, altri elementi in soluzione nel metallo: silicio, manganese e fosforo. Anche una parte di ferro si ossida e scorifica. Si determina così un certo "calo" ponderale del metallo, cui corrisponde una "resa" di processo. Nel corso dell'affinazione il potere ossidante delle scorie (contenuto ed attivi-

tà dell'ossido di ferro nelle scorie) ed il tenore di ossigeno nel metallo subiscono delle variazioni (di massima in aumento), correlate con l'abbassamento del carbonio.

Le reazioni di ossidazione si svolgono secondo una sequenza quantitativa ed anche temporale determinata dall'affinità per l'ossigeno dei diversi elementi, ossia dall'energia libera di formazione dei rispettivi ossidi: ossidazione del silicio, del carbonio e del manganese, del fosforo. Elementi, quali ad esempio il rame ed il nichel, i cui ossidi vengono ridotti dal ferro, non possono venire ossidati durante l'affinazione, e quindi non possono venire neppure parzialmente eliminati se presenti nel metallo. In figura 4.3 sono riportate le curve caratteristiche del diagramma di Ellingham limitate alle reazioni di formazione degli ossidi più coinvolti nel processo di conversione.

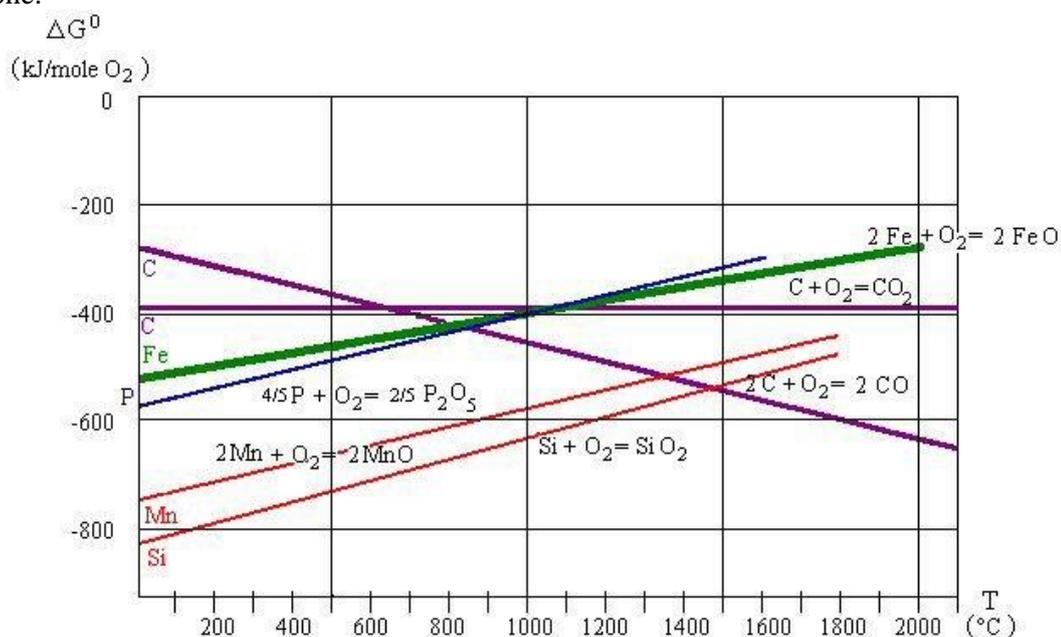
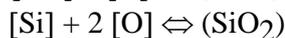
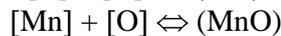
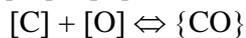
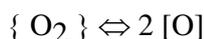
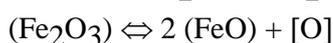
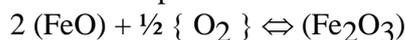


Figura 4.3 – Energia libera di formazione dei principali ossidi coinvolti nella conversione

I processi ossidativi e le reazioni relative possono venir così simboleggiati:



Le prime tre equazioni rappresentano rispettivamente: la prima un possibile meccanismo di ossidazione delle scorie da parte di una fase gassosa, la seconda il trasferimento dell'ossigeno da fase scoria a fase metallo e la terza il trasferimento diretto dell'ossigeno molecolare ad ossigeno in soluzione nel bagno metallico. La quarta equazione rappresenta l'ossidazione di ferro metallico ed il suo passaggio in fase scoria. Si è verificato sperimentalmente (fig. 2.4) che gli ossidi di ferro in equilibrio con ferro metallico saturo in ossigeno sono più ricchi in ossigeno della formula della wüstite e possono essere rappresentati da una formula del tipo FeO_x nella quale $x = 1,03$. Per semplicità verrà, però, in seguito adottata la notazione FeO . Le successive equazioni rappresentano l'ossidazione di carbonio, manganese, silicio e fosforo, ed il passaggio in fase scoria dei rispettivi ossidi (eccettuato CO che si libera come fase gassosa).

La somministrazione dell'ossigeno- La cinetica dell'affinazione ossidante dipende in notevole misura dalle modalità di somministrazione dell'ossigeno e tali modalità costituiscono uno dei principali parametri caratterizzanti i diversi processi di acciaieria. Le tecniche presentano differenze talvolta importanti, in altri casi lievi e sfumate, ma in ogni caso possono essere riportate all'una o all'altra delle seguenti due tecniche fondamentali:

- a. ossidazione tramite una fase scoria;
- b. ossidazione per contatto diretto fase ossidante gassosa-fase metallo per soffiaggio dall'alto (*top blowing*) o per gorgogliamento dal basso (*bottom blowing*).

In entrambi i casi, la somministrazione dell'ossigeno alla fase metallica coinvolge diversi passaggi. Nel caso a. occorre considerare ad esempio il trasporto da fase gassosa a fase scoria, attraverso un'interfaccia gas-scoria, successivamente il trasporto all'interno della fase scoria, quello attraverso un'interfaccia scoria-metallo sino alla fase metallica, infine la diffusione dell'ossigeno in fase metallica omogenea.

Non sempre un processo si svolge secondo l'una o l'altra delle due tecniche fondamentali a. e b. prima definite, con esclusione completa dell'altra, ma spesso partecipa di entrambe, con variabile predominio di una delle due.

Si definiscono processi di acciaieria su suola quei procedimenti nei quali l'acciaio è contenuto in un crogiuolo di superficie relativamente estesa, con un bagno metallico di ridotta profondità, ricoperto da scoria e con limitate occasioni di contatto diretto con fasi ossidanti gassose. Questo è il caso principalmente del forno elettrico ad arco ed, un tempo, dei processi Martin. Se il trasporto dell'ossigeno da fase gassosa a fase metallica si svolge secondo il meccanismo a., l'ossidazione avviene con velocità limitata, in particolare nel caso del forno elettrico. I processi dipendenti da equilibri metallo-scoria, quale la reazione di defosforazione, possono aver luogo solo quando le scorie raggiungono una determinata composizione, che è condizionata a sua volta dal decorso dell'ossidazione della fase metallica.

Nel caso, invece, dei processi di conversione ad ossigeno puro, nei quali la somministrazione dell'ossigeno è realizzata mediante getti che impattano sulla superficie del bagno metallico, si verifica una condizione intermedia fra processi su suola e processi per gorgogliamento dell'ossidante gassoso attraverso il bagno metallico. E' evidente che si ha uno spostamento delle condizioni sempre maggiore nel senso delle reazioni dirette gas-metallo al crescere dell'energia del getto dell'ossigeno e della sua penetrazione in seno alla massa di metallo. Viceversa le condizioni si spostano sempre più nella direzione dei processi su suola quanto più diminuisce tale energia all'impatto. Al limite quando questa si annulla, si rientra nelle condizioni dei processi su suola. In relazione alle condizioni di effettuazione del soffiaggio, le reazioni di scambio metallo-scoria assumono un'importanza variabile. In ciò consiste la possibilità di regolazione dei processi ad ossigeno soffiato dall'alto dal punto di vista del controllo metallurgico e della loro flessibilità a trattare cariche diverse.

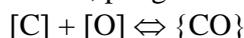
L'ossidazione del carbonio - E' opportuno esaminare in modo particolare il comportamento del carbonio e dell'ossigeno in soluzione nel ferro liquido, per l'importanza di questi elementi nella fabbricazione dell'acciaio, sia ai fini delle sue caratteristiche, sia anche in relazione ai processi di fabbricazione. La solubilità dell'ossigeno dipende dalla temperatura secondo la seguente relazione:

$$\log[\text{O}]_{\text{sat}} = -\frac{6320}{T} + 2,73$$

Alla temperatura di 1600°C corrisponde una concentrazione di saturazione dello 0,23% circa: tale valore è frutto di esperienze di equilibrio fra ferro liquido e miscele gassose costituite di vapor d'acqua e idrogeno. Sempre per tale temperatura una soluzione satura in ossigeno è in equilibrio con una miscela di CO e CO₂, nella quale i due gas si trovino nel rapporto CO/CO₂≅ 5; la corrispondente pressione ossigeno è: p_{O₂}≅7 · 10⁻⁹ atm, pari a quella di dissociazione

dell'ossido FeO: Il comportamento dello ossigeno in soluzione da solo nel ferro segue la legge delle soluzioni ideali, almeno alle basse concentrazioni che in pratica interessano.

L'equilibrio carbonio-ossigeno in ferro liquido è di fondamentale importanza per lo studio del processo di decarburazione e per il controllo del tenore di ossigeno nell'acciaio durante il suo svolgimento. Consideriamo la seguente reazione, per gli elementi in soluzione nel ferro:



Esprimendo in prima approssimazione la sua costante di equilibrio mediante le concentrazioni dei reagenti, si avrà:

$$K_{CO} = \frac{p_{CO}}{[C] \cdot [O]}$$

Il prodotto $[C] \cdot [O]$, per la pressione $p_{CO}=1$ atm, fu determinato per la prima volta da Vacher ed Hamilton e trovato approssimativamente uguale a 0,002, pari a $2 \cdot 10^{-8}$ se la pressione è espressa in Pa; si è rilevato inoltre che la costante K varia di poco con la temperatura. Quindi, a parità di pressione p_{CO} , il tenore di ossigeno in equilibrio con il carbonio varia inversamente a questo con andamento iperbolico, crescendo rapidamente verso il valore di saturazione ai bassi tenori di carbonio, come riportato in fig. 4.4.

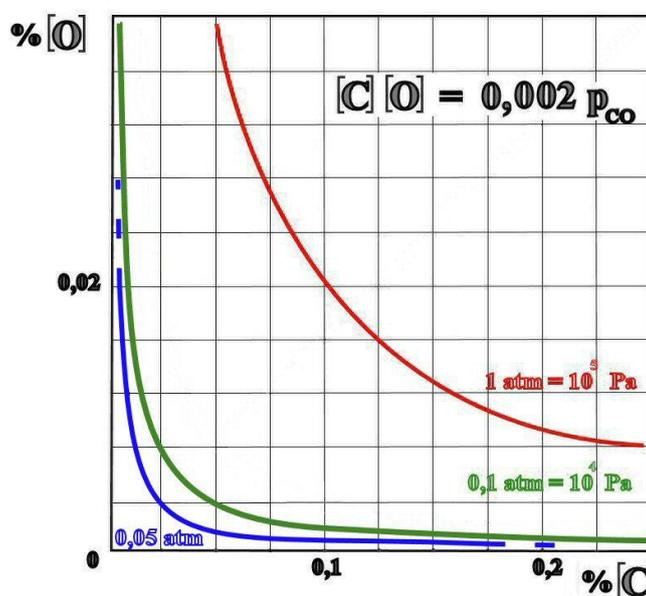


Figura 4.4 – Equilibrio C-O al variare della pressione parziale di CO

La reazione di decarburazione è quella di maggiore importanza in tutti i processi di affinazione dell'acciaio. Essa avviene con forte sviluppo di gas (principalmente ossido di carbonio), che causa agitazione del metallo e rimescolamento con la scoria. Si eliminano o si attenuano, in tal modo, gradienti di concentrazione e di temperatura; si promuove, nel caso dei forni, la trasmissione di calore al bagno; si esercita un'azione di degassaggio dell'acciaio e gas, quali l'idrogeno e l'azoto, diffondono nelle bolle di ossido di carbonio che sfuggono gorgogliando attraverso il metallo. Il contenuto di ossigeno nel corso della affinazione è in larga misura controllato dalla reazione del carbonio, che influisce così indirettamente su altre reazioni e sui parametri di processo dipendenti dallo stato di ossidazione.

La durata dell'affinazione dipende molto strettamente dal tempo necessario alla eliminazione del carbonio, cosicché la velocità di decarburazione è una importante caratteristica del processo, sia sotto l'aspetto metallurgico che con riguardo alla produttività degli impianti. In tutti i processi di acciaieria che comportino una fase di affinazione ossidante, questa si svolge nell'arco di tempo necessario a portare il carbonio da un determinato livello iniziale al livello finale desiderato

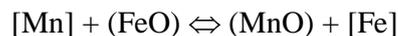
Esprimendo l'equilibrio carbonio-ossigeno mediante il prodotto: $m = [C] \cdot [O]$ si ha $m = 1/K_C$ per $p_{CO} = 1$ atm. In linea di massima si può assumere: $m = 0,0020-0,0030$, per carbonio variabile nell'intervallo 0,10-0,70 %. Esprimendo il prodotto carbonio-ossigeno mediante la pressione di formazione delle bolle di CO, si ha:

$$[C] \cdot [O] = m \cdot p_{CO}$$

Si misura sperimentalmente, in genere, una notevole variabilità di tale prodotto e la presenza di un eccesso di ossigeno rispetto al valore di equilibrio corrispondente alla pressione di CO di 1 atm (curva limite di equilibrio di Vacher-Hamilton).

La ripartizione metallo-scoria del manganese e del cromo - Gli ossidi del manganese e del cromo presentano una stabilità alquanto superiore a quella dell'ossido di ferro. Pertanto nel corso dell'affinazione ossidante tali elementi, presenti in soluzione nel metallo liquido, subiscono una parziale ossidazione, in conseguenza della quale si ripartiscono fra metallo e scoria. Invece Si ed Al, elementi spesso presenti nel bagno ferroso, hanno un'affinità per l'ossigeno decisamente maggiore di quella di Mn e Cr e si trasferiscono prioritariamente nella scoria, tanto da essere utilizzati come disossidanti finali.

Manganese- La ripartizione del manganese fra bagno metallico e scoria dipende dall'andamento della reazione:



L'equilibrio può venire espresso, in una prima approssimazione mediante le concentrazioni dei reagenti:

$$K_{Mn} = \frac{(MnO)[Fe]}{(FeO)[Mn]}$$

Fattori quali la temperatura, la basicità delle scorie ed il loro contenuto in (FeO) influiscono sulla ripartizione del manganese fra scorie e metallo.

Aumenti di temperatura e di basicità spostano l'equilibrio verso sinistra (aumenti di recupero del manganese nel metallo), mentre aumenti di (FeO) in scoria, lo spostano verso destra, comportando perdite di manganese per ossidazione.

Cromo- Nella produzione degli acciai al cromo, in particolare degli inossidabili a basso tenore di carbonio, è spesso necessario decarburare in presenza di cromo in soluzione nel metallo. L'eliminazione del carbonio in presenza di cromo è sempre difficoltosa e viene limitata dalla simultanea indesiderata ossidazione del cromo presente. Generalmente interessa stabilire entro quali limiti va contenuta l'ossidazione del carbonio, senza una ossidazione del cromo oltre limiti ammissibili. La tecnica di affinazione degli acciai al cromo, come si vedrà in cap.8. è tradizionalmente basata sull'impiego del forno elettrico ad arco, ed ha subito negli ultimi anni una radicale evoluzione, con lo sviluppo di processi particolari, come quello AOD (conversione per ossidazione con miscele gassose ossigeno-argon). La reazione di decarburazione di un bagno contenente cromo ed ossido nella forma semplificata CrO, può essere così schematizzata:



La costante di equilibrio relativa è:

$$K_{Cr} = \frac{[Cr]}{[C]}, \text{ per } p_{CO} = 1 \text{ bar}$$

Ad aumenti della temperatura corrispondono aumenti di valore della costante K_{Cr} , per cui alle temperature più elevate è ottenibile una decarburazione spinta compatibilmente con maggio-

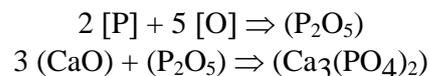
ri valori di cromo residuo nel metallo [Cr], e quindi minori perdite di cromo come ossido (CrO) nelle scorie.

DESOLFORAZIONE E DEFOSFORAZIONE

Il fosforo e lo zolfo, salvo rare eccezioni, sono considerati impurezze nocive, indesiderate negli acciai. L'abbassare il contenuto in zolfo e fosforo al di sotto di determinati limiti costituisce spesso uno dei principali obiettivi dell'affinazione e viene realizzato attraverso processi di ripartizione metallo-scoria. Il fosforo, che va ad inquinare l'acciaio liquido, proviene principalmente dalla ghisa, che costituisce quasi sempre una parte importante della carica metallica. Lo zolfo proviene anch'esso dalla carica metallica (sia ghisa che rottame di ferro).

Defosforazione- La possibilità di eliminazione del fosforo contenuto nell'acciaio liquido dipende dalla sua ossidazione ad anidride: Ma l'energia libera di formazione dell'anidride fosforica P_2O_5 è prossima a quella dell'ossido di ferro ed alle temperature più alte la supera. In tali condizioni è evidente che prima di ottenere l'ossidazione e l'eliminazione del fosforo contenuto nell'acciaio, si verificherebbe un'ossidazione pressoché totale del ferro; ossia ogni defosforazione è impossibile. La possibilità di realizzare la defosforazione risiede nella formazione di scorie basiche, ad elevato contenuto di CaO. Si verifica così un forte abbassamento di attività dell'anidride fosforica nelle scorie, per la formazione di fosfati di calcio: $3CaO \times P_2O_5$; $4CaO \times P_2O_5$ che precipitano con silicati bicalcici, costituendo una fase separata dalla scoria rimanente. E' allora possibile realizzare l'ossidazione preferenziale del fosforo in soluzione nel ferro e la sua scorificazione, anche per condizioni di processo che siano ossidanti entro limiti ammissibili.

La reazione di defosforazione può quindi essere descritta nel modo seguente, nell'ipotesi di formazione di un fosfato tricalcico:



Il fosfato di calcio si forma secondo un processo spiccatamente esotermico, che conferma la forte affinità fra i reagenti, ossido di calcio ed anidride fosforica. La costante di equilibrio può venire così scritta:

$$K_P = \frac{a_{P_2O_5}}{[P]^2 [O]^5}$$

Esaminando il problema della defosforazione, si possono individuare nel modo seguente gli effetti qualitativi dei diversi fattori:

1. All'aumentare della temperatura diminuisce la costante K_P ; in conseguenza si ha un aumento del fosforo nell'acciaio (a parità di ogni altra condizione). Ossia l'innalzamento di temperatura ha un effetto sfavorevole sul processo di defosforazione.

2. La basicità determina con un suo aumento una diminuzione del coefficiente di attività dell'anidride fosforica nelle scorie ossia un abbassamento della sua attività, a parità di contenuto di fosforo della scoria. Ciò ha effetto sensibilmente favorevole sull'andamento della defosforazione del metallo.

3. Le condizioni ossidanti del processo hanno forte influenza sulla defosforazione. All'equilibrio, si vede che al crescere del contenuto di ossigeno del metallo deve diminuire il fosforo, a parità di altre condizioni; dovendo in tal caso rimanere costante il prodotto $[P]^2 \cdot [O]^5$. La defosforazione è agevolata da condizioni altamente ossidanti, connesse con un basso tenore di carbonio nell'acciaio, alto tenore di ossigeno, elevato potere ossidante delle scorie.

Quindi la defosforazione è più agevole nella fabbricazione di acciai a basso carbonio, che comportano condizioni più ossidanti. Inoltre quando ad una fase di affinazione ossidante, che si svolge con passaggio di fosforo dal metallo alla scoria, fa seguito una fase di affinazione ridu-

cente od un'operazione di disossidazione dell'acciaio, si incorre generalmente nel fenomeno cosiddetto del "ritorno di fosforo". L'efficienza del processo di defosforazione nell'affinazione dell'acciaio può essere rappresentata con il rapporto $P_2O_5/[P]$. Tale rapporto, nelle condizioni pratiche di affinazione ossidante, quali quelle che si hanno nei processi di conversione, assume valori che cadono di massima nell'intervallo:

$$\frac{P_2O_5}{[P]} = 50 - 500$$

Desolforazione- Gli equilibri di ripartizione metallo-scoria dello zolfo sono già stati esaminati nei loro aspetti teorici, con riferimento all'azione della calce. Si sono esaminati i principali parametri chimico-fisici influenzanti, con riguardo alle condizioni fondamentali dei diversi processi siderurgici. Una basicità elevata delle scorie favorisce la desolforazione; una temperatura di elaborazione elevata è alquanto favorevole alla desolforazione, che è favorita anche da condizioni riducenti (come nell'altoforno). E' quindi evidente che nell'affinazione ossidante degli acciai le possibilità di desolforazione sono fortemente limitate. In fig.4.5 è riportato il diagramma di Ellingham relativo alla formazione dei solfuri.

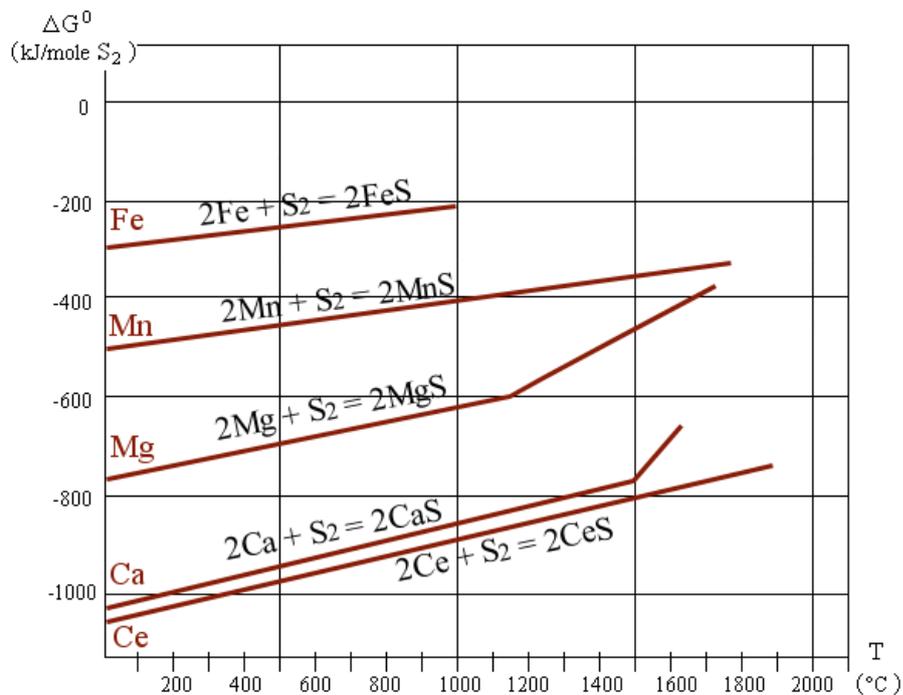


Figura 4.5 – Diagramma di Ellingham relativo ad alcuni solfuri di interesse siderurgico

E' possibile valutare l'efficienza di un processo di ripartizione metallo-scoria mediante il tasso percentuale di eliminazione della sostanza indesiderata dalla fase metallica alla scoria inizialmente priva dell'elemento da eliminare. Tale tasso r è dipendente dal corrispondente rapporto di ripartizione metallo-scoria η e dal rapporto ponderale R fra le due fasi. Nel caso dello zolfo, è:

$$\eta = \frac{(S)}{[S]}$$

$$r = \frac{\eta R}{1 + \eta R} \cdot 100$$

Nel caso del fosforo ad un rapporto $P_2O_5/[P]$, dell'ordine di 100, corrisponde stochiometricamente un rapporto: $(P)/[P]$ dell'ordine di 50. Facendo $R = 0,1$ si ha: $r \cong 83\%$; ossia

nelle condizioni supposte viene eliminato 83% di fosforo contenuto nella carica. Nel caso dello zolfo, il rapporto $\eta = (S)/[S]$ è per i processi a ossigeno basici dello ordine di grandezza di 4-8 . Il tasso di eliminazione dello zolfo, supponendosi $R = 0,10$, è quindi dell'ordine del 30-40%. Nel caso del forno elettrico ad arco la possibilità di desolfurazione migliora, potendosi lavorare con le cosiddette "scorie riducenti" (ossia con scorie a basso tenore di ossidi di ferro). Ma i processi di acciaieria in genere hanno delle forti limitazioni nella eliminazione dello zolfo.

I GAS NELL'ACCIAIO

L'importanza fondamentale dell'ossigeno nei processi di fabbricazione dell'acciaio dipende dal fatto che si tratta di processi di ossidoriduzione (ad esempio: affinazione ossidante, disossidazione, ossigeno residuo ed inclusioni non metalliche). Oltre l'ossigeno, altri gas importanti e sempre presenti in qualche misura nell'acciaio sono: lo azoto e l'idrogeno. Questi gas esercitano influenze molteplici su proprietà, caratteristiche e struttura dell'acciaio. E' opportuno ricordare che la pressione di 1 atm equivale a circa 1 bar, 10^5 Pa o 760 mmHg. Nelle figg. 4.6 e 4.7 sono riportate le solubilità di H e di N al variare della temperatura o al variare della pressione del gas.

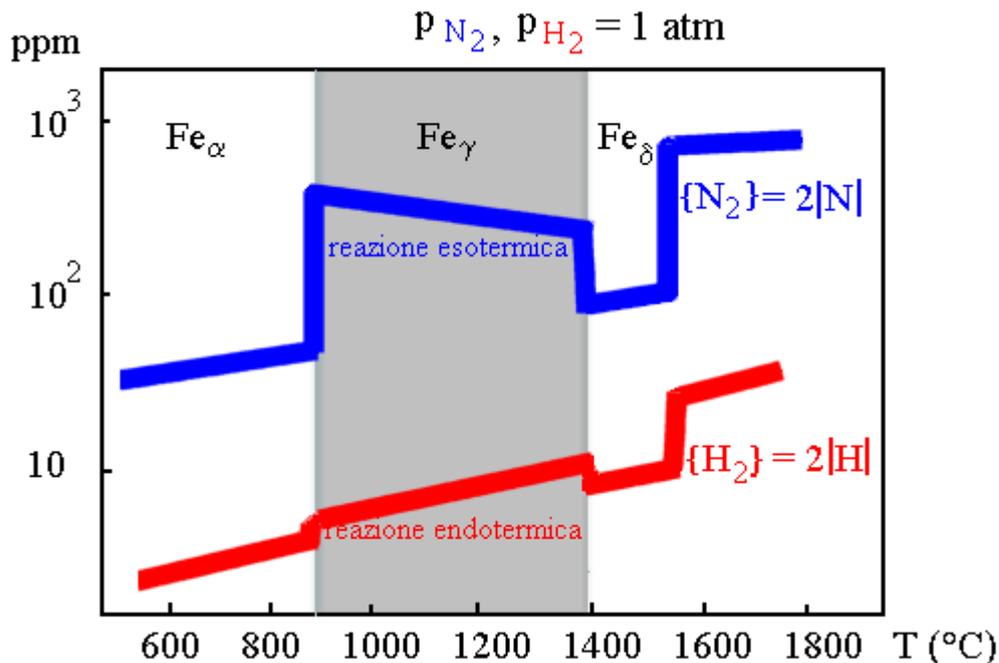


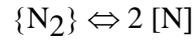
Figura 4.6 – La solubilità nel ferro dei gas biatomici azoto ed idrogeno, alla pressione atmosferica

Azoto- L'azoto è solubile nel ferro in forma atomica, si colloca in posizione interstiziale nel reticolo cristallino del ferro solido ed ha un effetto gammageno. La sua solubilità allo stato solido è piccola, decrescente con la temperatura e presenta un massimo di 0,1% alla temperatura di 590°C. Quando si superi il limite di solubilità si può avere la precipitazione di nitruri di ferro liberi. Ciò è di particolare interesse nel caso degli acciai nitrurati; comunque l'azoto è sempre presente nell'acciaio in percentuali variabili, dell'ordine di 0,002-0,02%, a seconda del procedimento di acciaieria adottato, ma anche della permanenza dell'acciaio liquido all'aria. La presenza di azoto in soluzione interstiziale, anche in piccole percentuali, ha ancora notevole importanza. Esso determina, assieme ad altri elementi e principalmente al carbonio, la comparsa di allungamento allo snervamento, importante nel caso degli acciai dolci da stampaggio per lamiere sottili (acciai invecchianti), con riflessi pratici sull'aspetto superficiale dei pezzi stampati.

La presenza dell'azoto influisce anche sulle caratteristiche di resistenza all'urto, specialmente alle basse temperature e su materiale allo stato invecchiato; innalza la temperatura di transizione nella prova di resilienza e sposta a temperature più elevate il presentarsi dei fenomeni di

rottura fragile. Tali fenomeni sono di notevole importanza applicativa nel caso di acciai da impiegarsi in costruzioni saldate.

La soluzione dell'azoto nel ferro liquido segue bene la legge generale di Sievert, di proporzionalità fra la concentrazione nella fase metallica liquida e la radice quadrata della pressione nella fase gassosa:



$$[N] = K \cdot \sqrt{p_{N_2}}$$

La costante della precedente equazione corrisponde alla solubilità per una pressione parziale del gas di una atmosfera. A 1600 °C, esprimendo [N] in % in peso e P in atmosfere, K = 0,045 . Si rileva la forte diminuzione di solubilità nel passaggio dal liquido al solido, ma per la maggior parte dei processi di fabbricazione dell'acciaio il tenore di azoto è in realtà abbastanza basso purché si sia al disotto di tale valore.

In fig. 4.7 è riportata la solubilità dei due gas, alla pressione atmosferica, al variare del tenore di carbonio.

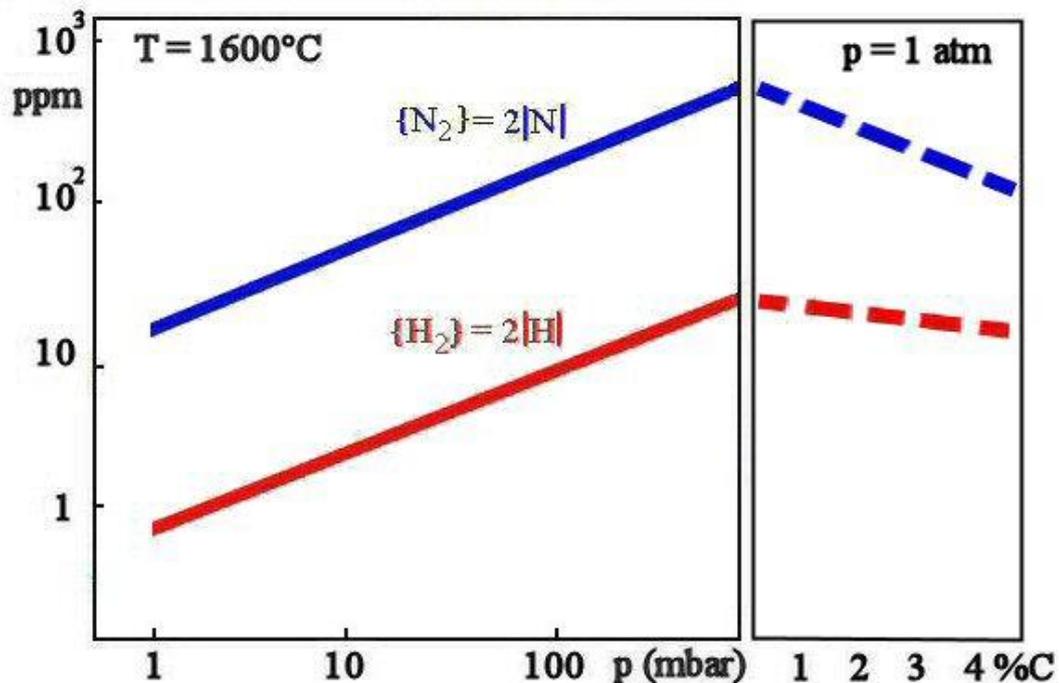
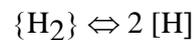


Figura 4.7 – Contenuti di azoto e di idrogeno nel ferro puro all'equilibrio a 1600°C a varie pressioni e variazione di solubilità con il carbonio a p = 1 atm.

Idrogeno - L'idrogeno è solubile nel ferro e la sua solubilità segue la legge di Sievert:



$$[H] = K \cdot \sqrt{p_{H_2}}$$

La concentrazione dell'idrogeno nell'acciaio si usa indicarla in % in peso, o in parti di idrogeno per milione: ppm. A 1600 °C, esprimendo [H] in % in peso e P in atmosfere, vale K = 0,0025. C'è una forte riduzione di solubilità nel passaggio dal liquido al solido; e successivamente in corrispondenza alla trasformazione $Fe_\gamma \Rightarrow Fe_\alpha$.

L'idrogeno, che va in soluzione nel ferro allo stato atomico, possiede un'elevata mobilità interstiziale per il suo piccolo diametro atomico.

Le conseguenze della presenza di idrogeno nell'acciaio sono negative sotto più aspetti. Esso ne riduce la duttilità, senza un contemporaneo aumento di resistenza; contribuisce a determinare cricche e difetti interni; causa i fenomeni cosiddetti di frattura differita, in corrispondenza a tensioni anche notevolmente inferiori a quelle normalmente necessarie per giungere a rottura. Tali effetti è talvolta difficile collegarli direttamente all'idrogeno presente, riscontrabile con l'a-

nalisi quantitativa, a causa della sua elevata diffusività anche a temperatura ambiente. Piccoli campioni di acciaio in breve tempo si alterano per quanto riguarda il loro contenuto di idrogeno, che può sensibilmente abbassarsi. Le conseguenze della presenza di idrogeno sono strettamente correlate, sul piano pratico, ai tipi di acciaio, ai prodotti cui questi sono destinati ed alle dimensioni dei lingotti colati. Sono di particolare gravità sia nel caso di acciai legati, quali quelli al cromo-nichel, più suscettibili a criccare, sia nel caso degli acciai non legati ma ad elevato tenore di carbonio, per i quali più facilmente si verificano fenomeni di tempra nel corso di un raffreddamento piuttosto rapido dopo lavorazione plastica a caldo di laminazione o di fucinatura (ad esempio acciai perlitici a tenore di manganese elevato); in particolare nel caso di lingotti di grandi dimensioni per fucinatura. In questo ultimo caso un processo di eliminazione dell'idrogeno per diffusione è lento e difficile a realizzarsi, anche se la sua diffusività è elevata.

L'abbassarsi della solubilità dell'idrogeno con la temperatura fa sì che esso rimanga presente in soluzione sovrassatura. Se non può essere eliminato per diffusione verso l'esterno, tenderà a concentrarsi nelle discontinuità intergranulari, anche microscopiche, sempre presenti nei prodotti siderurgici, ai bordi delle zone di segregazione dendritica di solidificazione, ove siano presenti microcavità di ritiro, cricche, etc. L'alta pressione esercitata dall'idrogeno, che si addensa in tali zone e si ricombina in forma molecolare, agevola e determina la formazione di cricche e discontinuità interne nel materiale durante il raffreddamento, sia nei lingotti che nei getti grezzi di fusione, sia nei fucinati che nei laminati. Le cricche determinate dalla presenza di idrogeno sono ben individuabili sulla superficie della frattura per il loro aspetto bianco brillante e vengono denominate "fiocchi". Per combattere la loro formazione si può ricorrere al lento raffreddamento dei semiprodotto di acciaieria e dei laminati.

Ad esempio nel caso delle rotaie di elevata durezza ($C = 0,50-0,70\%$; $Mn = 1,50-2,00\%$), cricche presenti all'interno del laminato, si allargano e si propagano sotto le sollecitazioni di fatica per flessione alternata nelle condizioni d'impiego, sino a giungere ai casi di rottura trasversale. L'idrogeno può concorrere in modo determinante alla loro formazione ed un lento raffreddamento del laminato nello intervallo di temperatura fra 400°C e 150°C può eliminarle. Il lento raffreddamento produce due effetti positivi: 1. riduce le tensioni termiche durante le trasformazioni di fase dell'acciaio allo stato solido; 2. l'idrogeno ha il tempo sufficiente a diffondere dalle zone segregate. Nel caso dei fucinati di grandi dimensioni si deve ricorrere ai cosiddetti trattamenti termici "antifiocco", con prolungati periodi di permanenza dei semiprodotto nel corso della lavorazione a temperature dell'ordine di $600-700^{\circ}\text{C}$, che agevolano la diffusione dell'idrogeno, seguiti da raffreddamento lentissimo.

DISSOLIDAZIONE DELL'ACCIAIO

La disossidazione dell'acciaio - Alla fine del processo di conversione di un acciaio al carbonio, il bagno metallico è soprassaturo in ossigeno più di quanto indicato dall'equilibrio di Vacher-Hamilton, come indicato in fig. 4.8. Nella fabbricazione dell'acciaio si fa seguire all'affinazione ossidante una disossidazione più o meno spinta. In relazione al grado della disossidazione, gli acciai vengono suddivisi in tre grandi famiglie: effervescenti (*rimmed steel*), semi calmati e calmati (*killed steel*). La scelta del tipo di disossidazione adatto in ciascun caso dipende da diversi fattori: composizione chimica dell'acciaio, prodotto al quale esso è destinato, proprietà e caratteristiche richieste. La disossidazione viene effettuata mediante l'aggiunta di elementi riducenti nelle ultime fasi della lavorazione, fatta in forno o in convertitore, più spesso in siviera nel corso dello spillaggio; talvolta anche durante la colata dei lingotti si fanno piccole aggiunte correttive di disossidanti. Qualunque elemento ad affinità per l'ossigeno maggiore di quella del ferro funziona da disossidante. Ma i disossidanti in pratica più usati nel calmaggio degli acciai sono, in ordine di potere disossidante crescente: manganese, silicio ed alluminio. In taluni casi si fa uso di un solo disossidante, ad esempio negli acciai calmati al silicio o in quelli calmati all'alluminio. In altri casi si fa uso di una combinazione di più disossidanti, come negli acciai calmati al silicio-alluminio o al silicio-alluminio-vanadio.

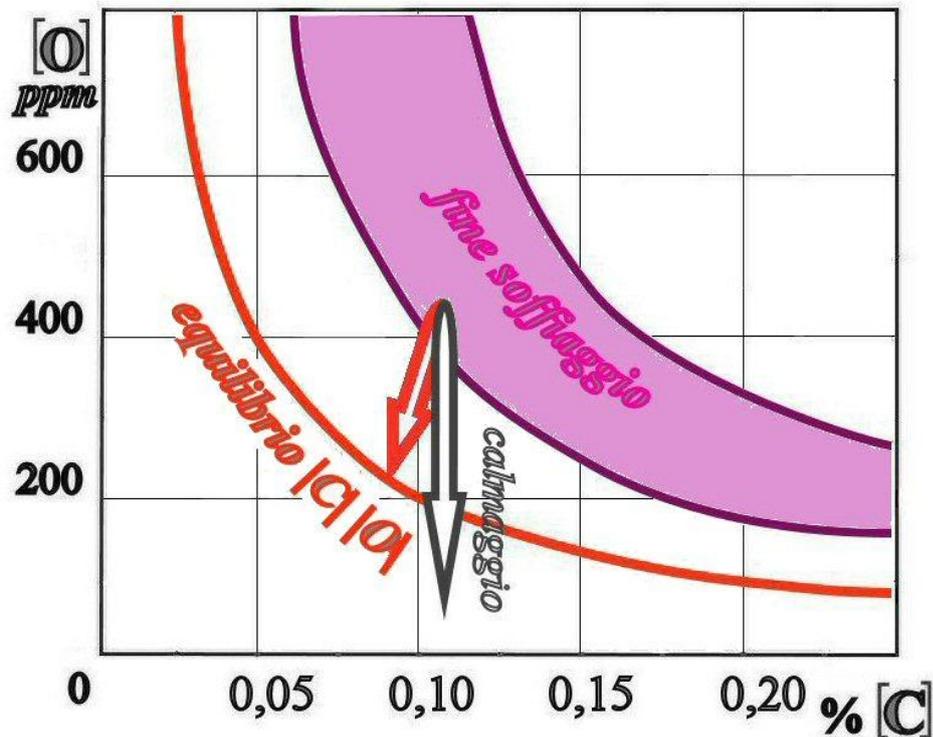


Figura 4.8 Condizioni di disequilibrio a fine conversione di una lega Fe-C. L'eccesso di ossigeno può essere ridotto per reazione con il [C] presente o per aggiunta di calmanti

In fig. 4.8 è schematicamente indicata una fascia di valori caratteristici di [C] e di [O], in condizioni di soprassaturazione di ossigeno. Il bagno lentamente tende a raggiungere le condizioni di equilibrio indicate dalla freccia, impegnando una mole di ossigeno per ogni mole di carbonio. Se l'ossigeno viene eliminato mediante calmaggio, il tenore di carbonio rimane praticamente invariato.

Questa tecnica di disossidazione porta alla formazione di ossidi del disossidante impiegato, a seguito di reazioni con l'ossigeno presente in soluzione nell'acciaio; si verifica quindi la precipitazione, in seno alla massa metallica liquida, di fasi non metalliche (silice e silicati, allumina e alluminati, fasi più o meno complesse composte non solo di ossidi ma anche di solfuri). Per questi motivi la disossidazione effettuata mediante l'aggiunta di elementi formatori di ossidi allo stato condensato (liquidi o solidi), è stata talvolta definita come "disossidazione per precipitazione". La precipitazione avviene nel periodo di tempo immediatamente successivo all'effettuazione dell'aggiunta disossidante (prodotti di disossidazione primari); riprende successivamente nel corso del raffreddamento e della solidificazione dell'acciaio (prodotti di disossidazione secondari). I prodotti della disossidazione in parte decantano alla superficie del metallo liquido, ma in parte restano "inclusi" nella matrice metallica a solidificazione ultimata. La tecnica di disossidazione impiegata (unitamente ai complessi fenomeni fisici, che si svolgono nel corso della solidificazione) influisce notevolmente sulla formazione delle inclusioni non metalliche, con riguardo alla loro composizione, struttura, grandezza, forma, distribuzione, caratteristiche fisico-meccaniche.

Il forno elettrico ad arco, per la debole influenza ossidante che l'atmosfera del forno esercita sul sistema metallo-scoria, consente un buon controllo del livello di ossidazione delle scorie. In particolare è possibile formare, in una fase dell'affinazione detta riducente, scorie a basso contenuto di ferro e di debole potere ossidante; a tale scopo si effettuano aggiunte di riducenti alla scoria, impiegandosi materiali in pezzatura fine (quali ferro-silicio e siliciuro di calcio, carbone e grafite, macinati in polvere). In tale fase dell'affinazione si ottiene una diminuzione del tenore di ossigeno nell'acciaio, sia pur limitata, mediante un meccanismo di ripartizione fra le due fasi in contatto, metallo e scoria. Questo processo di disossidazione viene definito "per diffusione". Occorre anche rilevare che i procedimenti di disossidazione per diffusione, mediante

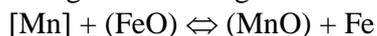
l'azione di una scoria basica a basso potenziale ossigeno sono spesso adottati più che per scopi di disossidazione, per effettuare piuttosto una desolfurazione spinta.

Il carbonio è il principale disossidante, attivo in tutto il corso dell'affinazione, ed esso controlla il livello dell'ossigeno presente nel metallo alla fine della lavorazione ossidante. La disossidazione mediante carbonio (carbodisossidazione) offre l'importante vantaggio che il prodotto di disossidazione è gassoso (ossido di carbonio) e non va quindi a formare fasi precipitanti allo stato condensato ed inclusioni non metalliche. La disossidazione con carbonio trova un preciso limite nella prescrizione analitica richiesta per ogni tipo di acciaio. Tuttavia la carbodisossidazione ha avuto di recente notevoli applicazioni, con lo sviluppo dei procedimenti di trattamento dell'acciaio liquido sotto vuoto spinto.

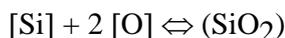
Gli equilibri di disossidazione- La principale funzione esplicata da un disossidante è quella di eliminare, almeno in parte, l'ossigeno in soluzione nel metallo alla fine di un processo di affinazione ossidante. Tale eliminazione non può essere mai completa, ma il tenore di ossigeno residuo dipende dalla stabilità dell'ossido prodotto, ossia dalla grandezza della sua energia libera di formazione (in relazione all'elemento usato per la disossidazione) e dall'eccesso di disossidante presente nell'acciaio. La relazione fra le percentuali dell'ossigeno e del disossidante nell'acciaio dipende dalla costante di equilibrio della rispettiva reazione di riduzione, che è funzione della temperatura; perciò il tenore di ossigeno residuo, in equilibrio con una data percentuale di un disossidante, varia anch'esso con la temperatura. Ad ogni temperatura la reazione di disossidazione può procedere solo fino a un certo punto e non oltre. In generale la reazione progredisce e si spinge verso un maggior completamento via via che il metallo si raffredda; contemporaneamente al progredire della solidificazione e della disossidazione, continua anche la separazione delle inclusioni non metalliche, prodotte dalla disossidazione. In fig. 4.9 sono riportati dei dati sperimentali relativi all'efficacia di alcuni elementi nella disossidazione dell'acciaio a 1600 °C, espressa come % in peso dell'ossigeno residuo in funzione del tenore dell'elemento in lega.

Disossidazione con manganese- Il manganese è un debole disossidante; nella correzione analitica finale degli acciai viene fatta spesso un'aggiunta di manganese, per portarne il tenore entro i limiti prescritti: Viene utilizzato principalmente come correttivo, per controllare la composizione ed il tipo delle inclusioni che si formano nel corso della solidificazione; principalmente quelle dei solfuri.

La reazione metallo-scoria del manganese è la seguente:



Disossidazione col silicio- La disossidazione con il silicio avviene con formazione di silice, secondo la reazione:



Nella condizione limite dell'equilibrio con silice pura o con inclusioni sature in silice, è: $a_{\text{SiO}_2} = 1$, quindi:

$$K_{\text{Si}} = \frac{1}{[\text{O}]^2 \cdot [\text{Si}]}$$

Al crescere della temperatura diminuisce il valore di K_{Si} e aumenta quello del prodotto $[\text{O}]^2 \cdot [\text{Si}]$. Al crescere della temperatura pertanto aumenta il tenore di ossigeno in equilibrio con una determinata percentuale di silicio; in altre parole diminuisce l'effetto disossidante. Da ciò si deduce anche che la disossidazione continua a procedere nel corso del raffreddamento e della solidificazione dell'acciaio: via via che la temperatura si abbassa, ci si sposta dall'una all'altra isoterma, il tenore di ossigeno di equilibrio decresce (a parità di silicio residuo), nuovi quantitativi di fasi non metalliche si formano e precipitano all'interno della massa metallica. Hanno quindi notevole importanza, ai fini della formazione delle inclusioni non metalliche, i prodotti di disossidazione secondari.

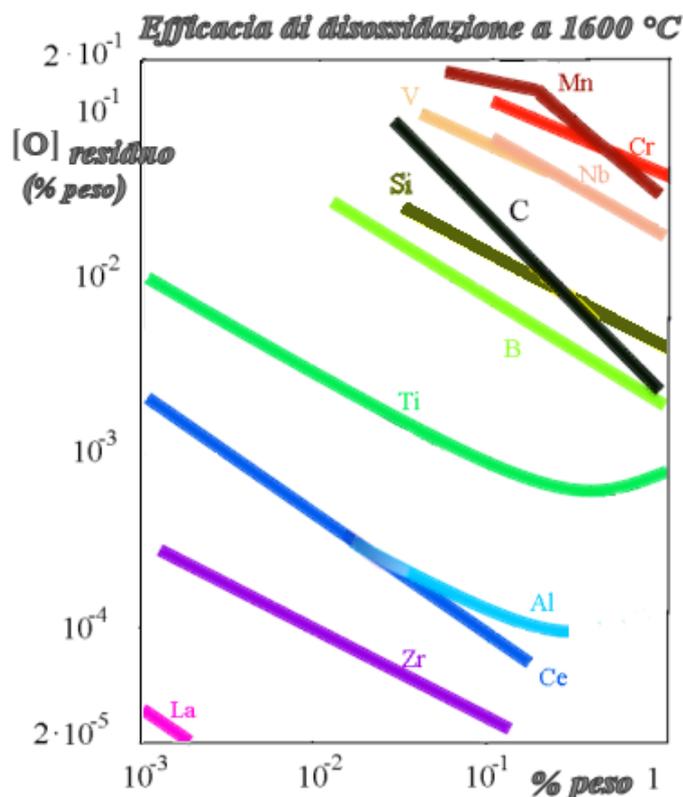


Figura 4.9 – L'efficacia di alcuni elementi nella disossidazione dell'acciaio a 1600 °C, espressa come % in peso dell'ossigeno residuo in funzione del tenore dell'elemento in lega.

Disossidazione con alluminio - L'equilibrio alluminio-ossigeno nel ferro liquido, corrisponde alla reazione di disossidazione:



La costante di equilibrio di questa reazione vale $\log K_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 64.000/T - 20,57$. Analogamente a quanto già visto, può venire rappresentato dal prodotto: $[\text{Al}]^2 [\text{O}]^3$. (Supponendo unitaria l'attività della allumina nelle fasi che si formano e precipitano a seguito della disossidazione). Questo prodotto, per temperature attorno ai 1600°C, corrispondente a quella media di spillaggio dell'acciaio, vale $2,51 \times 10^{-14}$. La elevata affinità nei confronti dell'ossigeno comporta di dover tener conto anche di reazioni di scambio metallo-scoria del tipo:



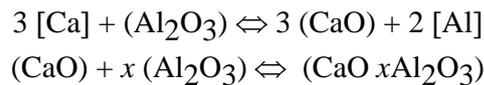
L'alluminio è il disossidante di gran lunga più energetico fra quelli correntemente impiegati nella fabbricazione dell'acciaio, riportati in fig. 4.9. La disossidazione alluminio è in genere accompagnata dall'aggiunta contemporanea di altri disossidanti (principalmente il silicio). Negli acciai trattati con l'alluminio, questo viene aggiunto quasi sempre in siviera all'atto dello spillaggio della colata, in quantitativi variabili fra minimi di 50-100 g/t acciaio, sino a massimi di 2 kg/t ed oltre.

Un inconveniente comune a tutti gli acciai calmati all'alluminio è la superficie tendenzialmente cattiva dei prodotti, per difetti dovuti all'intrappolamento nelle zone superficiali e prossime alle superfici, di inclusioni di allumina: ciò a causa della grande ossidabilità di questo elemento, che quando è presente nell'acciaio tende ad ossidarsi a contatto con l'atmosfera durante le operazioni di colaggio. L'alta refrattarietà dei prodotti di disossidazione con alluminio, porta alla formazione di uno strato di ossidi denso e viscoso, che tende a galleggiare sul pelo dell'acciaio liquido e che facilmente è rigettato verso le pareti durante la salita dell'acciaio in lingottiera.

Altri elementi, di frequente impiego nella fabbricazione degli acciai basso- ed alto-legati, che a causa della loro elevata affinità per l'ossigeno funzionano da disossidanti, anche se la loro

aggiunta trova motivi metallurgici diversi da quelli di una pura e semplice disossidazione, sono: cromo, vanadio, titanio, boro, zirconio, cerio e lantanio. La loro efficacia nella disossidazione è riportata in fig. 4.9. Cerio e lantanio non vengono in genere usati puri, ma in miscele con altre terre rare che hanno comportamento simile e che provengono dal minerale detto mischmetal. Gli ossidi formati dalle terre rare hanno valori di massa volumica prossimi a quelli degli acciai e hanno scarsa attitudine a separarsi dalla massa metallica.

Disossidazione con calcio – Si è già vista l'importanza del calcio, come formatore di ossidi e di solfuri. Il calcio viene aggiunto sotto forma di leghe Ca-Si o Ce-Fe (Ni). La forte affinità del calcio per l'ossigeno comporta di dover tener conto della modifica delle inclusioni già formate sia per decomposizione che per formazione di ossidi complessi a base di calcio-alluminati, come, ad esempio:



Disossidazione e struttura dei lingotti - Durante la colata dell'acciaio e la sua successiva solidificazione si ha sviluppo di gas, in seguito alla reazione fra il carbonio e l'ossigeno in soluzione nel metallo; occorre controllare tale reazione mediante una disossidazione opportunamente graduata. Nel caso degli acciai definiti calmati, la disossidazione è spinta, in modo da evitare ogni sviluppo di ossido di carbonio nel corso della colata e della solidificazione. L'acciaio calmato deve presentare quindi dopo solidificazione una struttura completamente compatta, esente da ogni soffiatura dovuta allo sviluppo di gas. Per contro negli acciai calmati si manifestano in pieno gli effetti del ritiro di solidificazione e gli acciai di questo tipo richiedono l'impiego di materozza (*riser*). Gli acciai calmati, specialmente quelli all'alluminio, hanno caratteristiche di antinvecchiabilità ed il lingotto presenta in minor misura i fenomeni di segregazione chimica. Sono di tipo calmato gli acciai fini da costruzione al carbonio e quelli legati, gli acciai di qualità a grano fine e quelli per i quali vanno garantite buone caratteristiche di resistenza alla rottura fragile, gli acciai dolci da stampaggio antinvecchianti. Sono di tipo calmato anche tutti gli acciai per getti e da forgia e quelli destinati ad essere colati con il processo di colata continua.

Se la disossidazione non è spinta al punto da bloccare completamente la reazione carbonio-ossigeno nel corso della solidificazione si ottiene, a solidificazione ultimata, una caratteristica struttura comportante porosità e soffiature distribuite in tutta la parte superiore del lingotto. Tali soffiature, che si saldano durante la laminazione, vanno in parte a compensare una cavità di ritiro localizzata nella parte alta del lingotto e consentono quindi di contenere la spuntatura dopo la laminazione di sbazzatura. Il principale vantaggio offerto dagli acciai di tipo semicalmato è quindi la maggior resa ottenibile. L'acciaio di tipo semicalmato è utilizzato principalmente per i tipi comuni da costruzione a basso-medio carbonio, quando non siano richieste specifiche caratteristiche di antinvecchiabilità o di resistenza alla rottura fragile. Di norma gli acciai semicalmati sono trattati con il solo silicio, in basse percentuali (dell'ordine dello 0,02-0,06%).

Gli acciai effervescenti manifestano un forte sviluppo di gas, per reazione carbonio-ossigeno, durante la solidificazione del lingotto. Il lingotto in acciaio effervescente presenta su parte della sua altezza uno strato continuo di soffiature, disposte ad una certa profondità, ed altre distribuite nella zone centrali, specialmente nelle parti medio alte. Nello strato superficiale del lingotto l'acciaio ha un livello di carbonio sensibilmente più basso della media; inoltre tale strato, notevolmente puro ed esente da inclusioni, deve essere privo di ogni soffiatura per gas inclusi, che determinerebbero difetti superficiali negli sbazzati e nei prodotti.

Capitolo 5 I PROCESSI DI CONVERSIONE

I processi di conversione consistono nel trattare la ghisa liquida con un agente ossidante gassoso. Viene in tal modo svolta l'affinazione, che comporta principalmente l'eliminazione dal metallo di carbonio, silicio e fosforo; cosicché alla fine del processo ossidativo la ghisa si trasforma in acciaio. Il gas è portato ad intimo contatto con il metallo, facendolo gorgogliare in esso (o insufflandolo dall'alto o iniettandolo dal basso). La conversione è caratterizzata da una grande velocità di decorso: è questa la sua principale caratteristica, con importanti riflessi industriali (per la incidenza sugli oneri d'investimento e sui costi di produzione). Altro aspetto basilare dei processi di conversione è che non prevedono di norma alcuna somministrazione di energia dall'esterno al sistema metallo-scoria-gas: tutto il calore necessario alla fusione della parte di carica solida, al surriscaldamento dello acciaio ed a sopperire alle inevitabili perdite termiche, proviene da reazioni esotermiche. Pertanto la carica deve essere termochimicamente autosufficiente e va proporzionata tenendo conto di tale vincolo fondamentale.

Per colata (*heat*) si intende convenzionalmente tutto il quantitativo di acciaio prodotto nell'unità destinata alla sua elaborazione (forno o convertitore), tutto assieme colato prima in una siviera e successivamente in lingotti, in getto o ad una macchina di colata continua. E' quindi chiaro che tale sequenza di operazioni, in una successione ininterrotta di cicli ripetitivi nel tempo con cadenza più o meno regolare, condiziona in modo determinante la struttura stessa degli impianti di acciaieria e la loro capacità produttiva. Due fattori importanti per la caratterizzazione del ciclo sono: la dimensione della colata (ossia la capacità del forno o convertitore) e la durata del ciclo. La capacità produttiva dell'impianto risulta quindi dal prodotto dei seguenti fattori: numero delle unità installate, loro disponibilità alle operazioni dirette di produzione, capacità di acciaio della singola unità (peso della colata), durata del ciclo della colata. I diversi processi di acciaieria si differenziano notevolmente gli uni dagli altri sotto tutti questi aspetti.

La singola colata, da un punto di vista della caratterizzazione qualitativa, ha una sua individualità, determinata dalla composizione chimica dell'acciaio e da tutto l'andamento delle specifiche condizioni operative che l'hanno contrassegnata. Pertanto si ritiene che essa costituisca un'unità dal punto di vista qualitativo; viene in genere individuata con un numero, che consente di seguire l'acciaio che la costituisce anche in tutte le lavorazioni a valle dell'acciaieria. Ciò ha notevole importanza pratica nella commercializzazione dei prodotti siderurgici.

I processi di conversione ad aria hanno costituito storicamente i primi procedimenti di fabbricazione di acciaio liquido, per produzioni industriali di massa. Verso la metà dello ottocento H. Bessemer concepì il suo convertitore a rivestimento acido (in silice) per il trattamento ossidante delle ghise siliciose; pochi anni dopo Thomas realizzò il convertitore a rivestimento basico (in dolomite) per trattare le ghise fosforose. Questi due processi hanno dominato per lungo tempo la siderurgia; il processo Thomas è stato utilizzato, nei paesi dell'Europa occidentale, tradizionali produttori di ghise fosforose. Oggi i processi di conversione ad aria sono definitivamente spariti.

L'acciaio di convertitore acido è a più alto contenuto in fosforo e zolfo e richiede l'impiego di ghisa a basso tenore in tali impurezze: questo è il principale motivo del suo declino già dall'inizio del secolo. Il processo basico di Thomas consente di ottenere acciai a tenore in zolfo e fosforo soddisfacentemente bassi. Ma per una buona eliminazione del fosforo occorre spingere a fondo l'ossidazione, giungendosi così inevitabilmente anche a tenori di carbonio molto bassi.

La parte inerte di azoto contenuta nell'aria sottrae una rilevante quantità di calore al metallo, riscaldandosi a sue spese nel corso del gorgogliamento attraverso di esso. E' necessario far fronte a tale perdita usando ghisa con un determinato tenore minimo nel principale elemento termogeno: il fosforo nel caso del processo Thomas il silicio per il Bessemer.

Il gorgogliamento dell'azoto dell'aria attraverso il metallo fa sì che l'acciaio dei processi pneumatici abbia un elevato contenuto di azoto dell'ordine di 0,01-0,02%. In relazione al loro

elevato contenuto di azoto essi sono spiccatamente soggetti alle perdite di resilienza, connessa ai fenomeni d'invecchiamento.

Era evidente l'interesse a sviluppare processi di conversione che eliminassero gli effetti dannosi dovuti alla presenza dell'azoto (78% circa in volume nell'aria) nel gas ossidante impiegato: ossia processi di conversione con impiego di ossigeno puro (21% in volume nell'aria, mentre il restante 1% è argon). Ma per realizzare sul piano industriale tali intuizioni fu necessario attendere che vi fosse disponibilità di ossigeno di elevata purezza in grande quantità ed a prezzo economico: ciò è stato reso possibile dopo il 1928 mediante il procedimento di distillazione frazionata dell'aria liquida dal quale si ottiene azoto a -195°C , argon a -186°C ed ossigeno a -183°C . Tali sviluppi si ebbero in Austria nel 1952 presso le acciaierie VOEST in Linz ed OMAG in Donawitz: per questo motivo il procedimento di conversione con ossigeno nella sua versione originale, è noto anche con il nome di processo LD. Nel corso dei decenni il processo ha avuto notevoli evoluzioni, ma per semplicità si farà riferimento alla sigla originale, anziché a quella di convertitore basico ad insufflaggio di ossigeno (*BOF*, *Basic Oxygen Furnace*).

IL PROCESSO LD.

Il processo LD è il primo processo di conversione con ossigeno puro che sia stato sviluppato e rappresenta, nelle sue numerose varianti, quello più diffuso nel mondo. Impiega ghisa liquida, la cui analisi può variare entro limiti abbastanza ampi con riguardo al silicio ed al manganese; richiede un tenore di fosforo limitato ($P < 0,15\%$) e non è adatto a trattare ghisa ad alto fosforo. La disponibilità termica del processo consente anche l'impiego di una parte di carica fredda (rottami di ferro e ghisa solida), che può essere fatta variare entro certi limiti, potendo giungere sino al 30% circa della carica metallica.

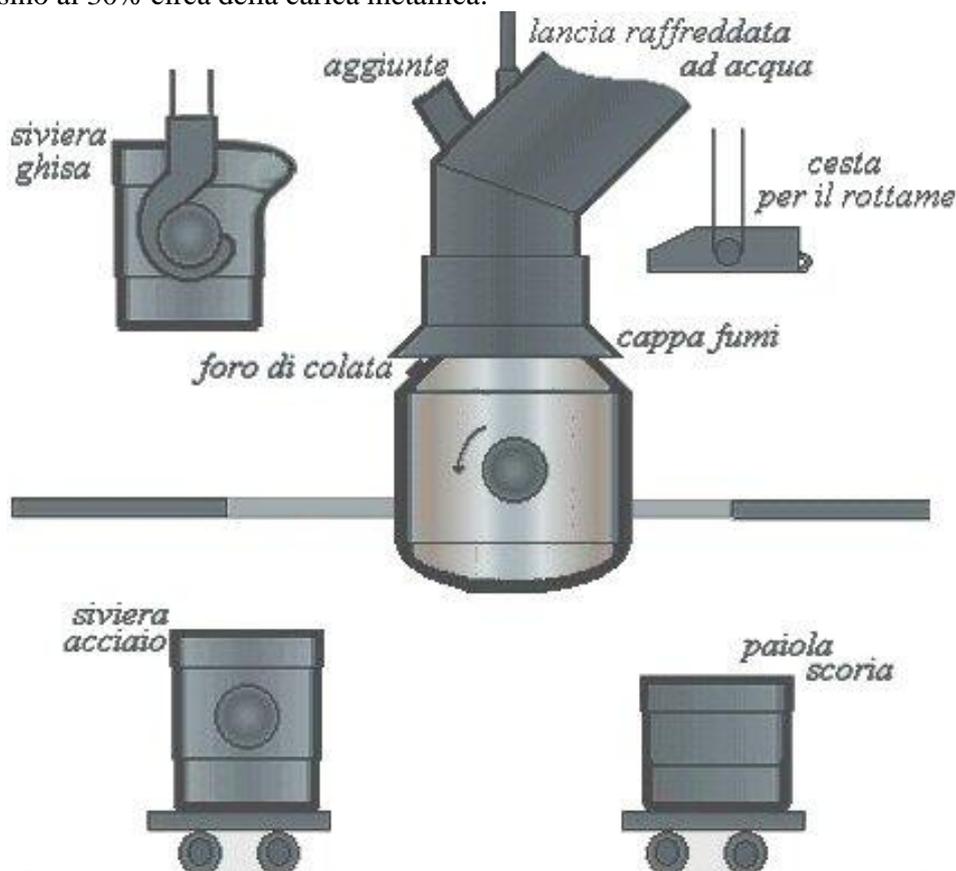


Figura 5.1 – Schema d'impianto di conversione della ghisa in acciaieria ad ossigeno LD

Il convertitore, nel disegno originale, è costituito da un recipiente supportato da due perni laterali, che ne consentono la rotazione completa, per effettuare le operazioni di carica, i controlli metallurgici nel corso del processo, lo spillaggio della colata e l'evacuazione della scoria alla

fine del processo (figg. 5.1 e 5.2). Il soffiaggio viene svolto per insufflazione dell'ossigeno dall'alto, mediante una lancia mobile, raffreddata ad acqua, in grado di posizionarsi a poca distanza dal metallo fuso e di ritirarsi totalmente per permettere la rotazione del convertitore. La conversione dura 15-20 min e la durata del ciclo per la fabbricazione della colata di acciaio, comprensiva delle operazioni di caricamento, scaricamento ed eventuale riparazione dei refrattari, è di 30-50 min. Il convertitore LD è quindi caratterizzato, come tutti i processi di conversione, da un'elevata velocità di produzione: un convertitore può produrre da 20-25 sino a 45 colate al giorno. Il convertitore è a rivestimento basico in dolomite perché, durante la conversione, si formano scorie basiche con aggiunta di fondenti (calce e spatofluore).

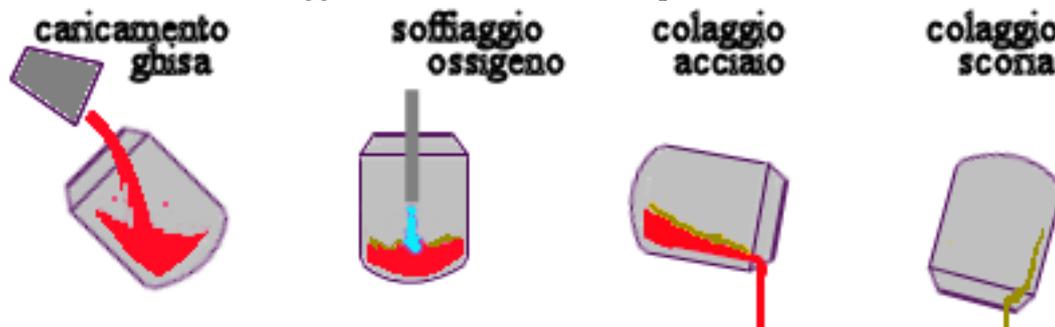


Figura 5.2 – Schema delle operazioni in un convertitore LD

Un'acciaiera LD è basata generalmente su 2 o 3 convertitori, dei quali 1 o 2 sono in produzione, mentre il secondo (o il terzo, rispettivamente) sono fermi per le operazioni di manutenzione o in attesa di subentrare nella produzione. I convertitori sono serviti da una serie di attrezzature e d'impianti ausiliari e di servizio, a monte e a valle di essi, fra i quali citiamo:

1. lance per il soffiaggio dell'ossigeno, attrezzature per la loro manipolazione e sostituzione, impianto di pompe per il raffreddamento ad acqua;
2. impianto per la produzione dell'ossigeno, serbatoi per il suo immagazzinamento, condutture per il trasporto dalla fabbrica ai convertitori ed attrezzature di servizio connesse;
3. tramogge di servizio, ubicate sopra i convertitori, per l'effettuazione delle aggiunte sia del rottame sia dei formatori di scoria e dei raffreddanti durante la conversione; bilance, dosatori, distributori, scivoli di scarico dei materiali in convertitore;
4. impianti per la captazione, il trattamento e la depurazione dei fumi in uscita dai convertitori (fumi risultanti dai processi ossidativi di conversione); eventuali impianti per il loro recupero ed utilizzazione (ad esempio mediante caldaie a recupero di calore); impianti per lo smaltimento dei fumi depurati (estrattori e camini);
6. officina per il rivestimento dei convertitori con refrattario di mattoni dolomitici, per il controllo e l'eventuale riparazione in situ a fine conversione; sistemi di bruciatori per il preriscaldamento del convertitore "freddo".

Il fasciame metallico costituente il corpo del convertitore viene costruito in lamiera saldata. Esso è soggetto a notevoli sollecitazioni, di tipo termomeccanico, per l'irraggiamento da parte dei gas uscenti, traboccamento di scorie, trasmissione di calore per conduzione dall'interno attraverso il refrattario. Per il ribaltamento del convertitore s'impiegano sistemi elettromeccanici, comportanti l'impiego di uno o più motori elettrici, riduttori di velocità e coppie di ingranaggi, per lo più di tipo a planetari, che azionano la ruota grande fissata al perno (*trunnion*) del convertitore. Il volume totale e l'altezza del convertitore debbono essere tali da contenere con sufficiente margine di sicurezza metallo e scoria; anche quando si verificano nel corso della conversione, come spesso accade, delle violente reazioni con rigonfiamento della massa di scoria (che tende a traboccare dalla bocca del convertitore) o proiezioni di metallo e di scoria verso l'alto; il convertitore viene riempito tipicamente per 1/5 della sua capacità. Un importante parametro di proporzionamento della sua forma è il rapporto altezza/diametro. In fig. 5.3 sono riportati i profili interni ed esterni di due convertitori LD, classificati in base alla capacità. Nel convertitore più grande sono indicati il perno di rotazione ed il foro di colata.

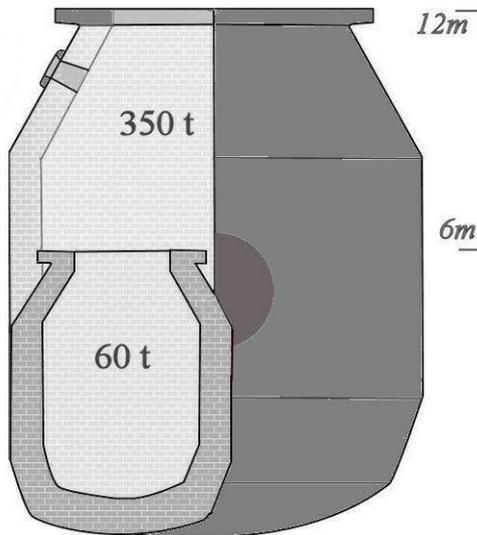


Figura 5.3 – Profili di convertitori LD da 60 e da 350 t. Nella sagoma maggiore sono indicati il perno di rotazione ed il foro di colata.

Lance per il soffiaggio dell'ossigeno - Le lance per il soffiaggio dell'ossigeno sono munite alla loro estremità inferiore di speciali teste con ugelli di efflusso con profilo convergente/divergente (fig.5.4). Possono avere un solo ugello centrale, oppure (come specialmente accade nei moderni convertitori di grandi dimensioni) essere ad ugelli multipli, per ripartire il flusso su un'area di maggiori dimensioni.

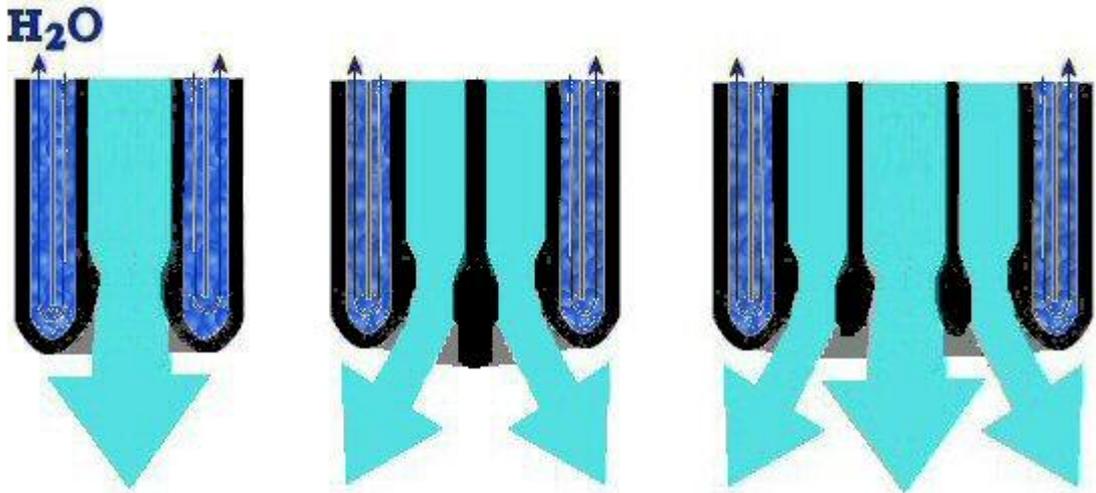


Figura 5.4 – Schema dell'ugello, del sistema di raffreddamento della punta e del flusso di ossigeno di una lancia ad ugello semplice o multipli

La testa della lancia viene realizzata in rame fuso o fucinato, di elevata purezza e conducibilità termica; essa è severamente sollecitata durante l'impiego, trovandosi ad un'altezza variabile di 1,5-3 m sopra il livello del bagno. E' previsto un sistema di raffreddamento costituito da acqua in circolazione o dallo stesso ossigeno che, stoccato allo stato liquido, arriva alla lancia a bassa temperatura e circola nella parte esterna prima di essere soffiato. La presenza di un flusso di ossigeno laterale favorisce le reazioni di combustione secondaria di CO a CO₂, utile per migliorare il bilancio termico ed aumentare la quantità di rottame introdotto.

Nel fabbricato dell'acciaieria, al piano sovrastante i convertitori, sono installati i dispositivi per il sostegno, la manovra, la sostituzione delle lance.

Impianto delle tramogge per le aggiunte - Nel corso del soffiaggio, quindi a convertitore in posizione di lavoro, si effettuano tutte le aggiunte dei materiali per la formazione e fluidificazione delle scorie e per lo svolgimento dell'affinazione (calce, spatofluore, minerale ed ossidi di ferro, calcare). I materiali sono immagazzinati in apposite tramogge, disposte a quota sopraele-

vata rispetto a quella dei convertitori, e trasferiti per caduta (fig.5.1). Il dosaggio dei materiali all'atto del prelievo dalle tramogge è fatto automaticamente, con contenitori pesatori o con bilance su nastro dosatore.

I refrattari per convertitore - La carcassa metallica del convertitore è internamente rivestita in refrattario basico: magnesite e dolomite. E' previsto generalmente il doppio strato di muratura: di sicurezza (*permanent lining*) e di usura (o di lavoro). Quest'ultimo viene periodicamente ricostruito, dopo un certo numero di colate (costituenti la cosiddetta "campagna" del convertitore). Un'attenzione particolare va data alla zona di impatto delle cariche liquide e solide, soggette ad usura, alla zona bagnata dalla scoria, soggetta ad interazione chimica ed al foro di colata, soggetto a flussi intensi di metallo fuso.

In Europa, e particolarmente in Italia, è diffuso l'impiego del rivestimento in mattoni di dolomite legata con catrame. Negli Stati Uniti si ha invece il prevalente impiego di magnesite o di magnesite dolomitica. La gamma di tali refrattari va quindi dai mattoni dolomitici comuni (al 37-40 % in MgO), sino a quelli di magnesite (al 90-98 % MgO).

Evoluzione dei convertitori ad ossigeno - Nel corso degli anni il convertitore LD descritto precedentemente è stato variamente trasformato secondo esigenze ed esperienze dei vari utilizzatori. La modifica principale consiste nel soffiaggio dal basso di ossigeno e/o di gas inerti o reattivi, mediante tubiere immerse nel refrattario in grado di trasportare anche scorificanti e fondenti in polvere. Le tubiere, a diretto contatto con il metallo fuso, sarebbero soggette ad elevati surriscaldamenti localizzati a causa della forte esotermicità della reazione ossigeno/bagno, se non fossero protette da un flusso anulare di gas naturale od inerte. Le varie soluzioni costruttive (fig.5.5) contemplano combinazioni di soffiaggi dall'alto e di gorgogliamenti dal basso di gas inerti (con la sola funzione di garantire un'agitazione del bagno) e di ossigeno. La presenza di una lancia supplementare in grado di bruciare gas o olio combustibile o anche polverino di carbone permette di disporre di una sorgente di calore e, quindi, di caricare sempre più rottame. Per semplicità di costruzione, polverino di carbone o idrocarburi vengono soffiati attraverso il circuito dell'ossigeno.

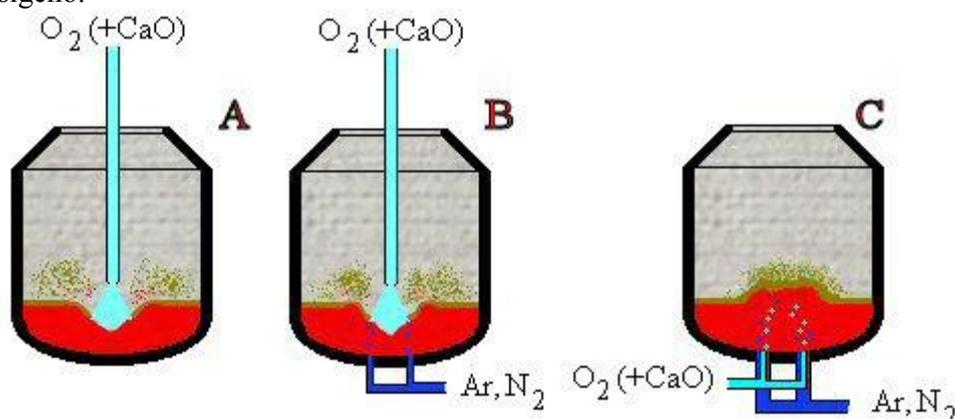
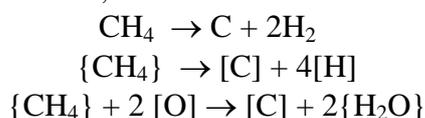


Figura 5.5 – Schema della evoluzione nel soffiaggio in un convertitore LD: A: soffiaggio dell'ossigeno dall'alto; B: soffiaggio dell'ossigeno dall'alto gorgogliamento di gas dal basso; C: gorgogliamento di ossigeno e gas dal basso

Il metano che viene eventualmente soffiato dal basso subisce cracking con formazione di carbonio ed idrogeno, sottraendo calore. La presenza di ossigeno può limitare l'eventuale pericolo di arricchimento di idrogeno nel metallo, secondo le reazioni:



Il soffiaggio dal basso richiede una pressione del gas sempre superiore al battente ferrostatico, per evitare dannosi reflussi di metallo liquido nei condotti. La necessità di ruotare il convertitore lungo l'asse orizzontale, comporta che i condotti per l'alimentazione dei gas passino attraverso i perni di sostegno.

In Tab.5.1 sono riportate sinteticamente le sigle più comunemente adottate per individuare le varie famiglie di convertitori. Il tipo di soffiaggio è individuato da lettere che fanno riferimento ai tre schemi riportati in fig. 5.5.

Tabella 5.1 Repertorio delle sigle dei tipi di convertitore		
soffiaggio	sigla	caratteristiche
A	LD, BOF	
A	OLP, LD-AC	Iniezione di calce dalla lancia
B	LBE, LD-CB, TBM, BAP	Gorgogliamento Ar / N ₂
B	LD-KGC, NK-CB,	Gorgogliamento vari gas e polverino C
C	OBM, LWS, Q-BOP, KMS/KS	
B+C	K-OBM, K-BOP, LD-OB	O ₂ dall'alto e dal basso

L'acciaieria a convertitori LD - Il trasferimento dell'acciaio liquido, come quello della ghisa liquida, comporta la presenza di un contenitore in grado di spostarsi orizzontalmente da una campata o da un capannone all'altro, in genere su linea ferrata, e verticalmente nell'interno di una stessa campata per mezzo di carriponte. Ogni operazione di travaso, come pure la semplice permanenza di metallo liquido nell'interno della siviera (o del carro siluro) o l'aggiunta di eventuali reattivi, comporta una perdita di temperatura del metallo che deve essere preventivamente compensata da un surriscaldamento della siviera e della carica onde evitare inizi di solidificazione che rendono inutilizzabile l'acciaio e danneggiano il refrattario. Il refrattario delle siviere, come quello del convertitore, è soggetto a fenomeni di usura, di attacco chimico da parte delle scorie. Consta di uno strato di sicurezza e di uno strato di lavoro, che deve essere frequentemente controllato e riparato.

L'acciaieria è costituita da uno o più capannoni a campate (*hall*) affiancate e libere da ostruzioni, ognuna servita da carroporti sospesi per le diverse operazioni. Il carroporto (*overhead crane*) è un tipo di gru a portale, costituita da un sistema a trave (il ponte) che, nel caso di servizio all'interno del capannone, è di lunghezza pari alla larghezza della campata (fig. 5.6). Il ponte scorre su due binari posti in quota (movimento longitudinale); sul ponte scorre un carrello (movimento trasversale), munito dell'argano che permette il terzo movimento, lo spostamento in verticale del carico. Questi movimenti sono garantiti da motori elettrici indipendenti. Il carroporto è dimensionato per portate di centinaia di tonnellate (metallo fuso + peso della siviera), deve garantire in sicurezza elevate precisioni nei movimenti e nei posizionamenti, con velocità ed accelerazioni condizionate dalla presenza di un carico sospeso costituito da un liquido ad elevata temperatura. Il carroporto in uso negli impianti siderurgici consta, in genere, di una coppia di travi costruite da cassoni in lamiera saldata di elevata rigidità alle sollecitazioni sia flessionali che torsionali. La cabina di comando è posta sotto le travi.

I capannoni sono disposti ad assi longitudinali paralleli: i flussi interni dei materiali per la fabbricazione dell'acciaio liquido e la sua successiva colata si svolgono trasversalmente ai vari capannoni. Le materie prime in arrivo provengono dall'area dell'altoforno e dai depositi dei rottami; l'ossigeno è trasportato con condutture dall'impianto di produzione. Per evitare interferenze fra i flussi dei materiali in arrivo, la ghisa liquida possibilmente deve provenire da direzione opposta rispetto all'arrivo dei rottami. La prima campata (fig. 5.6) è destinata al ricevimento della carica liquida e solida. La ghisa liquida viene prelevata dai carri-siluro ed è travasata nelle siviere di carica ed anch'essa è trasferita in convertitore con carroporti, a doppio argano per il rovesciamento delle siviere.

La campata dei convertitori si sviluppa in altezza per la presenza, a quote sovrastanti di:

1. le lance e relativi sistemi di manovra, tubazioni per l'alimentazione dell'ossigeno ed il raffreddamento delle lance con acqua;

- eventuali lance accessorie per misure nel bagno e/o nel convertitore ;
- la cappa (mobile) di captazione dei fumi, gli impianti per il convogliamento, il raffreddamento e trattamento, le eventuali caldaie di utilizzazione del calore di recupero;
- l'impianto delle tramogge dei fondenti e delle aggiunte da fare nel corso della conversione.



Figura 5.6 – Schema della sezione trasversale di un'acciaieria LD con il flusso di ghisa e di acciaio allo stato liquido tra le diverse campate. Sulla sinistra sono indicati i movimenti indipendenti realizzabili mediante carroponte

Al disotto dei convertitori vi è una rete di binari trasversale, sulla quale si muove il carro trasferitore che porta la paiola destinata a ricevere le scorie alla fine della colata in siviera dell'acciaio. Un altro carro trasferitore è destinato a ricevere e trasferire la siviera di colata dalla zona sottostante il convertitore sino alla campata per il colaggio dell'acciaio liquido. Lo sviluppo dei trattamenti in siviera comporta uno spazio di sosta, corredato da impianti di captazione di fumi e polveri, alimentazione di aggiunte e correttivi, trattamenti sotto vuoto. Adiacente e parallela alla campata di carica (*charging hall*) ed a quella dei convertitori si sviluppa la campata di colata (*pouring hall*), servita da carroponti per la colata dell'acciaio in lingotti o alle macchine di colata continua. La successiva campata è destinata alle operazioni per l'approntamento delle lingottiere alla colata.

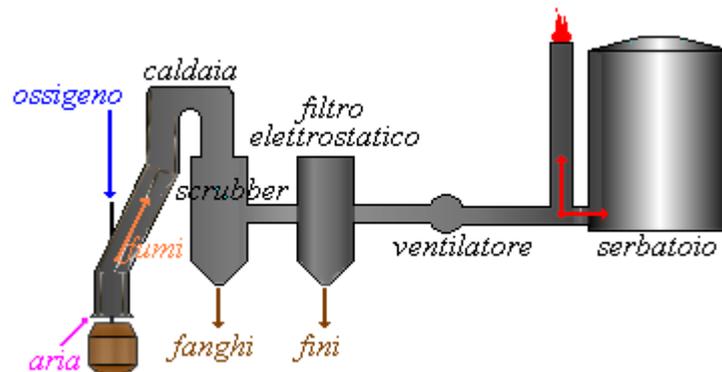


Figura 5.7 – Schema del trattamento dei gas in uscita da un'acciaieria

Nel percorso dei fumi è inserita una caldaia che ne sfrutta il calore sensibile, caratterizzato da un flusso non continuo, necessariamente legato ai ritmi dell'acciaieria; più a valle sono previsti impianti di abbattimento delle particelle solide, così da poter stoccare ed utilizzare il gas pulito (figg.5.7 e 3.6).

La capacità produttiva annua di un'acciaieria con convertitori ad ossigeno (fig. 5.8) dipende non solo dalla taglia dei convertitori, ma anche dall'organizzazione delle operazioni come il caricamento, lo scaricamento, le aggiunte e le manutenzioni, che durano più a lungo dello svolgimento delle reazioni di decarburazione vere e proprie.

Lo svolgimento della colata - Lo svolgimento della colata al convertitore a ossigeno LD comprende una caratteristica sequenza di operazioni.

- Carica in convertitore dei materiali metallici, solidi e liquidi.

2. Svolgimento del soffiaggio.
3. Controllo-processo con eventuale interruzione del soffiaggio
4. Colata dell'acciaio in siviera.
5. Svuotamento del convertitore dalla scoria.
6. Ispezioni (in particolare alle condizioni del rivestimento refrattario, eventuali riparazioni a caldo), eventuale preriscaldamento e raddrizzamento del convertitore.

Il convertitore inizia quindi le operazioni di carica per la colata successiva. Lo svolgimento di questa sequenza di operazioni, che impegna un tempo relativamente breve di poco più di 30 min, richiede un'efficiente organizzazione in modo che le singole operazioni siano condotte secondo schemi prefissati, riducendo al massimo ogni eventualità d'imprevisti.

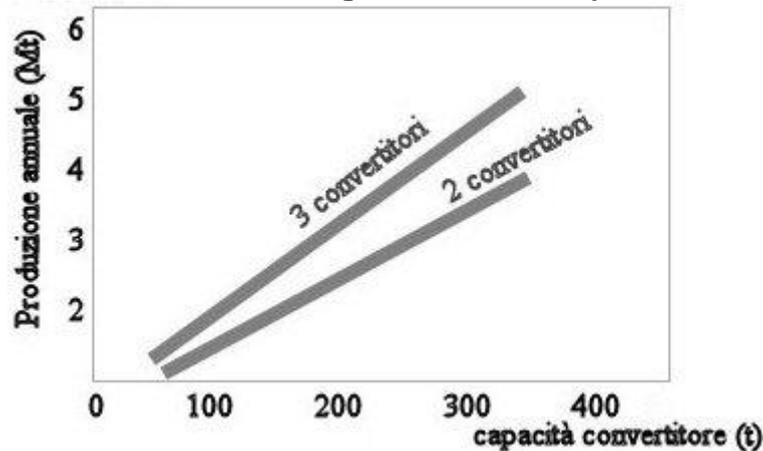


Figura 5.8 – Produzione annua di acciaio in funzione delle dimensioni e del numero di convertitori

Il soffiaggio viene condotto in base ad un volume di ossigeno precalcolato ed interrotto quando si sia soffiata la quantità di ossigeno necessaria.

Generalmente la disossidazione e le aggiunte correttive finali vengono fatte all'atto della colata in siviera o nel corso dei successivi trattamenti fuori forno. Queste operazioni sono diventate sempre più importanti e permettono di sviluppare una tecnica di conversione e di soffiaggio standardizzata per produrre sempre lo stesso acciaio a tenori di pochi punti di carbonio e che preveda la successiva messa a punto compositiva in trattamenti fuori forno sia per il carbonio sia per gli altri elementi di lega. Il convertitore, così come l'altoforno, diventa uno strumento rigido per la produzione "primaria" dell'acciaio con tempi da colata a colata (TTT, *tap to tap*) particolarmente ridotti, mentre l'adeguamento alle caratteristiche specifiche richieste viene effettuato dopo il travaso in siviera (*ladle metallurgy*) in un reparto separato.

Reazioni di conversione – Se la conversione viene svolta insufflando l'ossigeno dall'alto con lancia verticale, nella zona di impatto si forma un'area di reazione a temperatura molto alta, a causa delle reazioni esotermiche di ossidazione diretta del ferro: dopo l'innesco di tale centro di reazione si raggiungono temperature locali dell'ordine dei 2500-3000°C. L'innesco avviene entro pochi secondi dall'inizio del soffiaggio. L'alta temperatura favorisce il veloce assorbimento dell'ossigeno da parte del metallo, che avviene con rendimento quasi quantitativo.

L'ossigeno si dissocia alla superficie di contatto gas-metallo, per passare quindi allo stato atomico: va rapidamente in soluzione, sino a determinarsi una saturazione locale in ossigeno. A questo punto inizia la formazione di FeO come fase liquida separata; questa viene continuamente spostata dall'impatto gassoso verso altre zone, dove, a contatto con metallo non saturo in ossigeno può tornare in soluzione nel metallo, rendendo disponibile l'ossigeno per reagire con elementi a più alta affinità (fig. 4.3).

La scoria si forma per ossidazione degli elementi presenti nel bagno, ma viene corretta per immissione (continua o discontinua) di prodotti che ne controllano composizione, temperatura di fusione, basicità e viscosità. L'ossigeno può interagire direttamente con il metallo nel caso di soffiaggio duro (fig. 5.9 a sinistra) o ossidare preferenzialmente la scoria e trasferirsi al metallo

attraverso reazioni scoria/metallo (con cinetiche più lente), nel caso di soffiaggio morbido (fig. 5.9 al centro). Nel soffiaggio duro è più alta la resa dell'ossigeno e si forma più facilmente una scoria schiumosa per effetto dell'ossigeno e degli ossidi di carbonio che si formano, aumentando l'interfaccia metallo/scoria, ma con maggior rischio di proiezioni esterne. La scoria schiumosa modifica anche l'impatto del getto di ossigeno sul bagno, rendendo sempre meno "duro" il soffiaggio.

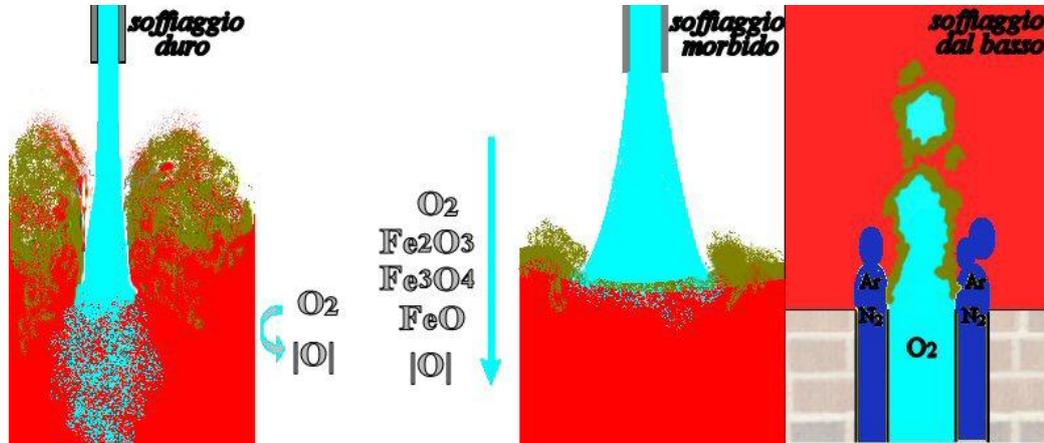


Figura 5.9 – Schema di impatto dell'ossigeno sul bagno metallico in diverse condizioni di soffiaggio dall'alto e dal basso.

Se il soffiaggio dell'ossigeno avviene dal basso (fig. 5.9 a destra) mediante ugelli affogati nel refrattario, la reazione fortemente esotermica di formazione di ossido di ferro deve essere allontanata dalla superficie dei refrattari per evitarne un rapido danneggiamento. Si provvede ad erogare un flusso anulare raffreddante di argon, eventualmente sostituito o integrato da azoto o da miscele di gas naturale che si dissocia (con sottrazione di calore) in carbonio ed idrogeno, ed è in grado di contribuire al bilancio termico del processo con un apporto extra di calore per la successiva ossidazione, anche se in tal modo vengono aggiunti idrogeno, mai ben accetto, ed il carbonio, mentre l'obiettivo del processo di conversione è proprio quello di diminuirlo ad un valore prefissato.

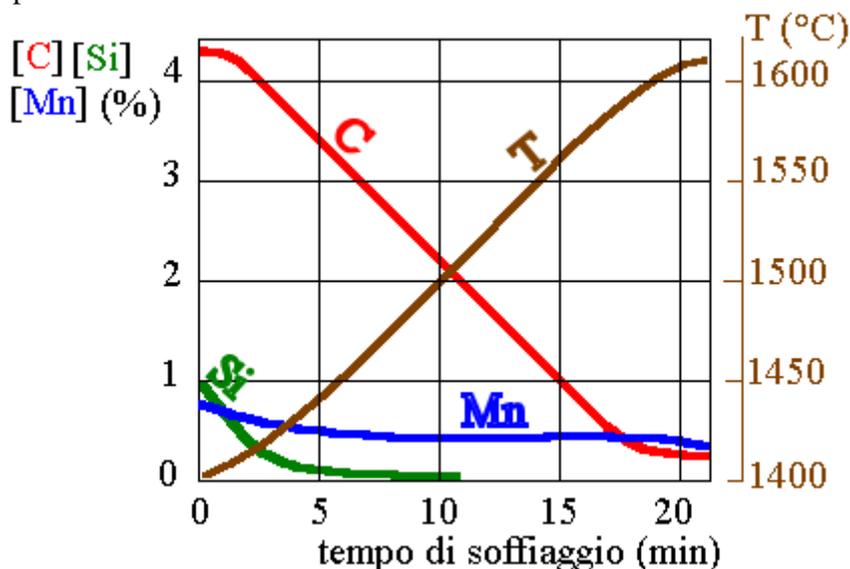


Figura 5.10 – Andamento delle reazioni durante la conversione con ossigeno

Come mostrato in fig. 5.10 nel caso di soffiaggio convenzionale dall'alto, dopo l'inizio del soffiaggio si sviluppano rapidamente le reazioni fra l'ossigeno che diffonde in tutta la massa del metallo, le impurezze e gli elementi ossidabili della carica: dapprima, con il bagno a temperature

inferiori a 1450°C, il silicio ed il manganese, successivamente il carbonio; per ultimo il ferro. Nel corso della conversione procede anche la fusione della parte di carica fredda (ghisa solida e rottami di ferro) a spese del calore delle reazioni esotermiche di ossidazione. In relazione ai gradienti di temperatura che si determinano in seno al bagno, si verificano intensi movimenti convettivi, ascendenti-discendenti, che rinnovano il metallo presente nella zona di reazione, favorendo l'omogeneizzazione termica e chimica di tutta la massa ed il decorso dell'affinazione. Quando inizia la decarburazione si verifica un forte ribollimento per l'intensa formazione e sviluppo di CO. Questa continua per tutta la durata del soffiaggio, contribuisce all'omogeneizzazione del bagno e favorisce la formazione di una scoria schiumosa che risulta utile per gli scambi metallo-scoria. Quando il carbonio discende a valori finali sotto lo 0,10%, si osserva un consistente decremento dello sviluppo di ossido di carbonio. A fine decarburazione l'ossigeno è quasi totalmente impegnato a formare ossido di ferro, il cui contenuto nelle scorie sale rapidamente determinando una perdita di prodotto utile (fig.5.11). E' evidente che il processo LD non è adatto a produrre acciai contenenti elementi di lega ad elevata affinità per l'ossigeno (oltre a Mn, Si e Al, anche Cr, Ti, V), perché finirebbero nella scoria come ossidi.

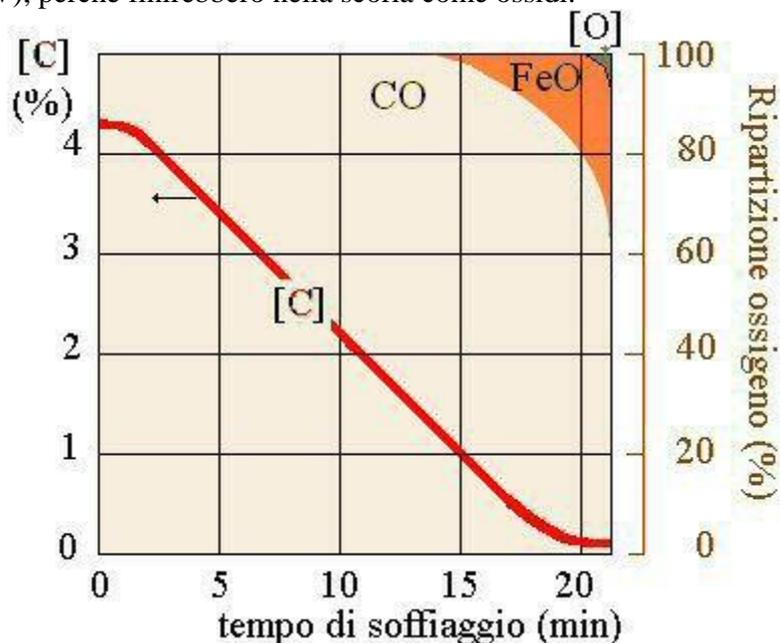


Figura 5.11 – Ripartizione dell'ossigeno tra gas, scoria e bagno durante la conversione

Lance e getti di ossigeno- L'ugello di efflusso dell'ossigeno, come riportato in fig. 5.4, ha la configurazione convergente-divergente, propria dell'ugello di de Laval. L'ugello convergente-divergente permette di utilizzare tutto il salto di pressione del fluido nell'efflusso a meno delle perdite per attrito. La sua sezione minima corrisponde alla massima contrazione della vena che effluisce; il primo tratto (convergente) è raccordato allo scopo di rendere minimi gli attriti e le perturbazioni. Nella sezione ristretta (sezione critica) dell'ugello, il gas raggiunge la velocità del suono alla temperatura critica; nel tratto divergente si ha il graduale completamento dell'espansione dalla pressione critica della sezione ristretta alla pressione di scarico all'estremità dell'ugello, in modo da ottenere la massima conversione in energia cinetica ed un getto uniforme, di minima turbolenza e possibilmente privo di componenti radiali di velocità.

La velocità aumenta ancora nel tratto divergente e diviene supersonica: generalmente è desiderato nel processo LD un numero di Mach all'efflusso intorno a 2 e la pressione dell'ossigeno a monte della lancia è mantenuta sulle 7-13 atm.

Al crescere delle velocità e dell'energia del getto all'impatto, al diminuire della distanza della lancia dal bagno, l'angolo di apertura e la superficie d'impronta risultano minori, mentre la penetrazione è maggiore e gocce di metallo sono proiettate a velocità ed in quantità maggiore, con traiettoria parabolica sempre più ripida. Al crescere invece della distanza della lancia dal bagno, l'azione del getto interessa una superficie di estensione via via maggiore, ma con un'azio-

ne via via meno penetrante (soffiaggio morbido). Si ritiene anche che i movimenti ai margini della zona d'impatto, possano dare origine a sospensioni più o meno stabili metallo-scoria-bollegasse, finemente emulsionate, ove la scoria può funzionare da mezzo disperdente. La formazione di tali emulsioni può dare un importante contributo al decorso dei processi ossidativi, alla loro cinetica ed al rapido stabilirsi di equilibri metallo-scoria. Un eccesso di proiezioni di metallo e di scoria ed una ridotta distanza dalla superficie favoriscono la formazione di incrostazioni sulla testa della lancia, con il rischio di interferire con il flusso di ossigeno.

La possibilità di controllo metallurgico dell'affinazione condotta con getti di ossigeno, risiede in buona misura nel controllo delle condizioni all'impatto gas-bagno. Al diminuire della distanza lancia-bagno, con un soffiaggio che può determinare violente proiezioni, la decarburazione procede attraverso un meccanismo di ossidazione più vicino a quello proprio dei processi a gorgogliamento del gas ossidante.

Al crescere della distanza della lancia ed al diminuire dell'energia cinetica del getto di ossigeno all'impatto, si ha un minor effetto di proiezione di gocce di metallo verso l'alto, un'utilizzazione inferiore dell'ossigeno ai fini di processi ossidativi diretti gas-metallo; si determinano così condizioni di processo più ossidanti rivelate anche da un innalzamento del contenuto di ferro delle scorie. Dunque variazioni nelle condizioni del getto di ossigeno all'impatto influiscono sull'andamento metallurgico del processo, in particolare sulle reazioni di decarburazione e di defosforazione. I fumi che si sviluppano durante la conversione, costituiti dai gas coinvolti e prodotti dalle reazioni (CO , CO_2 , N_2 , O_2) e dalle particelle di metallo e di scoria trascinate, vengono convogliati attraverso una cappa mobile in un condotto che si sviluppa in verticale al di sopra del convertitore (fig.5.12).

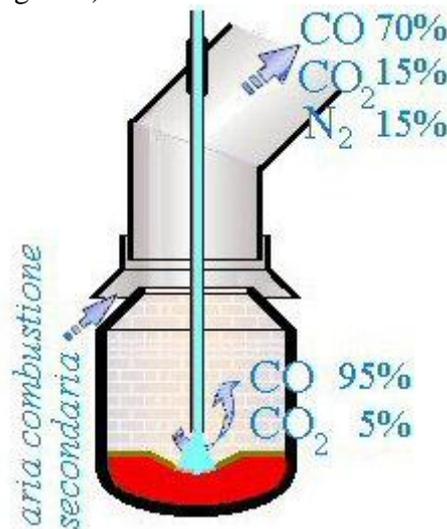


Figura 5.12 – Schema dei flussi gassosi in uscita dal convertitore

Il fabbisogno di ossigeno dell'acciaieria va considerato sotto più aspetti, a seconda delle necessità della progettazione delle diverse parti degli impianti per la sua produzione, per il suo immagazzinamento, condutture di trasporto, ecc. Si può, ad esempio, considerare il consumo istantaneo nel corso del soffiaggio:

$$W_i = \frac{P \cdot V}{T_s}$$

dove è: W_i = portata istantanea media di ossigeno nel corso del soffiaggio (Nm^3/min)

P = peso di acciaio della colata (t)

V = fabbisogno di ossigeno per la produzione di 1 t di acciaio (Nm^3/t)

T_s = durata del soffiaggio (min).

Il consumo di ossigeno specifico (Nm^3/t acciaio) è quasi quello stechiometrico, che si ottiene considerando le quantità dei diversi elementi ossidati nel corso della affinazione: C, Si, Mn, P, Fe.

La termochimica dei processi a ossigeno - Il processo di conversione si svolge senza alcuna somministrazione di calore dall'esterno. La carica impiegata deve essere termicamente auto-sufficiente ed equilibrata; quando alla fine del soffiaggio l'acciaio raggiunge la composizione chimica prestabilita, anche la temperatura deve assumere il valore desiderato; in caso contrario bisognerebbe aggiungere degli elementi "termogeni" in grado di sviluppare calore con reazioni non previste e non desiderate, prima fra tutte l'aggiunta di carbone che prolunga il soffiaggio, ma eroga il calore eventualmente necessario. L'equilibramento termico della carica viene ottenuto calcolando il giusto rapporto fra i componenti termogeni (la ghisa liquida, per se e per la presenza di elementi che si ossidano con reazioni esotermiche) e quelli raffreddanti (principalmente il rottame, il minerale e gli ossidi di ferro). Questo calcolo richiede che si istituisca un bilancio termico del processo ed i connessi bilanci dei materiali.

Tabella 5.2	Incremento di temperatura per ossidazione di 0,01% di vari elementi in ferro fuso						
	Fe	Mn	Cr	P	Si	C	C
ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	0,5	0,7	1,5	2,3	3,1	1,2	3,8
prodotto	(FeO)	(MnO)	(Cr_2O_3)	(P_2O_5)	(SiO_2)	{CO}	{ CO_2 }

In tabella 5.2 sono riportati, a titolo di esempio, gli incrementi di temperatura prodotti dalla formazione di ossido puro per combustione di 0,01% in peso in ferro liquido a 1400°C .

Calcolo della carica - La carica del convertitore va proporzionata, colata per colata, con opportune correzioni, sulla base del bilancio termico. Nell'impostazione di ogni sistema di calcolo occorre tener conto dell'incidenza della variabilità occasionale di parametri influenzanti il bilancio termico; quindi dell'incidenza di numerosi fattori di disturbo, che influiscono in modo non esattamente determinabile sul processo e che contribuiscono a renderlo più complesso rispetto agli schemi teorici ora sviluppati. Occorre introdurre accanto ad equazioni ed a costanti di tipo chimico-fisico ben note (quali ad esempio calori di reazione o calori specifici), fattori correttivi di carattere empirico desunti con studi a base statistica utilizzando dati storici di colate antecedenti. Si sviluppa così un sistema di calcolo teorico-empirico per il proporzionamento della carica, che tiene conto della variabilità di parametri quali: analisi e temperatura della ghisa in carica, intervallo fra le due colate successive, stato di usura del rivestimento refrattario del convertitore, condotta del soffiaggio, e così via. Il sistema di calcolo fornisce la quantità di raffreddanti da impiegare (minerale e rottame), la quantità di calce ed il volume di ossigeno da soffiare per la colata.

Il controllo del processo a ossigeno - Nel caso dei processi di conversione la regolazione delle condizioni finali, del contenuto di carbonio e della temperatura dell'acciaio, riveste grande importanza, come del resto in tutti i procedimenti di fabbricazione dell'acciaio. Ma l'elevata velocità di questi processi rende difficili gli interventi correttivi da parte dell'operatore, anche per la difficoltà di effettuare il prelievo di campioni di acciaio e di scoria e di misurare la temperatura senza interrompere il soffiaggio ed inclinare il convertitore. Per fornire indicazioni all'operatore verso la fine del soffiaggio si sono sviluppate attrezzature e procedimenti di misura della temperatura e d'analisi del carbonio: ad esempio immergendo nel bagno senza interrompere il soffiaggio, una lancia ausiliaria a testa sensibile, munita di una termocoppia terminale. Spesso è necessario effettuare a fine soffiaggio le correzioni, quando siano state fatte le analisi dell'acciaio e la misura di temperatura. Quanto meno frequenti sono queste correzioni, tanto maggiore è il grado di controllo che si è ottenuto sul processo.

I risultati del processo nei termini di un controllo così definito, dipendono da numerosi fattori e condizioni:

1. stabilità e riproducibilità del processo in sé stesso,
2. ripetitività delle procedure operative seguite e loro standardizzazione,
3. stabilità delle condizioni di partenza (ad esempio costanza dei tipi delle materie prime impiegate e della loro analisi)
4. influenza degli errori e delle indeterminanze nella misura delle variabili interessanti il processo ed il controllo (ad esempio la temperatura della ghisa liquida e quella finale dell'acciaio).

Queste ed analoghe condizioni sono indipendenti dal sistema di controllo del processo in senso stretto, ma evidentemente lo condizionano.

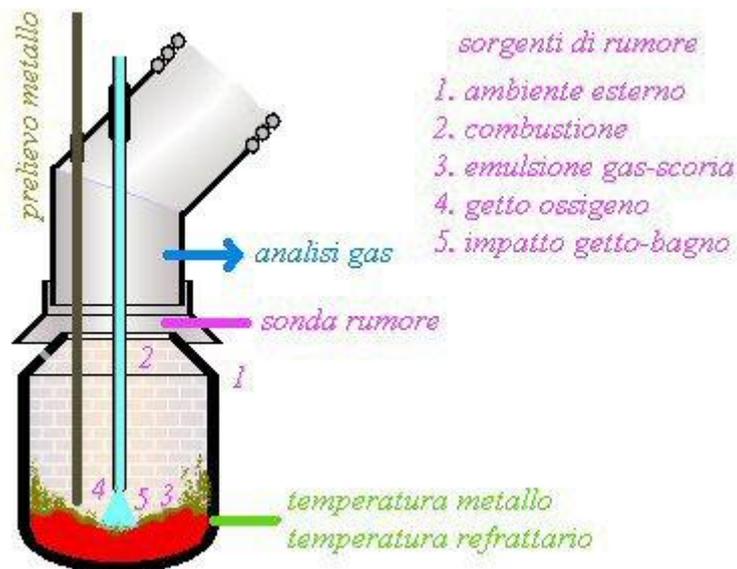


Figura 5.13 – Schema dei sistemi di prelievo dei segnali dal convertitore

Un controllo di processo, applicato ai convertitori a ossigeno, può essere di uno dei due seguenti tipi principali.

1. Controllo statico. In questo caso il sistema di controllo non riceve alcun impulso da misure eseguite nel corso dello svolgimento del processo stesso; quindi esso non è in grado di correggere l'effetto di disturbi agenti in modo casuale, ma può tener conto soltanto dell'effetto di fattori noti a priori ed agenti in modo deterministico sulla base di leggi del processo già stabilite.

2. Controllo dinamico (in *feed back*). In tal caso, vi deve essere la possibilità di effettuare qualche misurazione (fig.5.13), che permetta di conoscere l'effetto dei disturbi casuali che agiscono sul processo. Sulla base di tali informazioni fare delle correzioni alla traiettoria del processo, attenuandone quindi la variabilità di condizioni finali.

Un sistema di controllo del primo tipo richiede che a monte ed a valle del processo vengano effettuate delle misurazioni (di peso, di temperatura, di pressione, di analisi chimica). Si parte dal presupposto che fra tali misurazioni esistono delle precise relazioni quantitative; l'insieme di tali relazioni costituisce il modello di processo. Un insieme di equazioni di bilancio termico e di bilanci materiali, costituisce evidentemente la base per un modello di processo, che può essere impiegato per proporzionare la carica e stabilire la quantità di ossigeno da soffiare.

Ogni reattore metallurgico, e quindi in particolare il convertitore LD, può essere considerato come generatore di segnali chimici e fisici di vario tipo durante l'elaborazione del metallo. C'è una grande attenzione allo sviluppo di sensori in grado di raccogliere questi segnali che devono essere interpretati e valutati per un possibile intervento sul sistema (fig.5.13). La misura, ad esempio, di suoni e vibrazioni nelle fasi di decarburazione, formazione delle scorie, aggiunta di reagenti volatili (come il Mg), formazione di schiuma (*foam*), permette di risalire al processo che

li ha generati e di seguirne costantemente l'evoluzione. La formazione di scorie schiumose, costituite da metallo, scorie e CO, è utile per proteggere in parte i refrattari, diminuendone il consumo. Le schiume possono essere monitorate in continuo perché sono correlate all'effettivo andamento delle reazioni, ma anche per controllare il grado di riempimento del convertitore ed evitare pericolosi fenomeni di fuoriuscita (*slopping*). Viene utilizzato un indice di schiumosità delle scorie I_{ss} , proporzionale alla viscosità η ed inversamente proporzionale alla radice quadrata del prodotto della densità ρ per la tensione superficiale γ (fig.4.2 e tab. 4.2):

$$I_{ss} = K_{ss} \eta / (\rho \gamma)^{1/2}$$

Per il rapido svolgimento dei numerosi calcoli necessari in un sistema di controllo di questo tipo, per la raccolta (anche diretta) dei dati storici (misure) e per una loro utilizzazione per studi a carattere statistico al fine di migliorare l'efficienza del modello rappresentativo del processo (e, quindi, la sua aderenza alla realtà delle operazioni industriali), tutto il sistema è gestito per via informatica. Occorre inoltre affinare al massimo l'efficienza delle misure e contenerne gli errori, che possono incidere pesantemente dato che si lavora su un sistema "sporco".

Per quanto il modello previsionale sia valido ed aderente alla realtà e per quanto le misure siano svolte con accuratezza, è chiaro che un sistema di controllo di tipo statico (o predittivo) trova dei limiti difficilmente superabili, per l'incapacità di tener conto delle innumerevoli incertezze e perturbazioni che intervengono in un sistema reale.

I sistemi di controllo del processo della conversione a ossigeno si basano su una previsione iniziale e su correzioni di tipo dinamico, poiché vi è sempre la necessità dell'adattamento a particolari situazioni d'impianto, di materie prime impiegate e di condotta delle operazioni. Un punto importante di diversificazione fra i diversi sistemi ideati consiste nella scelta del tipo di misura da farsi nel corso del processo, sulla quale poi verrà basato l'intervento correttivo da operare sul procedimento medesimo.

Le misure che vengono effettuate durante la conversione sono raggruppabili in dirette ed indirette, continue e discontinue, come per esempio:

- a) misure indirette continue: volume ed analisi gas in uscita, emissività fiamma, temperatura dei fumi, dilatazione termica lancia, temperatura testa lancia, sonda a rumore.
- b) misure dirette continue: temperatura bagno.
- c) misure dirette discontinue: prelievo di metallo ed analisi di T e [C].

Il parametro più importante da misurare è il contenuto di carbonio e, nella parte finale del processo, la velocità di decarburazione $-dC/dt$. L'analisi diretta della composizione chimica del bagno mediante prelievi in continua è sia difficile che poco significativa, a causa della disomogeneità intrinseca al sistema che prevede lo sviluppo di reazioni localizzate nella zona di impatto del getto di ossigeno o all'interfaccia metallo/scoria. Valutazioni semi-quantitative vengono effettuate mediante misure su diverse grandezze, come l'analisi continua dei gas di conversione in uscita e misura del loro volume, misure di rumore, di temperatura della testa della lancia, di emissività della fiamma... Da queste misure, opportunamente integrate nel tempo, è possibile risalire al peso di carbonio in uscita; quindi, istante per istante, al carbonio residuo nel metallo (carbometria continua) ed anche conoscere la velocità di decarburazione.

La velocità di decarburazione $-dC/dt$, a parità di condizioni di soffiaggio, cresce col tempo di soffiaggio da zero ad un valore caratteristico che si mantiene costante per la maggior parte della conversione su valori di 0,25-0,30 %C min^{-1} , per decrescere poi nella parte finale (fig. 5.14). L'ossigeno viene prima impegnato nelle reazioni di ossidazione di elementi più ossidabili del carbonio, poi, nella fase intermedia, si lega quantitativamente al carbonio e, quindi, quando il tenore di carbonio diventa sempre minore, inizia ad ossidare anche altri elementi, primo fra tutti il ferro (fig. 5.11).

La misura dei volumi di gas va effettuata tanto sui gas all'ingresso quanto su quelli in uscita dal convertitore. Quest'ultima non può essere disgiunta da esami sulla composizione chimica per tener conto delle diverse origini dei prodotti gassosi e di reazioni parassite, come quelle di ossidazione dell'ossido di carbonio ad anidride carbonica ad opera dell'ossigeno presente nell'interno del convertitore o di quello trascinato dal flusso di aria risucchiato attraverso la cap-

pa dei fumi. La presenza di azoto nella composizione del gas permette di valutare facilmente l'entità di questo flusso. L'inevitabile trascinamento di polveri crea problemi alla correttezza della misura.

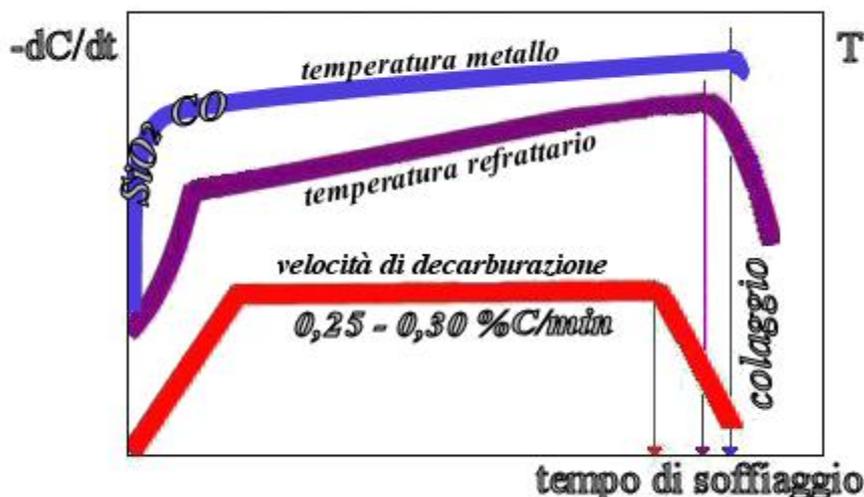


Figura 5.14 – Schema dei segnali di temperatura prelevabili dal convertitore

Una misura diretta continua della temperatura del bagno e della sua composizione chimica è stata sviluppata con il sistema VAI-CON[®], che prevede un accesso sotto il pelo libero del metallo tramite una lancia affogata nel refrattario che permette il contatto visivo con il metallo in elaborazione, garantito dal soffiaggio continuo di un gas protettivo come l'argon (fig. 5.15). Un fascio laser inviato dall'esterno provoca l'eccitazione degli atomi del metallo e lo spettro di risposta viene convogliato nello spettrometro che lavora nell'infrarosso e nell'ultravioletto così da fornire una misura della temperatura ed un'analisi chimica locali. Il sistema di spettroscopia al plasma indotta da radiazione laser interagisce col bagno metallico solo attraverso segnali ottici e permette di effettuare misure continue in tempo reale.

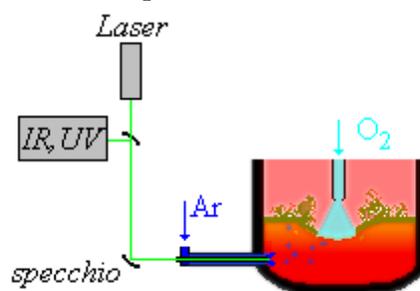


Figura 5.15 – Schema di analisi diretta continua nel bagno

Per la gestione dell'acciaiera occorrono anche misure di pressione dei gas in ingresso, di pesi dei materiali di carica e delle aggiunte e di posizione dei vari componenti (lancia, convertitore, siviere...).

I problemi di sicurezza ambientale in acciaiera sono particolarmente sentiti, sia nei confronti degli operatori interni che dell'ambiente circostante. In fig. 5.16 sono riportate alcune fonti di inquinamento da parte del convertitore LD.

Problemi di contaminazione radioattiva in acciaiera, citati in fig. 5.16, riguardano l'eventuale utilizzo non controllato di rottami provenienti dalla demolizione di impianti o macchinari dell'industria nucleare o contenenti sorgenti usate in campo biomedico o di misure industriali smaltite irregolarmente. Casi di contaminazione dolosa si sono verificati per la presenza di sorgenti radioattive schermate, e, quindi, non rivelabili, il cui contenitore si è poi fuso nell'acciaio. In tal caso eventuali elementi radioattivi contaminano non solo il metallo fuso ed il

prodotto che ne deriva, ma anche scorie, gas, refrattari e, in cascata, impianti e ambienti interessati dai flussi a valle dei prodotti contaminati.

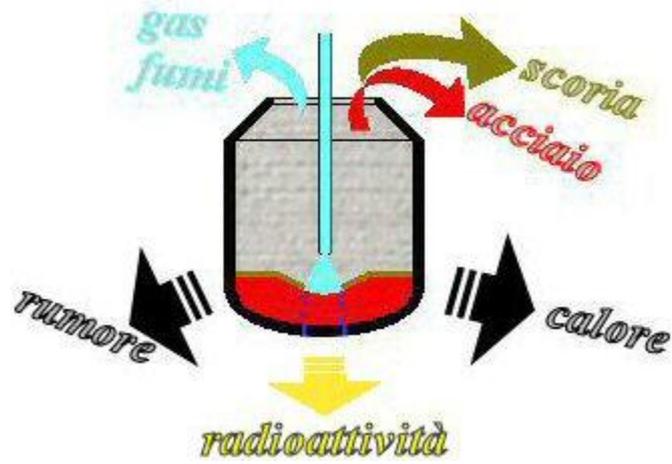


Figura 5.16 – Fonti di inquinamento di un convertitore LD

Capitolo 6 LA FABBRICAZIONE DELL'ACCIAIO AL FORNO ELETTRICO

La scoperta dell'arco che scocca fra due elettrodi di carbonio risale al 1800 per opera di H.Davy ed il primo tentativo di fondere il ferro mediante l'impiego di calore, che l'arco irradia ad altissima temperatura fu operato da Siemens nel 1878. Ma nei vent'anni che seguirono l'elettro-siderurgia ebbe ben pochi sviluppi, dato che i tempi non erano ancora maturi e che l'energia disponibile era limitata ed il suo costo molto alto. Agli inizi del secolo, Héroult in Francia, Stassano in Italia, Kjellin in Svezia, idearono e costruirono tre diversi tipi di forni elettrici per produrre acciaio su scala industriale. Mentre il forno di Héroult rappresenta il primo esemplare di forno ad arco diretto, nel quale anche la carica è attraversata dalla corrente dell'arco, quello di Stassano fu il prototipo dei forni ad arco indiretto o radiante ed il Kjellin di quelli ad induzione.

La metallurgia della fabbricazione dell'acciaio al forno elettrico ha avuto sviluppi più lenti rispetto al forno stesso. Le doti di flessibilità metallurgica di questo forno furono comprese ed utilizzate a pieno solo in un secondo tempo; in origine il forno elettrico fu considerato solo sotto il suo aspetto di forno fusorio. Le possibilità metallurgiche del forno elettrico dipendono da due fatti fondamentali: 1. possibilità di controllare in una certa misura il potenziale ossigeno nel sistema metallurgico, potendosi realizzare anche condizioni di scoria moderatamente riducenti nei confronti del bagno metallico; 2. flessibilità di carattere termico, che consente all'operatore di dosare nel modo più opportuno la somministrazione del calore, in relazione alle esigenze metallurgiche del processo.

Le doti di flessibilità metallurgica fanno del forno elettrico uno strumento praticamente insostituibile nel campo della produzione degli acciai legati, speciali e di alta qualità, per la possibilità di controllo di tipo chimico-fisico sul livello di ossidazione delle scorie che esso offre. Tale controllo rende inoltre possibile ottenere una buona desolfurazione dell'acciaio ed il contenimento delle inclusioni non metalliche, sia con riguardo agli ossidi che ai solfuri.

Il forno elettrico possiede inoltre notevole flessibilità di carattere impiantistico, potendosi costruire unità di una vasta gamma di capacità, da 0,5-1 t sino a 400 t, per i forni del tipo ad arco, con valori tipici di 80-120 t, per diametri interni da 1,5 a 8 m.

Un aspetto importante, che in molte circostanze ha frenato e limitato lo sviluppo del forno elettrico, è il costo dell'energia, che incide sensibilmente sul costo totale di fabbricazione dell'acciaio. Per quanto riguarda le materie prime che impiega, essendo essenzialmente un forno fusorio adatto a trattare una carica solida, è svincolato dall'impiego di carica liquida e quindi idoneo ad essere adottato fuori dell'ambito dello stabilimento siderurgico a ciclo integrale. Lavorando principalmente rottami di ferro è avvantaggiato in quelle aree a forte concentrazione industriale, ove non sia presente la siderurgia integrale e ove vi sia contemporaneamente produzione di rottami ed un vicino ampio mercato utilizzatore dell'acciaio.

Altri fattori che hanno fornito impulso allo sviluppo di questo tipo di forno sono i seguenti: 1. possibilità di realizzare impianti di capacità produttiva relativamente modesta e con immobilizzi contenuti (anche in senso relativo, ossia rapportati alla capacità produttiva); 2. possibilità di costruzione di forni ad arco di grandi dimensioni (superiore alle 400 t), alimentati da potenti trasformatori, con grande capacità fusoria, tempi di colata ridotti e grande capacità produttiva.

FORNI ELETTRICI FUSORI

L'energia elettrica può essere utilizzata in vari modi per produrre calore a temperatura elevata. Escludendo quelle tecniche di trasformazione della energia elettrica in termica, che non possono essere convenientemente adottate alle alte temperature necessarie alla produzione di acciai, si hanno le seguenti possibilità.

1. Forni a resistenza elettrica, in cui la corrente passa attraverso il materiale da fondere. E' questo il caso dei forni a induzione, nei quali l'energia elettrica è trasformata in calore direttamente all'interno della carica, per resistenza.

2. Forni ad arco indiretto, nei quali il bagno metallico è riscaldato per irraggiamento da parte di un arco, che si sviluppa fra gli elettrodi al disopra di esso. Il bagno non è percorso da corrente. Non hanno interesse pratico in siderurgia.
3. Forni ad arco diretto, nei quali la corrente dell'arco passa attraverso il bagno metallico. In questi forni gli archi scoccano fra elettrodi e bagno ed il circuito elettrico secondario si chiude nel bagno stesso.

Forni a induzione - I forni a induzione sono costituiti da un avvolgimento primario, che viene alimentato dalla rete, e da un circuito secondario, in cui avviene la trasformazione dell'energia elettrica in calore, per effetto di resistenza alle correnti indotte. Il circuito secondario è in sostanza costituito da una sola spira in corto circuito, formata dalla stessa carica metallica da fondere o dal metallo fuso. L'energia è trasmessa dal primario al secondario per induzione elettromagnetica. A seconda di come è realizzato il concatenamento del flusso magnetico inducente con la carica metallica, si hanno i due casi dei forni a bassa ed alta frequenza. I forni a bassa frequenza (frequenza di rete) debbono essere muniti di nucleo di ferro lamellare che realizzi l'accoppiamento magnetico primario-secondario. In fig. 6.1, a destra, è schematizzato il funzionamento di un forno a canali, che funziona come un trasformatore in corto circuito, con l'induttore tradizionale e l'indotto costituito da una sola spira. I forni a frequenza media ed alta (fig.6.1 a sinistra) non hanno nucleo. La carica metallica viene attraversata dal flusso magnetico alternato, generato dalla corrente che percorre l'avvolgimento primario; questo è costituito da una bobina avvolta direttamente attorno al crogiuolo. La bassa permeabilità magnetica di tale circuito, che si chiude attraverso l'aria all'esterno del crogiuolo, viene compensata con l'impiego dell'alta frequenza. La forza elettromotrice indotta nella carica metallica è proporzionale alla frequenza ed al flusso magnetico concatenato.

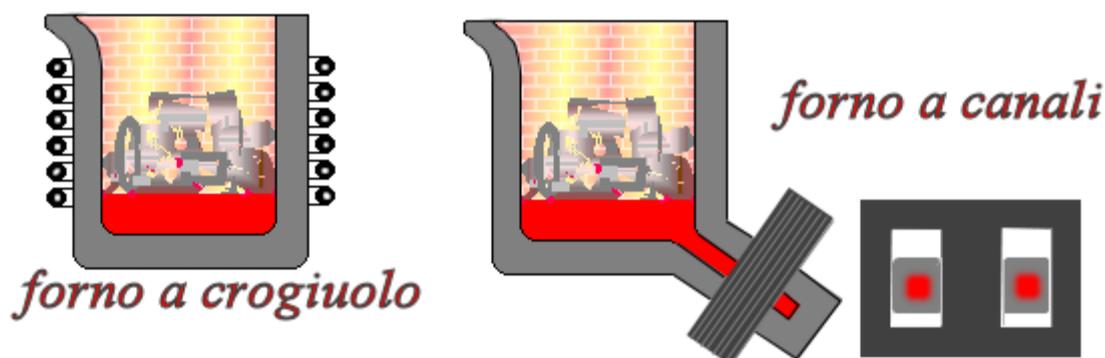


Figura 6.1 – Schema di funzionamento di forni elettrici ad induzione per la fusione di materiali metallici

I forni a induzione sono largamente impiegati nella produzione delle leghe non ferrose e delle ghise speciali (in alternativa al cubilotto). Quelli ad alta frequenza sono usati anche per la fabbricazione di acciai speciali ad alto tenore di lega. La capacità dei forni ad alta frequenza per acciaio può arrivare a 100t. Il consumo di energia per 1a fusione si aggira sui 650 kWh a tonnellata di acciaio a fronte di un bisogno teorico di 375 kWh per fondere e portare a 1600 °C 1 tonnellata di ferro (vedi fig. 1.6 e tabella sui dati termodinamici del ferro nelle pagine finali). Esistono forni a rivestimento refrattario sia acido che basico.

Non si effettua mai nessun processo di affinazione nei forni a rivestimento acido, ma anche in quelli basici un'affinazione è svolta solo in casi particolari. Per questo motivo non si lavora con copertura di scoria sul metallo.

Le correnti indotte, che generano il calore, provocano anche intensi movimenti rotatori in seno al metallo liquido, che agevolano ed accelerano la fusione e che successivamente favoriscono l'omogeneità chimica e di temperatura dell'acciaio.

Nei forni a induzione è così possibile mantenere la temperatura finale dell'acciaio entro limiti di controllo molto stretti, dell'ordine di $\pm 3^{\circ}\text{C}$, come è richiesto dai sistemi di colata continua.

E' facile attrezzare i forni a induzione per lavorare sottovuoto o in speciali atmosfere protettive, includendo tutto l'assieme del forno e della lingottiera in autoclave, nella quale può essere praticato il vuoto oppure mantenuta l'atmosfera protettiva. Si conduce così in assenza d'aria la fusione e la successiva colata dell'acciaio, che viene versato direttamente nella lingottiera predisposta sotto al forno. I forni ad induzione sotto vuoto o in atmosfera protettiva sono largamente impiegati nella fabbricazione di acciai ad altissimo tenore di lega e di leghe speciali e sono indispensabili se queste contengono elevate percentuali di elementi, quale il titanio.

Forni elettrici ad arco (EAF, *Electric Arc Furnace*) – I forni ad arco sfruttano la potenza erogata da una scarica generata per ionizzazione del mezzo gassoso interposto tra due elettrodi a differente potenziale. Il plasma che si genera, caratterizzato da un'elevata instabilità, permette il passaggio della corrente, tanto più facilmente quanto maggiore è la sua temperatura. Caratteristica dell'arco elettrico è quella di convertire in calore una grande quantità di energia confinata entro un limitato volume, nel quale quindi si raggiungono temperature elevate, dell'ordine di 20.000°C nella zona centrale e di 3500°C nella zona esterna della colonna di plasma.

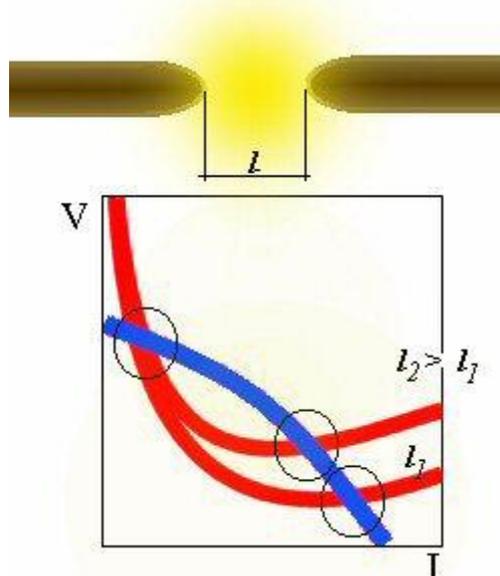


Figura 6.2 – Schema dei campi di funzionamento dell'arco elettrico al variare della lunghezza da l_1 ad $l_2 > l_1$

Una volta innescato l'arco, a parità di distanza tra gli elettrodi, all'aumentare della corrente aumenta la ionizzazione del mezzo ed occorre una tensione applicata sempre minore; raggiunto un minimo di tensione, per ottenere ulteriori incrementi di corrente occorre applicare tensioni crescenti, perché ad alte densità di corrente aumentano i fenomeni dissipativi. In fig. 6.2 è mostrata la caratteristica "discendente" della curva V-I, che rispecchia tali fenomeni. Se aumenta la distanza tra gli elettrodi, occorre aumentare la tensione applicata per sostenere l'arco ed evitarne lo spegnimento; se l'arco si accorcia, aumenta la densità di carica, la temperatura e la conducibilità così da avere un maggior passaggio di corrente con una minor tensione applicata. Nell'alimentazione in corrente alternata si ha accensione e spegnimento per ogni ciclo, compatibili con l'elevata temperatura mantenuta dall'elettrodo.

In fig. 6.3 è riportata la curva tensione-corrente dell'arco durante un intero ciclo in corrente alternata, con accensione e spegnimento dell'arco durante l'inversione di polarità. Ad ogni ciclo, per aumentare la corrente, occorre aumentare la differenza di potenziale ai capi dell'arco, finché non si raggiunge una condizione di ionizzazione così intensa da produrre una corrente di grande intensità anche con tensione decrescente. Nel caso specifico dell'acciaieria, il materiale ferroso presente fonde e contribuisce alla formazione del plasma in vario modo con gli elementi di lega eventualmente presenti.

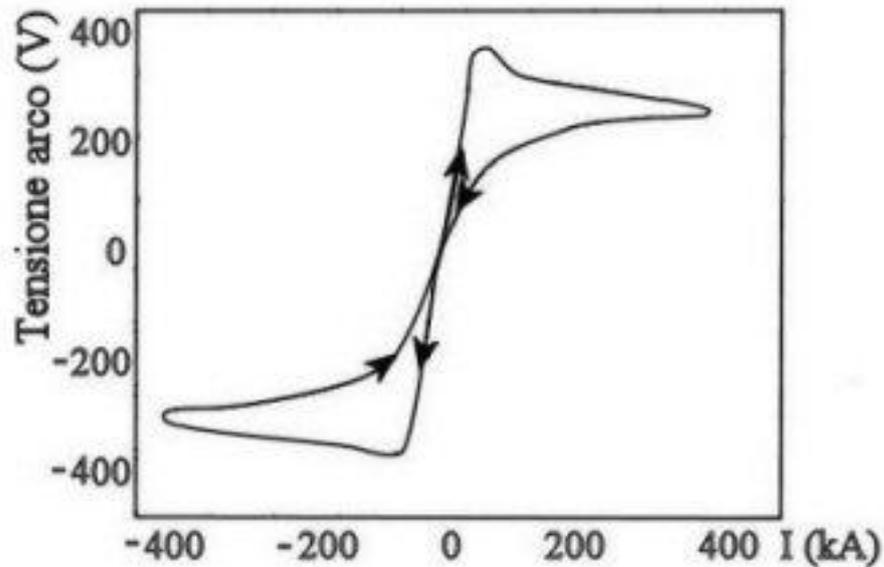


Figura 6.3 – Curva caratteristica tensione-corrente dell'arco tra due elettrodi durante un intero ciclo, con inversione di polarità

I forni ad arco indiretto (o radiante), nei quali l'arco si chiude tra due elettrodi posti al di sopra della carica, trovano impiego limitato alle piccole capacità ed alla fabbricazione di prodotti speciali, nel campo delle ghise e dei metalli e leghe non ferrose, per lo più in piccole fonderie con limitati programmi di produzione. Sono generalmente forni monofasi, con crogiuolo cilindrico ad asse orizzontale, con la possibilità di realizzare un movimento oscillante attorno a tale asse. Essendo monofasi sono muniti di una coppia di elettrodi, di carbonio o di grafite, disposti longitudinalmente lungo l'asse del crogiuolo (fig.6.4 a sinistra).

La tecnologia più diffusa in siderurgia è quella dei forni ad arco diretto (tipo Héroult), nei quali l'arco si chiude attraverso la carica metallica prima solida e poi liquida. A questo tipo di forno (fig.6.4) ci si riferisce nel seguito con il termine "forni elettrici ad arco" o "forni ad arco" .

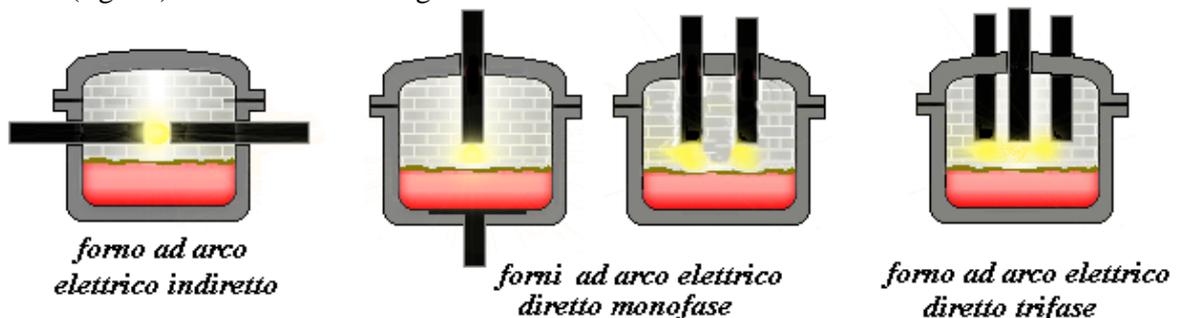


Figura 6.4 – Schema di funzionamento di forni elettrici ad arco

I forni elettrici ad arco sono costituiti da un crogiuolo cilindrico ad asse verticale, composto di un fasciame in lamiera internamente rivestito in refrattario. Il crogiuolo è ricoperto da una volta mobile che consente di scoprire completamente il crogiuolo e di caricare rapidamente il forno dall'alto mediante carroponte e ceste di carica. Vi sono una o due porte, disposte lateralmente nello involucro del crogiuolo, che consentono l'accesso al suo interno per tutte le operazioni inerenti alla condotta del forno e della colata. Il crogiuolo è oscillante attorno ad un asse orizzontale; esso quindi appoggia su culle e guide a settore circolare ed il movimento è realizzato mediante servomeccanismi di tipo elettromeccanico o idraulico. Il basculamento del crogiuolo serve, oltre che per spillare la colata e versarla in siviera (attraverso un foro ed un canale di colata), anche per agevolare le operazioni di scorifica, che sono effettuate attraverso le porte.

I forni ad arco più diffusi sono di tipo trifase; sono quindi muniti di tre elettrodi di grafite, che penetrano entro il crogiuolo attraverso tre aperture di passaggio circolari previste nella volta

disposte secondo i tre vertici di un triangolo equilatero (fig. 6.4 a destra). L'arco scocca fra l'estremità di ciascuno dei tre elettrodi di grafite e la carica metallica; questa è percorsa dalla corrente ed il circuito secondario del trasformatore che alimenta il forno si chiude attraverso la carica. Il plasma è costituito dalla ionizzazione parziale dell'aria e dei vapori metallici provenienti dalla carica; il calore è trasmesso all'ambiente per convezione e per irraggiamento. Gli elettrodi sono serrati da morse conduttrici e sostenuti da equipaggiamenti mobili che scorrono su guide verticali (le cosiddette colonne porta elettrodi). Le morse portacorrente sono collegate elettricamente alle sbarre del secondario del trasformatore, mediante conduttori. Data la mobilità di tutto l'insieme elettrodo-morsa-colonna porta elettrodo il tratto terminale dei conduttori sino al trasformatore è realizzato con cavi flessibili in rame; il tratto successivo, sino alla morsa può essere realizzato mediante sbarre o tubi in rame con raffreddamento ad acqua, sostenuti dai porta elettrodi. Si stanno diffondendo anche forni ad arco diretto monofase (fig. 6.4 al centro), nei quali l'arco si chiude tra un singolo elettrodo che cala dalla volta e la base del forno resa conduttrice, oppure tra due elettrodi che scendono dall'alto.

Il sistema di regolazione agisce sulla posizione delle colonne portaelettrodo, mediante servomeccanismi di tipo elettromeccanico idraulico (fig.6.5). La tensione d'arco, a parità di corrente, è funzione della distanza elettrodo-carica metallica e cresce con essa. Quindi per una data condizione di funzionamento (espressa in termini di potenza), si realizza una condizione di arco stabile regolando la distanza elettrodo-carica, in relazione alla curva caratteristica di tensione al secondario del trasformatore (figg. 6.2 e 6.3). Vi sono diversi sistemi di regolazione che si basano sulle variazioni di tensione e di corrente, connesse con le irregolarità di assorbimento di energia da parte dell'arco. Tali variazioni si trasformano in impulsi nel sistema di regolazione, che determinano un sollevamento dell'elettrodo nel caso di aumento nell'assorbimento di energia e viceversa un suo abbassamento nel caso di diminuzione. In tal modo la regolazione mantiene praticamente costante la lunghezza d'arco, che risulta funzione principalmente della tensione di lavoro.



Figura 6.5 – Schema di alimentazione elettrica di un forno ad arco

Il forno è alimentato da un trasformatore, il cui secondario deve poter fornire l'energia a varie tensioni; pertanto è sempre munito di variatore di tensione. Variando la tensione (e quindi anche la lunghezza dell'arco) e per ogni tensione variando la corrente, si regola la potenza e l'erogazione di calore a seconda delle esigenze della fusione e dell'affinazione. Tali possibilità di regolazione, se ben utilizzate, consentono all'operatore di effettuare aggiustaggi anche di grande finezza nella condotta della colata. Il trasformatore (fig. 6.5) deve essere installato il più vicino possibile al forno, per contenere al massimo le perdite elettriche fra le sbarre del suo secondario e l'elettrodo.

La tensione di alimentazione dei forni ad arco è dell'ordine di centinaia di Volt, con tendenza nei forni di elevata potenza fusoria a superare i 1000 V. Un importante parametro di proporzionamento del forno è la scelta della potenza del trasformatore in relazione alle dimensioni

ed alla capacità del forno: potenza specifica del trasformatore (espressa, ad esempio, in kVA/t di carica) è il principale parametro caratterizzante la potenza fusoria del forno.

I refrattari - La grandissima maggioranza dei forni elettrici ad arco è a rivestimento basico, benché per qualche particolare applicazione siano utilizzati forni a rivestimento acido, limitatamente ad unità di piccola capacità.

La suola del forno è generalmente costituita di due parti: rivestimento di sicurezza, sul quale viene costruita la suola vera e propria. Il rivestimento di sicurezza è in mattoni di magnesite colata, disposti nella parte più bassa e su più corsi (generalmente due). La suola vera e propria è costituita da una pigiata. Le acciaierie europee (in particolare quelle italiane) impiegano la pigiata in dolomite cotta, in granulometria fine, che sinterizza a contatto con l'acciaio liquido nel corso delle prime colate.

L'altro refrattario largamente usato per la suola dei forni basici è la magnesite. La magnesite impiegata a tale scopo è periclasio ad alto tenore di magnesia, con limitati tenori di impurezze, che agiscono da fondenti. La suola in pigiata di magnesite è particolarmente diffusa negli Stati Uniti, impiegandosi catrame anidro come legante. Per il rivestimento delle pareti, compresa la zona esposta all'attacco delle scorie, le soluzioni più comunemente adottate sono due: blocchi di dolomite prefabbricati e mattoni a base di magnesia. La prima soluzione è più largamente diffusa in Europa. Si costruisce il rivestimento con pochi blocchi prefabbricati, di grandi dimensioni, in dolomite legata con catrame e formata ad elevata pressione, con armature interne di ferro. L'altro sistema costruttivo per le pareti del crogiuolo è quello in mattoni di magnesio-cromite chimicamente legati, eventualmente scatolati con lamierino di ferro in corrispondenza ai giunti. Va estendendosi l'impiego dei nuovi tipi di mattoni ad alta densità, in magnesite naturale a basso tenore in ossido di ferro, cotta ad elevata temperatura; dei tipi in magnesio-cromite direttamente legati; dei tipi in magnesite impregnati con catrame (particolarmente nella zona esposta all'attacco scoria).

La volta del forno è severamente sollecitata in quanto esposta all'irradiazione diretta da parte dell'arco specialmente verso la fine della fusione; inoltre il materiale che la costituisce deve avere buone caratteristiche di resistenza agli sbalzi termici cui essa è sottoposta durante le operazioni di carica del forno, nell'intervallo fra colate successive e nel caso di un funzionamento intermittente del forno. Nella costruzione della volta si fa sempre più ricorso a refrattari alluminosi (70-90% Al_2O_3); i mattoni sono disposti in anelli concentrici. Nella zona centrale degli alveoli, attraverso i quali penetrano gli elettrodi e che è la più sollecitata, si ricorre a pigiate di materiali ad elevata percentuale di allumina.

Nei moderni forni di elevata potenza fusoria le sollecitazioni e le azioni distruttive esercitate sui refrattari vanno grandemente crescendo. A tale situazione si è fatto fronte non solo con l'impiego di refrattari in grado di meglio resistere a tali più gravose condizioni di impiego, ma anche estendendo sempre più l'impiego di corpi raffreddanti a circolazione d'acqua (pannelli di raffreddamento nelle zone più sollecitate della volta e delle pareti del forno). Le maggiori perdite termiche che tale tecnica comporta e la maggiore complessità costruttiva, vengono compensate dall'accorciamento della durata di colata, ottenuta con l'aumento della potenza fusoria.

Caratteristiche costruttive e di utenza elettrica - Nel proporzionamento del trasformatore alla capacità di carica del forno, che ne determina le caratteristiche di potenza fusoria, si è assistito in questi anni ad un notevole incremento di potenza. Essa può essere espressa come potenza elettrica totale specifica, ossia riferita alla tonnellata di carica (kVA/t). In relazione a questa tendenza si hanno, per i forni di maggior dimensione (UHP *Ultra high power*), trasformatori oltre i 100 MVA corrispondenti ad almeno 1000 kVA/t.

Il forno elettrico, anche quando è di dimensioni relativamente modeste, è sempre un grosso utente di energia elettrica e ciò pone alcuni problemi per il suo inserimento nelle reti di alimentazione. L'utilizzazione dell'energia avviene con un fattore di potenza abbastanza elevato, ma variabile e non bilanciato tra le diverse fasi. E inoltre c'è l'inconveniente della discontinuità del prelievo sia a scala macroscopica sia microscopica, con frequenti disinserzioni e improvvise

punte di assorbimento istantaneo (fig.6.6), che si verificano particolarmente all'inizio della fusione per i frequenti cortocircuiti dovuti all'instabilità dell'arco sulla carica fredda ed al frangimento del rottame. Ciò può determinare disturbi nelle reti quali fluttuazioni di tensione (*flicker*) che producono effetti visibili sull'illuminazione con lampade ad incandescenza. L'impiego delle forti potenze nel periodo di fusione tende a peggiorare l'utilizzazione dell'impianto in relazione al costo del trasformatore, mentre l'elevato impegno di potenza determina un maggior costo per l'energia. Le esigenze di messa a punto compositiva richiedono un periodo di tempo variabile a seconda delle qualità dell'acciaio prodotto, con esercizio del trasformatore a carico ridotto per il limitato fabbisogno termico.

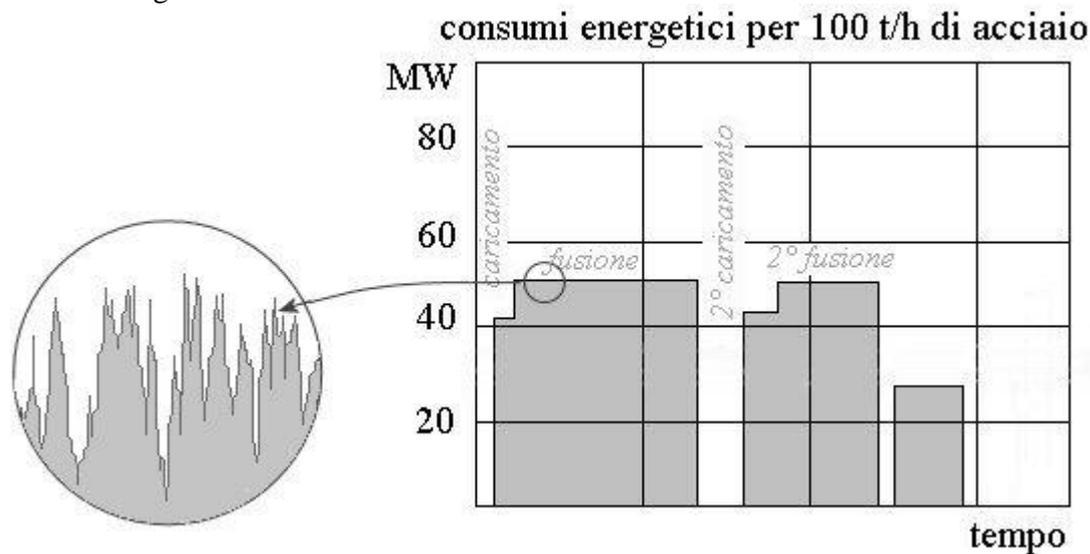


Figura 6.6 – Schema dei blocchi di prelievo di potenza in un'acciaieria elettrica ad arco.

Vi è quindi un notevole interesse economico all'accelerazione dei processi metallurgici dell'affinazione, particolarmente quando il forno è utilizzato per la produzione di acciai al carbonio di qualità comune (affinazione veloce). Sotto questo aspetto il forno elettrico di tipo moderno ad elevata potenza fusoria rende molto interessante l'adozione di tecniche di affinazione e messa a punto dell'acciaio liquido fuori del forno. Queste possono consentire un'accelerazione notevole dell'affinazione in forno, senza pregiudizio per la qualità dell'acciaio prodotto, consentendo una migliore utilizzazione della potenza elettrica.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati forni elettrici ad arco che lavorano in corrente continua, costituiti da un solo elettrodo di grafite che scende dalla volta, mentre il circuito si chiude attraverso il bagno metallico sul secondo elettrodo che è costituito dalla suola conduttrice. I vantaggi della corrente continua con un solo elettrodo consistono in:

- maggiore stabilità dell'arco, con conseguente minore consumo dell'elettrodo. L'arco scocca con un'angolazione fino a 30° sul bagno fuso e tende a ruotare continuamente lungo l'asse verticale per effetto del campo magnetico.
- migliore rendimento nel trasferimento di potenza al bagno, connesso alla miglior localizzazione della "zona calda" centrale rispetto alle tre zone caratteristiche del sistema trifase,
- riduzione dei disturbi in rete e del rumore.

La presenza di un solo elettrodo permette di semplificare il disegno della volta del forno, del sistema di brandeggio e dell'impianto elettrico (con l'eccezione del sistema di raddrizzamento della corrente da alternata a continua). L'erogazione della potenza è però concentrata su un solo elettrodo con maggiori disomogeneità rispetto al sistema a tre elettrodi. La formazione di un canale di avanzamento dell'elettrodo, che si può produrre più facilmente che con i tre elettrodi, può provocare frane nel rottame ancora non fuso con pericoli di frattura dell'elettrodo (fig. 6.7). Si può controllare la posizione dell'arco ricorrendo a più elettrodi immersi nella suola alimentati

in modo diseguale, in modo da regolare la temperatura nel forno ed evitare il rischio di zone fredde.

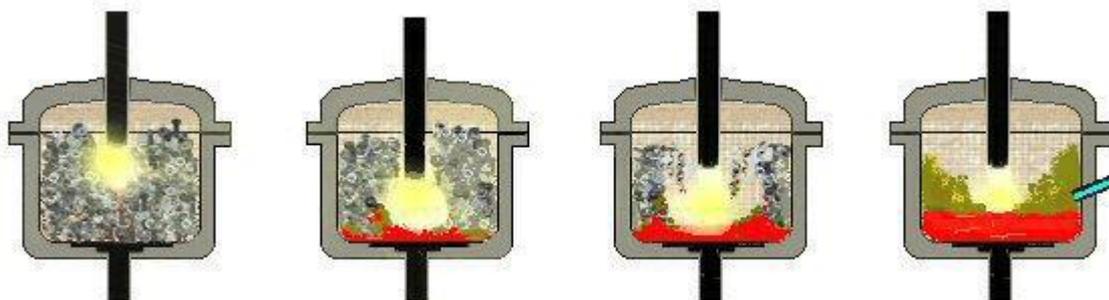


Figura 6.7 – Fusione localizzata della carica di rottame in forno ad arco monolettrodo con la creazione di un canale instabile e la formazione finale di scoria schiumosa

Gli elettrodi - Gli elettrodi portano la corrente all'interno del forno ed alla loro estremità inferiore sono sede dell'arco: essi sono soggetti a notevoli sollecitazioni termiche e meccaniche e ad azioni ossidative a temperature elevate. Debbono pertanto soddisfare ai seguenti principali requisiti:

1. non fusibilità, resistenza alla erosione, alla sublimazione ed all'ossidazione ad alta temperatura;
2. buona conducibilità elettrica e termica;
3. discrete caratteristiche di resistenza meccanica a caldo;
4. basso coefficiente di dilatazione termica e resistenza agli sbalzi di temperatura, anche in condizioni di shock termico;
5. Resistenza all'interazione con scoria ed acciaio liquido.

A tali requisiti rispondono bene solo gli elettrodi di grafite. Questi vengono prodotti a partire da vari tipi di materiali carboniosi, con alto tenore di carbonio fisso, basso tenore di materie volatili, basso contenuto di ceneri: antraciti di alta qualità, coke metallurgico, coke di petrolio. S'impiega pece di catrame quale legante. Dopo una calcinazione delle materie prime a temperatura elevata e preparazione granulometrica, si preparano gli impasti, si formano gli elettrodi e si procede alla loro cottura a temperature dell'ordine di 800C°. Viene poi effettuata una cottura di grafitizzazione, a temperatura molto elevata (attorno ai 3000°C), con riscaldamento elettrico per resistenza. In Tab.6.1 sono riportate alcune caratteristiche degli elettrodi e della grafite impiegata.

Tab. 6.1 - Proprietà della grafite e degli elettrodi	
Densità apparente	1,6 – 1,8 g/cm ³
Conducibilità termica	160 – 300 W/K m
Resistività elettrica	4,5 – 7,5 μΩm
Diametro elettrodi	0,4 – 0,8 m
Lunghezza elettrodi	1,5 – 2,4 m

Gli elettrodi si consumano sulla punta per erosione e sublimazione e sulle superfici laterali per ossidazione a caldo. Si possono rompere se sottoposti ad eccessivi sforzi meccanici (ad esempio, urto di rottami) o a shock termici; in entrambe i casi si produce un aumento del tenore di carbonio nel bagno. L'attuale consumo di elettrodi di grafite è dell'ordine di 1,0 kg per tonnellata di acciaio prodotto.

L'ACCIAIERIA ELETTRICA

Le disposizioni d'impianto di un'acciaieria elettrica con forni ad arco sono svariate, data la molteplicità delle utilizzazioni di questo tipo di forno, che condizionano le soluzioni da adottare. Il forno ad arco è il più largamente utilizzato per la produzione di getti e di fucinati; viene im-

piegato per lingotti in acciaio di qualità, speciali e legati, ed anche per produzioni di massa di acciai al carbonio. Esso consente con facilità ed aggravio di costi limitato, di raggiungere le temperature di colata più alte richieste dalla colata continua nei confronti della colata tradizionale dei lingotti; inoltre la gamma delle capacità intermedie dei forni (dalle 80 alle 120 t circa) ed il loro ritmo di colata offre buone possibilità di sincronizzazione dei forni con la macchina di colata continua, soprattutto per le doti di flessibilità proprie del forno elettrico.

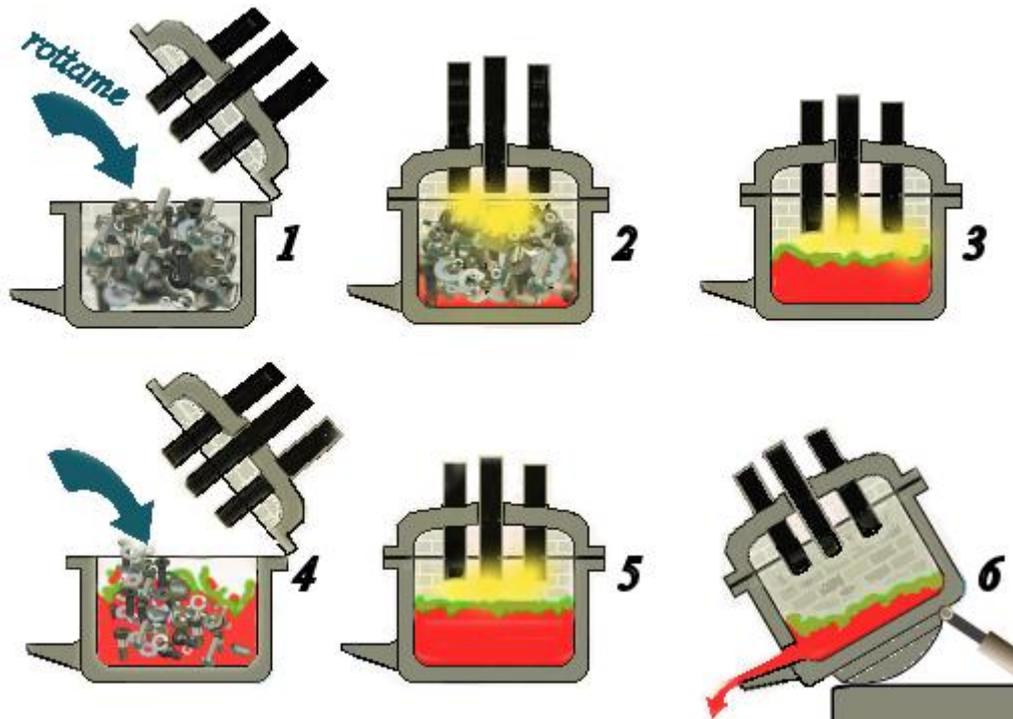


Figura 6.8 – Le fasi operative in un'acciaiera elettrica ad arco: 1. Primo caricamento, 2. Inizio fusione, 3. Fusione prima carica, 4. Secondo caricamento, 5. Seconda fusione e messa a punto compositiva, 6. Colaggio

Una tipica disposizione impiantistica di acciaiera elettrica destinata alla fabbricazione di lingotti o servita da colata continua, comprende i due capannoni affiancati: la campata dei forni e quella di colata. I forni, preferibilmente tutti della medesima capacità, possono andare da 1-2 sino a 4, con disposizione in linea. Alle spalle dei forni sono ubicati il parco dei rottami ed i depositi delle materie prime. Il rottame è trasferito alla carica dei forni mediante ceste di carica, che vengono preparate nella zona dei rottami e mosse trasversalmente alla campata dei forni su carrelli semoventi. I forni sono serviti da carroponti di carica. Una disposizione in linea dei forni ed un afflusso della carica di questo tipo svincola nel modo migliore ogni forno da interferenze con le operazioni di quelle adiacenti. Il preriscaldamento del rottame da 300 a 800°C, eventualmente da parte di fumi caldi provenienti dal forno stesso, permette di ridurre il consumo di energia elettrica e di tagliare i tempi di fusione del rottame. L'incompleta combustione di olii, materie plastiche e di altre sostanze organiche contenute nei rottami può, tuttavia, dar luogo alla formazione di prodotti tossici, come le diossine e i furani ed imporre trattamenti rigorosi sui fumi. I forni elettrici, a differenza dei convertitori per i quali è prevista la rotazione completa sui perni orizzontali, possono essere installati con il piano di lavoro del forno a livello di campagna; le siviere di colata dell'acciaio e le paiole destinate a ricevere le scorie vengono allora disposte in fossa.

Nel capannone dei forni vengono collocate le cabine elettriche, comprendenti i trasformatori di alimentazione di ciascun forno, le stazioni delle pompe per i servizi di comando

idraulico ed oleodinamico e quelle dei compressori d'aria per gli interruttori di potenza e di manovra dei trasformatori, la cabina dei servizi elettrici generali.

La condotta della colata al forno elettrico ad arco - Nel processo di fabbricazione dell'acciaio al forno ad arco si possono distinguere quattro operazioni principali: il caricamento del forno, la fusione del materiale caricato, l'affinazione per il raggiungimento della composizione chimica e della temperatura prescritte per il tipo di acciaio da produrre, il colaggio. Le prime due operazioni, che incidono fortemente sulla produttività del forno, sono da condurre il più velocemente possibile e limitazioni a tale velocità sono poste solo dalle condizioni dell'impianto (sistema di carica adottato, potenza elettrica disponibile) e dal tipo di materiale di carica (ad esempio densità del rottame). La durata dell'affinazione è invece condizionata dal tipo di acciaio da produrre e dai requisiti qualitativi posti in relazione alle materie prime impiegate. Il travaso dell'acciaio elaborato in siviera è l'ultima operazione, condizionata dai tempi tecnici dell'impianto; si può schematicamente assegnare a questa fase quella di preparazione del forno per il trattamento successivo. Per la prima e l'ultima operazione si può considerare un tempo di 15 minuti ciascuna. Il ciclo completo (TTT, *tap to tap*) ha attualmente una durata di meno di un'ora. La tendenza impiantistica è di ridurre quanto possibile tale durata, aumentando la potenza del forno (forni UHP), e preriscaldando la carica (fig.6.9) e inserendo bruciatori di gas e di polverino di carbonio nell'interno del forno (fig.6.10).

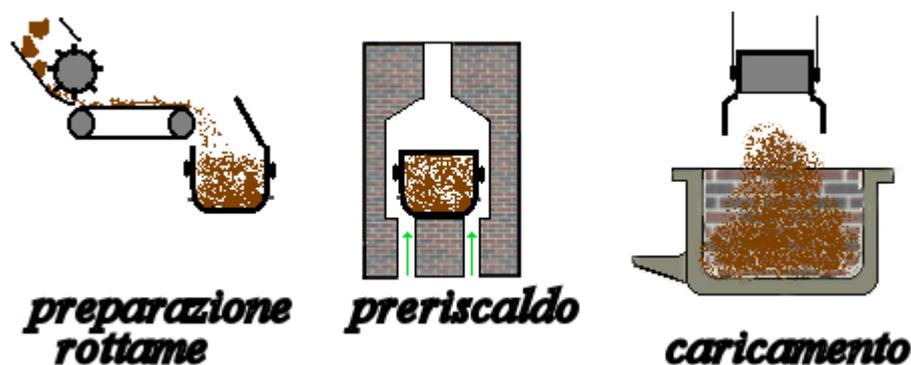


Figura 6.9 – Preparazione del rottame e preriscaldamento in cesta metallica

Con riferimento ai materiali di carica si hanno due tipi di esercizio del forno elettrico con carica solida: processo ghisa-rottame e carbone-rottame. Le differenze fra i due sono abbastanza trascurabili, poiché il quantitativo di ghisa in carica in genere non supera quello minimo necessario per la carburazione, cioè per raggiungere a fine fusione il tenore di carbonio più conveniente per la successiva condotta dell'affinazione: la ghisa in carica difficilmente supera il 10-15% della carica totale. Il tipo di processo più diffuso è quello carbone-rottame, dato che questa carica risulta in molte circostanze la più economica. Per carburare il metallo, l'impiego di coke o antracite viene rimpiazzato ricorrendo a pneumatici triturati, che forniscono carbonio, ma anche ferro (Tab. 6.2).

Un materiale di carica di sempre maggiore interesse per l'impiego nei forni elettrici sono i preridotti di ferro, sotto forma di spugna, pellets o anche di bricchette. Vi è oggi la tendenza all'impiego di preridotti su piena scala industriale, anche per la maggiore pulizia della materia prima in termini di elementi non desiderati. In alternativa all'antracite, una fonte di carbone utilmente caricabile nei forni elettrici è rappresentata dagli pneumatici usati, composti tipicamente da 60-70% C, 15-25% Fe, ma anche, purtroppo da 6-7% H e 1-2% sia di S sia di Zn.

Tabella 6.2 Composizione media pneumatici (% peso)	C	H	O	N	S	Fe	Zn
Automobili	71	7	4	0,5	1	15,5	1
Camion	62	6	3	0,5	1	25,5	2

Nel caso di produzioni di acciai legati è di particolare interesse economico il recupero e l'immagazzinamento in partite ad analisi controllata, dei rottami provenienti da cadute di lavorazioni, da destinare alla produzione di acciai della stessa analisi o di analisi simili, ad esempio di acciai al cromo-nichel. La presenza di componenti metallici e di impurezze nei rottami va giudicata in base alla facilità con cui tali elementi si ossidano e passano in scoria nel corso dell'affinazione ossidante. In relazione a ciò si presenta il problema dell'inquinamento dell'acciaio in oligoelementi provenienti dal rottame. Il problema è sentito nella fabbricazione di alcuni tipi di acciaio particolarmente sensibili alla presenza di tali elementi, anche se in percentuali molto ridotte (ad esempio acciai da stampaggio profondo, da estrusione, da cementazione, per la fabbricazione d'importanti pezzi fucinati). L'inquinamento è più sensibile per quei processi di acciaieria che impiegano alte percentuali di rottame.

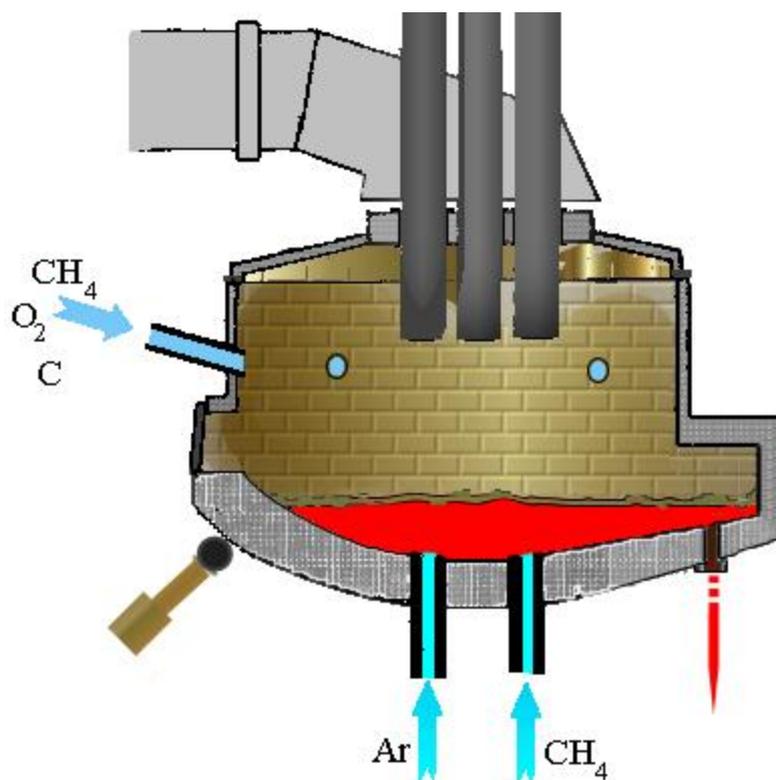


Figura 6.10 – Flussi di gas in un forno ad arco con scarico laterale dell'acciaio dal fondo (EBT, eccentric bottom tapping)

Subito dopo la carica ha inizio la fusione. Il trasformatore del forno durante tale periodo viene utilizzato alla massima potenza per la quale è stato previsto. Nei primi minuti, quando gli elettrodi lavorano ancora in posizione alta in prossimità della volta e l'arco è fortemente instabile (per la bassa temperatura e l'insufficiente ionizzazione) si inizia la fusione con prese di tensione alquanto ridotte, ma via via che gli elettrodi scendono, perforando la carica e l'arco risulta schermato dalla massa della carica, si lavora alla massima tensione secondaria e quindi con arco lungo.

Difficilmente tutta la carica di rottame può essere contenuta nel crogiuolo, per la sua eccessiva voluminosità: quindi non appena sia fusa la carica della prima cesta, si effettua una seconda carica, e così via fino al completamento. Le operazioni di carica nei forni a volta mobile e carica effettuata con ceste a fondo apribile, richiedono interruzioni di soli pochi minuti, con ridotta dispersione di calore, dopodiché si riprende la fusione.

Quando la fusione è completata, ha inizio l'affinazione. Questa richiede, nel caso del processo basico, la formazione di scorie di composizione chimica e viscosità controllate, con aggiunte di calcare, calce e spatofluore; si conduce contemporaneamente l'ossidazione del carbonio, con aggiunte di minerale di ferro o scaglie di laminazione sino a giungere al tenore di carbonio finale desiderato per l'arresto. Generalmente le scorie di fusione vengono eliminate con una scorifica prima di iniziare l'affinazione ossidante. Qualora si faccia uso di ossigeno gassoso, si procede al soffiaggio per una veloce decarburazione. Nel corso dell'affinazione ossidante si ha come obiettivo, oltre l'eliminazione del carbonio ed una certa desolfurazione, la defosforazione.

Il controllo delle reazioni nell'interno del forno avviene con metodologie simili a quelle viste nella conversione ad ossigeno. Il controllo della composizione chimica dei gas, prelevati attraverso il "quarto foro" della volta ed inviati ad un sistema di analisi in continuo (CO, CO₂, O₂, N₂, H₂) permette di effettuare un bilancio di materia e di gestire l'eventuale insufflaggio di ossigeno o di idrocarburi per contribuire al bilancio termico. Si preferisce oggi accelerare l'affinazione, ricorrendo alla messa a punto finale dell'acciaio in operazioni che avvengono fuori del forno (ad esempio in un impianto di trattamento sottovuoto), utilizzando per la desolfurazione le tecniche d'insufflazione di polveri riducenti mediante veicolo gassoso e così via.

Aspetti energetici ed ambientali della condotta del forno ad arco - Il consumo di energia per la fabbricazione dell'acciaio al forno elettrico è un importante componente dei costi. Il fabbisogno termico per la colata, partendo da una carica solida di rottami di ferro moderatamente carburata, presenta una limitata variabilità. Esso in pratica coincide con la quantità di calore necessaria alla fusione ed al surriscaldamento dell'acciaio, alla formazione e fusione delle scorie. A differenza dei processi di acciaieria che impiegano cariche con alte percentuali di ghisa, con una carica di rottame si ha un modesto apporto termico per reazioni di ossidazione (quali quelle del silicio del fosforo), né vi è apporto per entalpia dei materiali di carica (con riferimento alla temperatura ambiente). In relazione alla carica impiegata, che contiene silicio e fosforo in quantità limitata, il volume delle scorie di fusione è piccolo e poco variabile: dell'ordine del 5% rispetto al metallo. La perdita di ferro che rimane intrappolato nelle scorie è modesta, così che la resa in ferro è approssimabile al 100%.

Tutto ciò comporta una modesta variabilità del bilancio e del fabbisogno termico per la tonnellata di acciaio prodotta, che risulterebbe, esprimendo tutto in termini di potenza e di energia elettrica, di circa 600 kWh/t, pari a 375 kWh/t necessari per il solo acciaio più circa 200 kWh/t per le altre voci in bilancio, come le perdite termiche attraverso gli elettrodi o i gas. Nei forni moderni si cerca di limitare il consumo di energia elettrica: una parte sempre maggiore di tal energia è fornita con apporti termici di natura chimica, come la combustione di polverino di carbone, idrocarburi, e con il preriscaldamento della carica.

Le perdite al forno elettrico sono principalmente di due tipi: elettriche e termiche. Le perdite elettriche sono una funzione delle modalità di prelievo della potenza elettrica, di utilizzazione del trasformatore e dell'ampereaggio impiegato in fusione. Questo deve essere mantenuto stabile attorno al valore ottimale di progetto.

Le perdite termiche sono una funzione in primo luogo del tempo. Il tempo di fusione dipende dalla potenza del trasformatore e dalla capacità fusoria dell'impianto, anche in relazione a fattori geometrici del forno, al rivestimento refrattario, del suo stato di usura e corpi raffreddanti (ossia a fattori influenzati direttamente la dispersione termica) e dell'eventuale preriscaldamento della carica. Inoltre vari fattori pratici ed operativi, di funzionamento e di condotta dell'impianto, possono influire su questo tempo. Ogni tempo morto durante la fusione, disfunzioni del sistema di regolazione elettrica degli elettrodi, ecc., causano inevitabilmente aumenti del tempo di fusione, maggiori perdite termiche ed un maggiore consumo energetico rispetto ai valori ottimali.

I forni elettrici ad arco hanno rendimenti elevati nella trasformazione dell'energia elettrica in calore utile del processo metallurgico, particolarmente nella fusione (dell'ordine dell'80%). Il consumo di energia durante l'affinazione dipende principalmente dalla sua durata. Di qui il massimo interesse a ridurre questa al minimo, ricorrendo ai trattamenti successivi dell'acciaio liquido nella siviera (post-affinazione, trattamenti fuori forno) che considerano il forno elettrico solo nella sua funzione di fusione di una determinata quantità di acciaio.

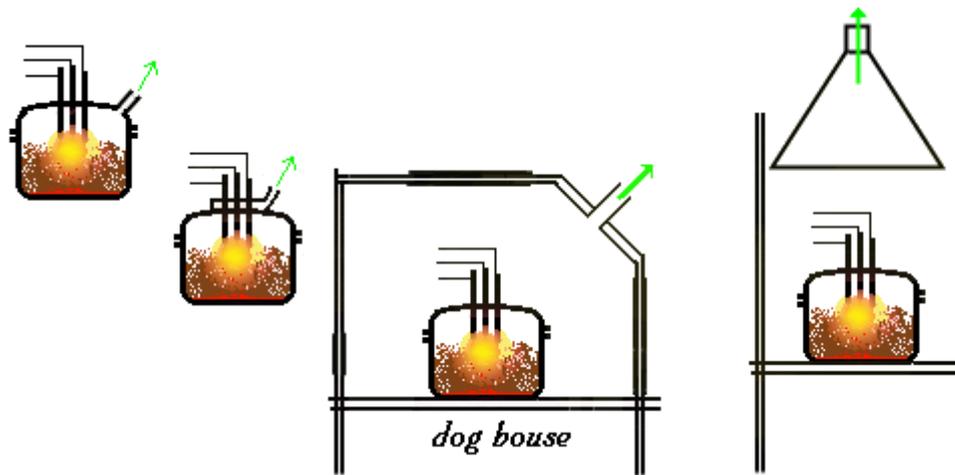


Figura 6.11 – Captazione dei fumi su un forno elettrico ad arco: attraverso il “quarto” foro, sulla volta del forno, nella dog-house e/o in campata

Il consumo totale di energia elettrica per la produzione dell'acciaio al forno elettrico è quindi molto variabile, in funzione di parametri d'impianto, della condotta del forno e di fattori metallurgici di processo. Esso si aggira nell'intervallo 300-450 kWh/t con tempi di trattamento inferiori ad 1 ora . Allo scopo di apportare energia termica supplementare in fase di fusione si possono prevedere all'interno del forno dei bruciatori che utilizzano oli leggeri, gas naturale o carbone polverizzato (fig.6.10). La tendenza ad usare forni UHP porta ad una maggior sollecitazione termica dei refrattari; per contrastare tale fenomeno sono utili le scorie schiumose (*foaming slag*), già viste nella conversione LD, che schermano parzialmente le pareti interne del forno, migliorando l'utilizzazione del calore prodotto e riducendo l'erosione delle pareti. La scoria schiumosa è utile anche per gli effetti di stabilizzazione dell'arco e di riduzione del consumo degli elettrodi.

Il forno elettrico produce fumi, che devono essere intercettati e trattati prima dello scarico nell'ambiente. Nelle figg. 6.11 e 6.12 sono indicati alcuni metodi d'intervento per la captazione dei fumi, sia direttamente sul forno, che nelle immediate vicinanze. I fumi trascinano 10-15 kg di polveri di metalli ossidati per tonnellata di acciaio prodotto.

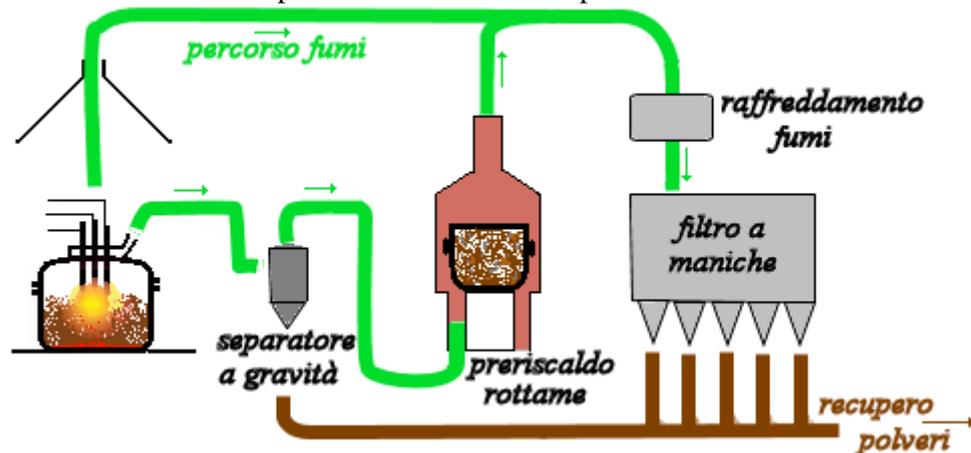


Figura 6.12 – Schema di prelievo e trattamento dei fumi in acciaieria con forno ad arco

Le polveri provenienti dai fumi nella fabbricazione di acciai al carbonio o basso-legati, a causa dell'elevato tenore di ossidi di Zn (20-35 %) e Pb (0-8 %), sono considerate rifiuti tossici, ma possono costituire materia prima secondaria per un trattamento di recupero di questi metalli. Le polveri provenienti dai fumi della fabbricazione degli acciai inossidabili, ricche in ossidi di Cr e Ni, vengono necessariamente ri-trattate per l'elevato valore commerciale dei due metalli o, comunque, per l'inertizzazione del cromo esavalente. Le operazioni di recupero da polveri molto

ricche in ferro non sono sempre economicamente convenienti, anche se bisogna mettere in conto il costo che comunque va affrontato per l'inertizzazione e la discarica. I trattamenti previsti su queste materie prime secondarie (fondamentalmente ossidi a base prevalente di ferro da ridurre in parte o in tutto allo stato metallico) utilizzano impianti metallurgici di dimensioni ridotte che possono essere di tipo pirometallurgico o di tipo idrometallurgico. Se la concentrazione nelle polveri dei fumi di specie chimiche di facile vaporizzazione non è sufficiente, spesso si rimettono in circolo le polveri nel forno per produrre polveri più inquinate e più facili da trattare, anche se questo può diminuire la qualità dell'acciaio prodotto. I trattamenti pirometallurgici sulle polveri prevedono la fusione mediante piccoli forni elettrici o a combustibile in ambiente riducente per la presenza di carbone, ottenendo nuovamente dei prodotti parzialmente ossidati o una lega simile ad una ghisa liquida da riutilizzare nella linea produttiva principale. Le polveri delle acciaierie che producono inox sono ricche in Cr e Ni e, quindi, a elevato valore; la lega che si ottiene dalla riduzione con carbone in un forno al plasma costituisce una ferrolega ricca in carbonio e, quindi, poco pregiata.

I trattamenti idrometallurgici prevedono ad esempio una lisciviazione delle polveri in soluzione acquosa acida o basica, un arricchimento selettivo della liscivia negli elementi da recuperare (con operazioni chimiche di precipitazione, cementazione, estrazione con solvente ...) ed un trattamento finale di elettrolisi con la produzione di catodi di metallo puro.

Nell'ottica del riciclo dei prodotti di scarto dell'acciaieria, per ridurre l'accumulo di rifiuti ed il consumo di materiali nuovi, l'EAF è in grado di essere alimentato con scorie dei trattamenti di metallurgia secondaria e refrattari smantellati da siviere e forni. Scorie e refrattari, opportunamente ridotti in polvere, possono essere iniettati nel forno elettrico per costituire la scoria necessaria per il processo. Condizione necessaria è la conoscenza della composizione della scoria di partenza, tipicamente basica per CaO e MgO e con bassi tenori di S. I refrattari, invece, hanno una composizione nota a priori, essendo particolarmente ricchi in MgO e CaO e contengono eventuali residui di scorie intrappolate.

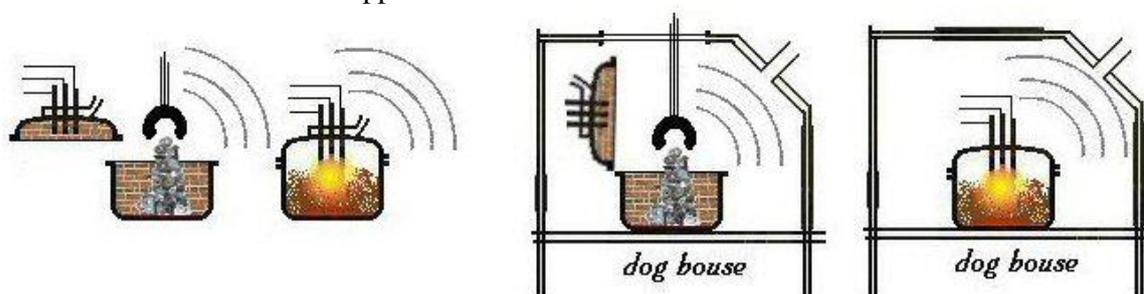


Figura 6.13 – Rumorosità nell'acciaieria elettrica ad arco durante il caricamento e la fusione

Gli impianti sviluppati per la captazione dei fumi possono svolgere un ruolo utile anche nella riduzione delle emissioni acustiche, particolarmente intense nella fase di scarico del rottame nel forno ed in quella di fusione, per la intrinseca natura dell'arco elettrico e per fenomeni inevitabili di piccole esplosioni di residui liquidi, recipienti in pressione non ben rottamati e di frane della carica nelle prime fasi di funzionamento. Il contributo della dog house di fig. 6.13 avviene a scapito della facilità di manovra per tutte le operazioni di caricamento, scaricamento, scorifica, da effettuare durante l'intero ciclo. Il sollevamento e trasporto di rottame, eventualmente preriscaldato, e di acciaio liquido richiedono percorsi quanto più semplici possibili e lontani da zone di lavoro degli operatori, per il rischio di travasi accidentali a seguito di oscillazioni o urti contro parti fisse.

Evoluzioni in corso dell'acciaieria elettrica – In fig. 6.14 sono riportati i principali interventi innovativi degli ultimi decenni sul forno elettrico ad arco. Uno sviluppo interessante dell'acciaieria elettrica è quello che prevede l'alimentazione continua del bagno metallico in elaborazione, con preriscaldamento della carica (rottame e preridotto) da parte dei fumi caldi in uscita e spillaggio in semi-continuo dell'acciaio e della scoria. Il sistema permette degli efficaci ri-

sparmi energetici ma non ha la flessibilità per eventuali rapidi cambiamenti di composizione di acciaio prodotto, ottenibile spostando la messa a punto finale nei trattamenti in siviera.

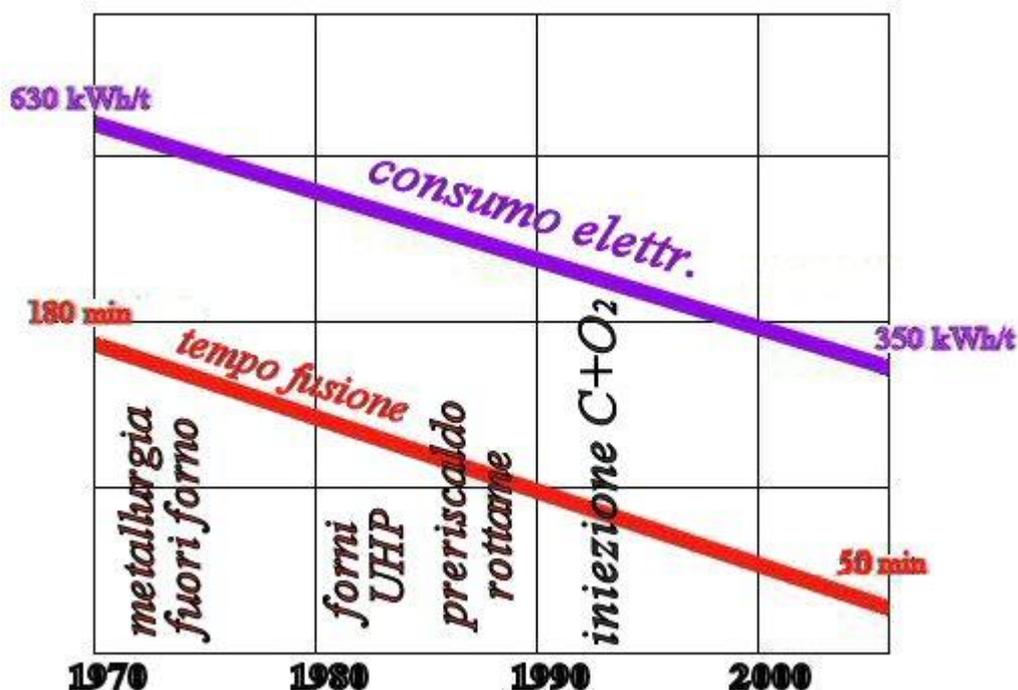


Figura 6.14 – Evoluzione dei consumi elettrici per tonnellata di acciaio prodotto e della durata del processo di fusione in acciaieria elettrica.

Il processo Consteel® è stato sviluppato su scala industriale negli anni '90 dello scorso secolo. Consiste in due sezioni: il convogliatore ed il forno (fig.6.15). Il convogliatore, che ha il compito di trasportare con continuità la carica fin dentro il forno, è costituito da un nastro trasportatore in posizione orizzontale sul quale viene depositato il materiale di carica proveniente dal parco rottami. Il nastro percorre un primo tratto all'aperto per le operazioni di carica, ed un secondo tratto dentro un condotto che costituisce lo scarico dei fumi che fuoriescono dal forno. La carica, procedendo in controcorrente rispetto ai fumi che escono a circa 900°C, si preriscalda fino a 400-500°C prima di entrare nel forno; i fumi che si sono così raffreddati, sono inviati all'impianto di trattamento prima di essere scaricati in atmosfera.

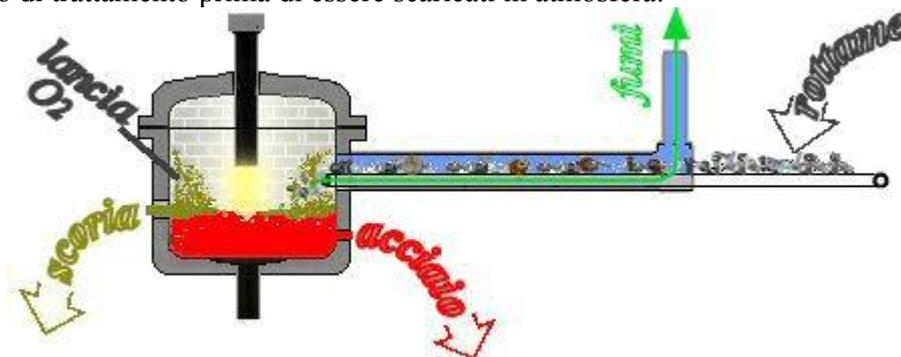


Figura 6.15 – Forno elettrico ad arco monolettrodo con alimentazione continua di rottame e preriscaldato, preriscaldati nel convogliatore dai fumi in uscita

Per controllare la presenza di ossido di carbonio proveniente dal forno elettrico e per contribuire al bilancio termico, nel condotto di preriscaldamento è prevista la combustione di CO a CO₂ mediante insufflazione di aria, controllata da un sistema di analisi dei gas in uscita dal forno (*off-gas*). Il forno, infine, è un'evoluzione del classico forno elettrico ad arco perché deve prevedere una porta d'ingresso del rottame, sempre aperta, attraverso la quale il rottame cade con continui-

tà nel bagno fuso ed un foro di colata, senza bisogno di inclinare il forno. A differenza dei forni tradizionali, non sono previste interruzioni nel funzionamento, utili per il controllo e la riparazione dei refrattari interni. Particolare attenzione deve essere dedicata alla scelta dei materiali del nastro trasportatore, sottoposto ad un continuo ciclaggio termico dalla temperatura ambiente alle temperature dell'interno del forno.

Il rottame preriscaldato, di piccola pezzatura, fonde per immersione nel bagno metallico che viene tenuto ad alta temperatura da un arco elettrico schermato dalla scoria schiumosa. Nell'interno del forno sono eventualmente previste lance per la somministrazione di ossigeno o bruciatori per la somministrazione di ulteriore energia, alimentati, ad esempio, con polverino di carbonio. L'acciaio prodotto ha una composizione chimica costante e si dovrà ricorrere necessariamente ai trattamenti fuori forno per la messa a punto compositiva finale.

Il processo presuppone la presenza di un bagno fuso iniziale ed il mantenimento di un "piede liquido" durante l'esercizio; ha il vantaggio di non aver bisogno di complessi movimenti della volta e di sistemi di spostamento degli elettrodi, che finiscono per lavorare su un bagno piatto e privo di movimenti, sia progressivi che impulsivi, di rottami metallici che sono ancora solidi nei forni elettrici convenzionali. I vantaggi del sistema di alimentazione continuo sono:

- **Operativi:** alimentazione senza traumi e discontinuità; assenza di movimenti della volta con ridotti pericoli di shock termici; riduzione dei movimenti degli elettrodi; preriscaldamento della carica da parte degli stessi gas in uscita dal forno e senza bisogno di ulteriori combustibili.
- **Ambientali:** sistema di trattamento fumi di minori dimensioni per la parziale condensazione e rideposizione di particelle sulla carica in entrata; diminuzione dei rumori da 110-115 dB a 85-90 dB per la maggior regolarità dell'arco che non agisce sul rottame da fondere ma su un bagno piatto coperto da una scoria più o meno schiumosa.
- **Elettrici:** migliore sfruttamento della potenza elettrica e quindi minore potenza impegnata; assenza di picchi nel prelievo; riduzione dei disturbi sulla linea elettrica per la maggiore stabilità dell'arco (fig.6.16).
- **Termici:** migliore sfruttamento della potenza erogata dall'arco; preriscaldamento della carica con i fumi con combustione a CO₂.

A fronte di questi vantaggi sta una maggior complicazione ed onerosità costruttive e di messa a punto nell'impianto nuovo o un costo di trasformazione, qualora si volesse modificare l'impianto esistente.

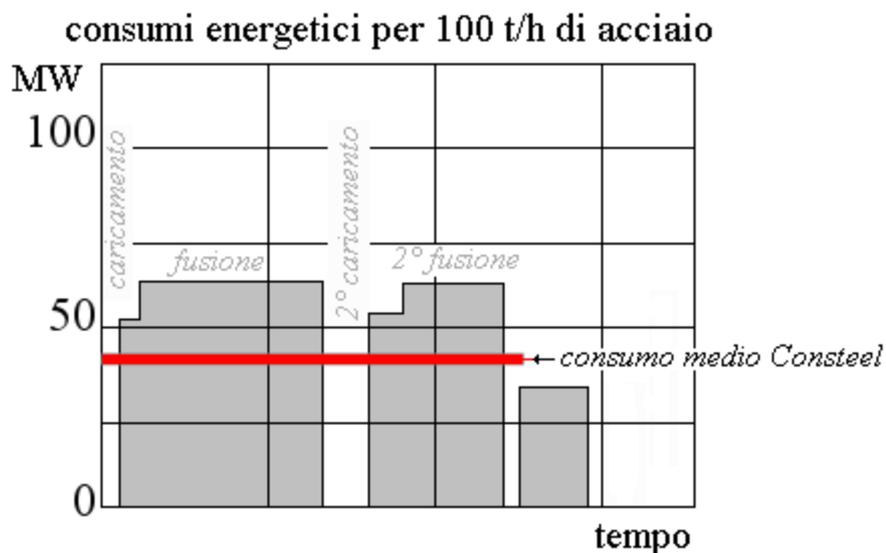


Figura 6.16 – Schema dei prelievi di potenza in impianti tradizionali (fig.6.6) e Consteel, con un risparmio di circa 1/3 nelle dimensioni del trasformatore.

Si considera una produttività di 2 - 2,5 t/h di acciaio alla temperatura di colata di 1620 °C per ogni MW di potenza attiva disponibile, a fronte di valori 1,5 – 1,8 t/hMW delle acciaierie convenzionali. Un risparmio di energia elettrica può essere ottenuto preriscaldando i rottami con un sistema di bruciatori che agiscono sul primo tratto del nastro trasportatore, spostando il prelievo dei fumi in zona intermedia del convogliatore. Un'ulteriore evoluzione del sistema consiste nell'alimentare il forno con una parte di ghisa liquida, convogliata attraverso un canale in posizione opposta a quella del nastro trasportatore di fig. 6.15. L'uso di ghisa liquida comporta un risparmio energetico ed un abbassamento del rischio di introdurre elementi non desiderati attraverso i rottami; questo secondo obiettivo può essere raggiunto anche utilizzando spugna di ferro prodotta per riduzione diretta del minerale (DRI). Gli impianti più moderni, attualmente in costruzione, prevedono una produzione di acciaio di 400 t/h.

Il processo CRISP (*continuous reduced iron steelmaking process*), in corso di sviluppo, consiste in un forno elettrico di pianta rettangolare alimentato in continuo dalla volta con spugna di ferro prodotta in loco. Il metallo fuso e la scoria vengono spillati in modo semi-continuo dai lati corti del forno. L'alimentazione elettrica prevede più elettrodi (6 nel progetto originale), allineati nella lunghezza attraverso la volta fissa del forno.

Costi d'investimento - Con riferimento ad un'inchiesta del 2006, i costi caratteristici d'investimento per la fabbricazione di 1 tonnellata all'anno di semilavorato di acciaio, a partire dal minerale con stabilimento a ciclo integrale o con la preriduzione via DRI o HBI seguita da EAF e a partire da rottame trattato con EAF, sono indicati in Tab.6.3. I valori riportati variano tra un minimo relativo all'aggiornamento di impianti esistenti ad un massimo per impianti nuovi. Il vantaggio, in termini dei soli costi d'investimento, è tutto per l'acciaieria elettrica alimentata con rottame, anche in considerazione dei tempi più brevi di costruzione dell'impianto, che permettono un più rapido ritorno dell'investimento. I costi di trasformazione e quelli delle materie prime, più favorevoli per i cicli che partono da minerale, tendono a compensare tale svantaggio.

Tabella 6.3- Costi di investimento per varie filiere siderurgiche (€/t y)	da minerale, ciclo integrale	da minerale, via DRI/HBI	da rottame
Agglomerazione, cokeria ed altoforno	300-450	---	---
Riduzione diretta	---	100-150	---
Acciaieria e colata continua	150-200	150	150
Totale	450-650	250-300	150

Capitolo 7 PROCESSI DI METALLURGIA FUORI FORNO

Sempre più spesso la messa a punto qualitativa dell'acciaio è ultimata fuori del forno fusorio e del convertitore (*post-furnace treatments*), in un recipiente di trattamento separato, in genere nella stessa siviera di colata (LM *ladle metallurgy*). In tal modo gli impianti primari di produzione restano svincolati da un condizionamento troppo stretto da parte delle esigenze qualitative, che possono variare da colata in colata. Vi è oggi, nelle tecniche di acciaieria, un indirizzo verso l'adozione di procedimenti di questo tipo, in base al concetto di svolgere le operazioni metallurgiche necessarie, ivi compresa l'alligazione, con adatti strumenti e nelle condizioni più idonee; anche se per far ciò occorre spezzare il processo in due fasi, svolte in recipienti di reazione separati.

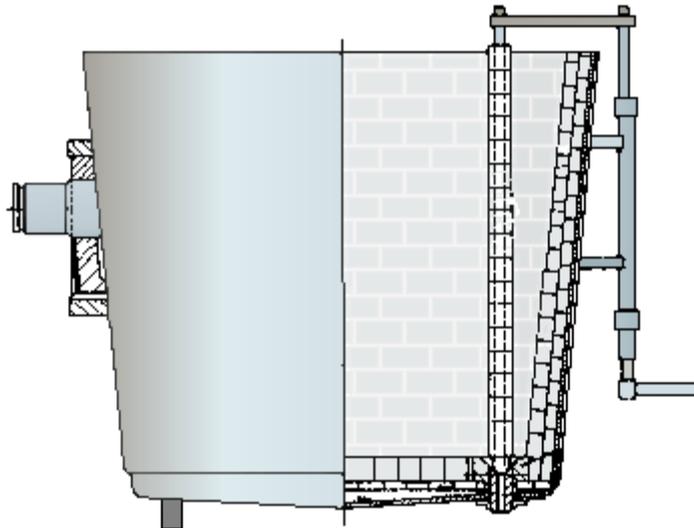


Figura 7.1 – Siviera con chiusura a tappo. Particolari del perno di sollevamento e degli strati di refrattario

Trattamento dell'acciaio liquido in siviera - Gli speciali procedimenti di trattamento dell'acciaio liquido sono svolti sul metallo a temperature generalmente intorno o superiori ai 1600°C. Gli scopi principali, che con questi trattamenti ci si prefigge di ottenere, sono i seguenti:

1. miglioramento dell'uniformità di temperatura e di composizione chimica della massa del metallo;
2. Aggiunta di elementi di lega e possibilità di correzione analitica finale dell'acciaio più accurata con contenimento della dispersione di analisi fra le diverse colate del medesimo tipo di acciaio, con economia di costosi elementi di lega;
3. disossidazione dell'acciaio ed abbassamento del suo contenuto di inclusioni non metalliche, che si originano nei processi di disossidazione per precipitazione (inclusioni di ossidi); loro miglior distribuzione, ottenimento di inclusioni di dimensioni più piccole e di tipo meno dannoso alle proprietà dell'acciaio;
4. abbassamento del suo contenuto di gas (particolarmente dell'idrogeno);
5. completamento della decarburazione a spese dell'ossigeno residuo della precedente affinazione in forno (carbodisossidazione), come mostrato in fig. 4.8; decarburazione molto spinta, per la fabbricazione di acciai a bassissimo livello di carbonio (inferiori a 0,01%), evitando al tempo stesso un'eccessiva ossidazione del metallo;
6. eventuale desolfurazione spinta, con contemporanea disossidazione per diffusione;
7. Pur non rientrando in uno scopo primario, la presenza di un trattamento in siviera con possibilità di riscaldamento del metallo fuso permette di ottenere un sistema di accumulo di acciaio utilizzabile nella gestione dei flussi tra acciaieria e colata continua.

Gli strumenti a disposizione non permettono di raggiungere con un singolo processo gli obiettivi qualitativi ed anche economici sopra visti. I mezzi utilizzabili sono di carattere fisico e/o chimico, quali:

1. Mescolamento attivo della massa di metallo liquido. Si può impiegare a tale scopo l'effetto dell'induzione elettromagnetica (*induction stirring*); oppure far gorgogliare nel metallo un gas inerte, per lo più un gas nobile, ma anche l'azoto (*gas stirring*).

2. Realizzazione di ampie superfici di reazione, quali si possono ottenere con la tecnica di iniezione di materiali in polveri finissime, impiegando un veicolo gassoso inerte; oppure assicurando un intimo contatto e mescolamento del metallo con una scoria prefusa, di adatta composizione chimica;

3. Far agire sul metallo un'atmosfera a bassa pressione parziale del gas che si desidera eliminare (ad esempio con un gorgogliamento di gas nobile), meglio ancora esponendo il metallo in un ambiente a bassissima pressione totale (trattamento sotto vuoto).

Nell'applicazione delle tecniche di gorgogliamento di gas inerte e sotto vuoto, nascono difficoltà connesse con le cadute di temperatura che il metallo subisce nel corso, e per effetto, del trattamento, se nel recipiente di reazione non si ha una somministrazione di calore che superisca, almeno in parte, alle perdite termiche che si verificano. In tali condizioni è necessario che l'acciaio raggiunga alla fine dell'antecedente fase di affinazione, nei forni e nei convertitori, una maggior temperatura, che compensi la successiva caduta di temperatura dovuta al trattamento. Tale maggior surriscaldamento dello acciaio d'altro canto va considerato indesiderabile sotto diversi aspetti; perciò si sono sviluppati alcuni procedimenti che prevedono la possibilità di somministrazione di calore in connessione ad un trattamento sotto vuoto.

Data l'impossibilità di illustrare tutte le sigle ed i brevetti, vengono riportati i principi di funzionamento degli impianti più diffusi.

Trattamento dell'acciaio liquido per gorgogliamento di gas inerte - I procedimenti di trattamento dell'acciaio mediante un gas inerte, generalmente argon, fatto gorgogliare attraverso la massa del metallo liquido, sono spesso utilizzati quali tecniche complementari a quelle di trattamento sotto vuoto.

L'idea d'insufflare un gas inerte discende dai benefici che si possono ottenere promuovendo un'agitazione meccanica, più o meno intensa, nella massa del metallo liquido; si favorisce l'omogeneizzazione e la diffusione degli elementi di lega aggiunti, si attiva l'eliminazione di inclusioni e di elementi indesiderabili, si ha un effetto favorevole sulla decantazione delle inclusioni di ossidi. L'agitazione provocata dal gorgogliamento di un gas inerte promuove inoltre gli scambi metallo-scoria, migliorando il contatto fra le due fasi ed attivando i processi di diffusione e scambio; può quindi essere utilizzata combinata ad un trattamento dell'acciaio con scorie sintetiche di opportuna composizione chimica oppure facendo aggiunte di agenti reattivi sotto forma adeguata (per ottenere, ad esempio, una desolfurazione spinta dell'acciaio). Si può anche realizzare un certo degasaggio del metallo, data la tendenza dei gas presenti in soluzione a diffondere nelle bolle del gas gorgogliante, nelle quali è bassa la loro pressione parziale.

Le modalità adottate per realizzare l'insufflaggio ed il gorgogliamento del gas nello acciaio sono diverse:

1. Insufflaggio dall'alto di un getto di gas che impatta sulla superficie del metallo. E' un metodo che ha avuto limitate applicazioni.

2. Gorgogliamento del gas attraverso un sistema immerso (fig. 3.17). La soluzione più semplice consiste nell'introdurre il gas nel metallo a mezzo di una lancia immersa consumabile (tubo di ferro, eventualmente protetto con refrattario o con grafite). Via via che la lancia si consuma, viene fatta avanzare. Per il trattamento dell'acciaio in siviera si utilizza anche un tubo fisso rivestito in refrattario, immerso nell'acciaio; il gas che giunge dall'alto defluisce verso la sua estremità inferiore, dalla quale fuoriesce gorgogliando nel metallo. L'eventuale aggiunta di polveri reattive induce fenomeni di erosione.

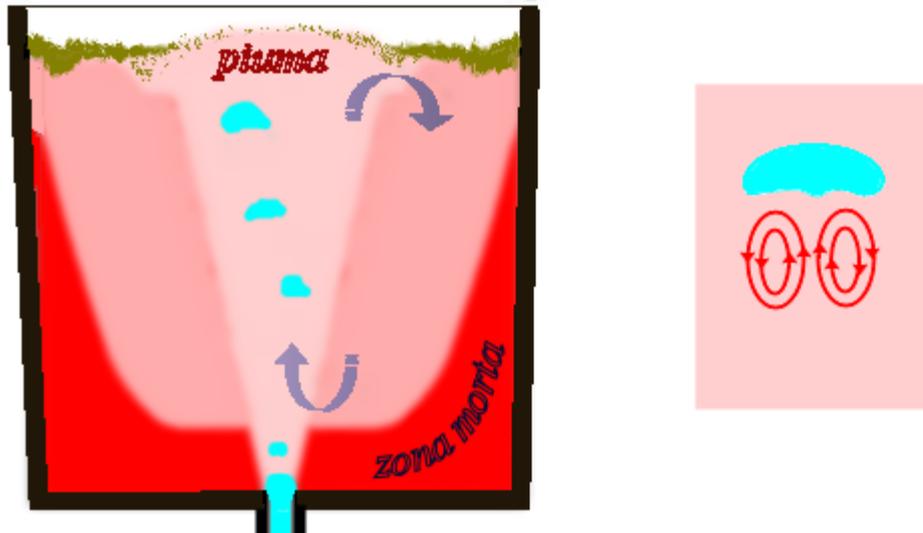


Figura 7.2 – Schema della zona coinvolta dal gorgogliamento di gas inerte in siviera a scala globale (a sin.) ed a scala locale (a destra)

3. Insufflazione del gas dal fondo della siviera. I vantaggi di questo procedimento derivano dal fatto che l'efficacia del trattamento con gas inerte dipende dal tempo di soggiorno, e quindi dalle dimensioni, di ciascuna bolla nel bagno metallico. Sembra quindi vantaggioso insufflare l'argon dal fondo, finemente suddiviso in piccole bolle. Ciò può essere realizzato modificando localmente il contenitore dell'acciaio, inserendo refrattari porosi, di caratteristiche soddisfacenti, nella muratura del fondo della siviera.

Il gas giunge al mattone poroso attraverso tubazione, lo attraversa e viene distribuito alla superficie di contatto con l'acciaio liquido in piccole bolle estese ad una superficie relativamente grande. Questo sistema ha trovato estesa applicazione in molte acciaierie per l'omogeneizzazione e la correzione finale della colata, anche se si devono affrontare i problemi di usura e danneggiamento sia del setto poroso che del refrattario circostante.

Per bassi valori del numero di Reynolds le bolle risalgono in superficie con una velocità dettata dalla legge di Stokes:

$$v = 2r^2g (\rho_{Fe} - \rho_{gas}) / 9\eta$$

All'aumentare del flusso di gas aumentano diametro delle bolle, v ed Re , fino ad arrivare a bolle di forma allungata o ad un getto continuo di gas nella massa metallica fusa.

Nella massa liquida si stabilisce un flusso di materia più o meno regolare che può essere schematizzato in una zona centrale "piuma" di risalita del metallo trascinato dalle bolle, in una zona circostante di ridiscesa ed in una zona morta che non risente dei fenomeni indotti dal gorgogliamento, come mostrato nella fig. 7.2. La bolla che risale intercetta fisicamente le inclusioni presenti lungo la sua traiettoria, in parte per contatto diretto, ma, preferenzialmente, trascinandole con le turbolenze che nascono lungo la scia, come illustrato in fig. 7.2. Un flusso eccessivo di gas può disturbare lo strato superficiale di scoria, con la creazione di una zona di affioramento priva di copertura (*plume eye*), a contatto con l'ambiente sovrastante, e può dar luogo ad ossidazioni, perdite di calore ed effetti non desiderati di ritrascinamento di scorie verso il basso. Un flusso troppo modesto diventa poco efficace e può esaltare i fenomeni di erosione del refrattario che avvengono nella zona di distacco delle bolle. L'estensione della zona morta è un fattore critico per il buon funzionamento del sistema e diventa pregiudizievole nel caso di aggiunte di rottami e ferro-leghe solidi, che si depositano per gravità sul fondo della siviera e non partecipano ai flussi che garantiscono l'omogeneizzazione del bagno. Decentrando la zona di immissione del gas, o utilizzando più punti di ingresso, è possibile modificare utilmente l'estensione delle zone morte.

Trattamento dell'acciaio con scorie sintetiche liquide - Si ricorre ad un trattamento dell'acciaio con scorie sintetiche liquide, effettuato in siviera all'atto della colata, in casi particolari, per

scopi quali i seguenti: realizzare una rapida desolfurazione spinta, disossidare l'acciaio per diffusione, ottenere un elevato grado di purezza sotto l'aspetto del contenuto di inclusioni non metalliche. Si ottiene per tal via una serie di miglioramenti qualitativi del materiale, che riguardano le caratteristiche di resistenza a fatica, la sensibilità all'effetto di intaglio, le proprietà plastiche, la resilienza in senso trasversale rispetto alla longitudinale (ossia un minor grado di anisotropia). Tali miglioramenti sono interessanti nel caso di acciai di alta qualità: acciai da costruzione legati, per cuscinetti di rotolamento e per utensili.

Vengono utilizzate scorie sintetiche prefuse di tipo acido (ad esempio della seguente analisi: $\text{SiO}_2 = 70\%$, $\text{MgO} = 15\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15\%$); oppure scorie di tipo basico (ad esempio: $\text{CaO} = 55\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 40\%$, $\text{SiO}_2 = 2\%$, $\text{MgO} = 3\%$). Con scorie di tipo basico è possibile quindi ottenere un buon effetto desolforante. La scoria sintetica liquida può venir preparata in un forno elettrico ad arco, fondendo allumina e calce in zolle, alla temperatura di $1640\text{-}1670^\circ\text{C}$. La caduta dell'acciaio nella siviera, nella quale sia stata predisposta la scoria liquida, assicura un intimo contatto scoria-metallo ed un veloce decorso dei processi desiderati.

Trattamento per insufflazione di polveri reattive - Fra i procedimenti di trattamento dell'acciaio liquido nella secchia di colata hanno trovato impiego anche quelli che prevedono l'insufflaggio di polveri reattive mediante veicolo di gas inerte (argon talvolta azoto). Trattamenti di questo tipo erano già stati impiegati nel passato nei forni elettrici ad arco mediante l'introduzione di lance immerse attraverso la porta dei forni, usando miscele di polveri basiche riducenti a scopo di desolfurazione e disossidazione, a base di calce ed agenti riducenti vari. Procedimenti di insufflaggio con veicolo di gas inerte (azoto) sono stati del resto impiegati anche per la ghisa liquida, prima della carica nei convertitori di acciaieria, per praticare una sua desolfurazione, impiegando quali agenti desolforanti: Na_2CO_3 , CaO , C , CaC_2 , CaCN_2 , ma anche Ca-Si , Al , Ca-Si-Mn come disossidanti in grado di controllare la forma delle inclusioni.

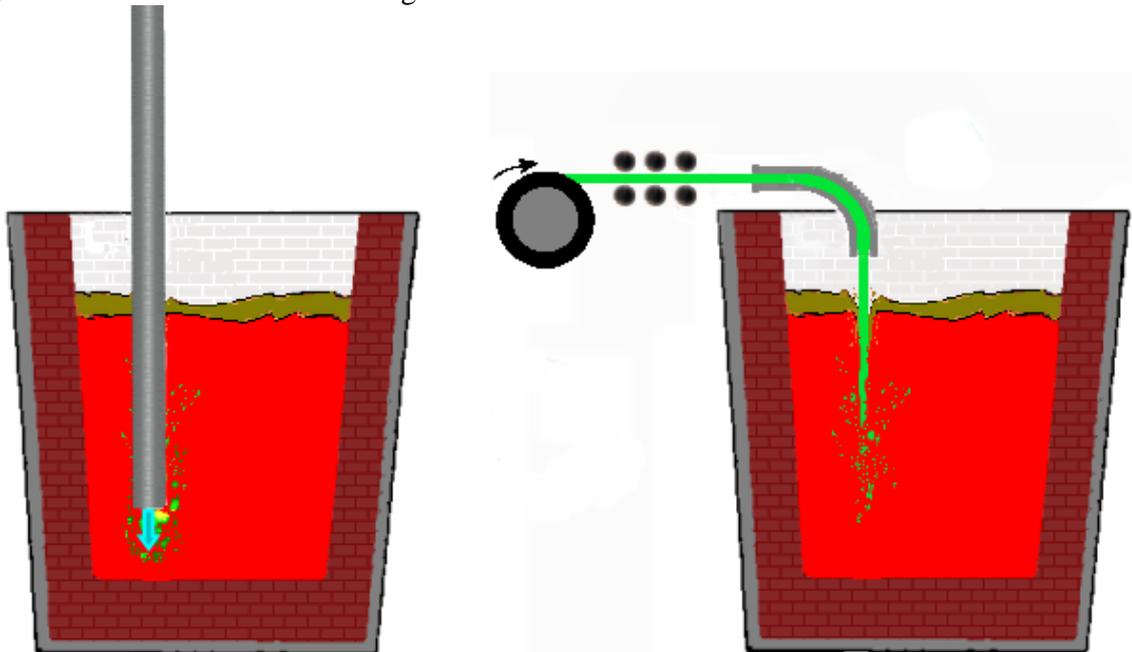


Figura 7.3 – Schema di trattamento con iniezione di polveri (a sinistra) e con filo reattivo fusibile (a destra)

Trattamento per immersione di filo reattivo - Il disossidante può essere introdotto sotto forma di filo nudo metallico o come filo animato, costituito da un tubo flessibile di acciaio di piccolo spessore imbottito con reagenti pulverulenti di vario tipo. Il filo viene fatto svolgere da una bobina ed immerso a velocità di alcuni m/s in funzione della profondità che si vuole raggiungere nel bagno prima della fusione, quando la spinta metallostatica riporta i reagenti verso l'alto, come schematizzato in fig. 7.3. Il filo può inoltre contenere elementi di lega particolar-

mente reattivi, da aggiungere al bagno metallico per la messa a punto compositiva finale della lega. I vantaggi dell'impiego di reagenti in forma di polveri fini introdotte anche attraverso il filo con agitazione contemporanea del metallo liquido con gas inerte gorgogliante, sono evidenti sotto l'aspetto cinetico e fluidodinamico consentendo una notevole accelerazione dei processi di scambio di materia e quindi un maggiore accostamento in brevi tempi alle condizioni di equilibrio eterogeneo. L'interfaccia di un sistema eterogeneo liquido-liquido può essere aumentata realizzando un'efficace agitazione meccanica; l'interfaccia solido-liquido è aumentata con il grado di comminuzione del solido; l'interfaccia liquido-gas può essere aumentata provocando la formazione di bolle quanto più piccole possibili ovvero disperdendo il liquido su di una grande superficie esposta alla atmosfera reattiva (vedi anche i trattamenti sotto vuoto del getto d'acciaio cadente nel vuoto per la sua deidrogenazione).

L'agitazione risulta benefica perché riduce lo spessore dello strato limite, sovrappone a moti convettivi naturali relativamente lenti un moto convettivo forzato più efficace ai fini del trasporto di materia, prolunga il tempo di contatto tra reagenti immiscibili e a diversa densità.

L'aumento dell'estensione dell'interfaccia e l'agitazione eventualmente per via elettromagnetica (EMS, *electromagnetic stirring*) sono i parametri più sfruttati sul piano applicativo per migliorare la cinetica di reazioni eterogenee di questo tipo.

GLI ACCIAI PULITI

Gli acciai puliti - L'esigenza di un acciaio "pulito" (*clean steel*) e il grado di pulizia che si può garantire su un prodotto commerciale, possono diventare una prescrizione inderogabile per l'utilizzatore e quindi un criterio selettivo nella scelta di un prodotto o di un fornitore. Il concetto di acciaio pulito o di grado di pulizia di un acciaio sono connessi al tenore di elementi inquinanti e di inclusioni non metalliche che si è in grado di garantire sul prodotto finito. Lo sviluppo delle tecnologie siderurgiche nel corso degli anni (dai convertitori pneumatici a quelli ad ossigeno, dai trattamenti fuori forno alle modalità di colaggio...) ha permesso di ottenere acciai con caratteristiche compositive e stato inclusionale sempre migliori. Gli utilizzatori si sono trovati quindi nella condizione di poter applicare prodotti commerciali sempre più affidabili e a sollecitare la fabbricazione di prodotti speciali sempre più puliti per le applicazioni di maggior impegno. Questo si traduce necessariamente in un controllo molto spinto dei processi disponibili e nello sviluppo di nuovi processi in grado di superare i limiti delle tecnologie (fusorie, di elaborazione e di solidificazione) già esistenti. Se, ad esempio, alla fine della prima guerra mondiale era possibile ottenere un acciaio con 0,04% di zolfo a fronte di un prodotto commerciale che ne conteneva normalmente lo 0,10%, negli anni '70 si considerava pulito un acciaio con meno di 0,010%, oggi si può trovare lo stesso prodotto con circa 0,001% (10 ppm), che rappresenta un limite solo temporaneo (fig.7.4).

Un acciaio pulito è caratterizzato sia dal contenuto di inclusioni non metalliche, ma anche da un tenore molto basso di elementi gassosi, come O, N ed H e di elementi non desiderati (inquinanti o *residuals*), come P, S, As, Sb, Bi, Sn, Zn, Cu... Questi elementi, anche se presenti in pochi ppm sono pericolosi in applicazioni sia a bassa che ad alta temperatura perché possono segregare ai bordi di grano durante i trattamenti di rinvenimento o, in esercizio, per lunghe permanenze a temperature tipicamente al di sopra di 400°C. L'arricchimento di impurezze ai bordi di grano abbassa l'energia interfacciale dei grani e favorisce fenomeni di corrosione, di fragilità e di nucleazione di cavità e cricche. Sono utilizzate spesso formule empiriche che mettono in correlazione alcune proprietà tecnologiche con la presenza di elementi inquinanti; ad esempio, la variazione della temperatura di transizione Δ_{TT} (°C), rispetto ad una composizione clean vale:

$$\Delta_{TT} (\text{°C}) = 0.28P + 0.38 \text{ Sb} + 0.16 \text{ Sn} + 0.048 \text{ As} - (0.85 \text{ Be} + 21 \text{ C} + 20 \text{ B})$$

Nella quale le quantità dei singoli elementi vanno indicate in ppm. Accanto agli elementi-impurezze sono spesso prescritte condizioni restrittive per elementi più comuni, come Mn e Si che agiscono sinergicamente in modo sfavorevole in presenza dei primi. Si sono sviluppate formule empiriche che individuano valori massimi di parametri empirici (*embrittlement factors*)

come: $J = (\%Mn + \%Si) (\%P + \%Sn) < 1,3 \cdot 10^{-4}$ o $K = (\%Mn + \%Si) (10\%P + 5\%Sb + 4\%Sn + \%As) < 1,0 \cdot 10^{-3}$. Da un punto di vista siderurgico occorre distinguere tra elementi ossidabili e non: questi ultimi, Sn, Sb e As non possono essere eliminati per ossidazione selettiva, ma sono controllabili solo attraverso la qualità del rottame.

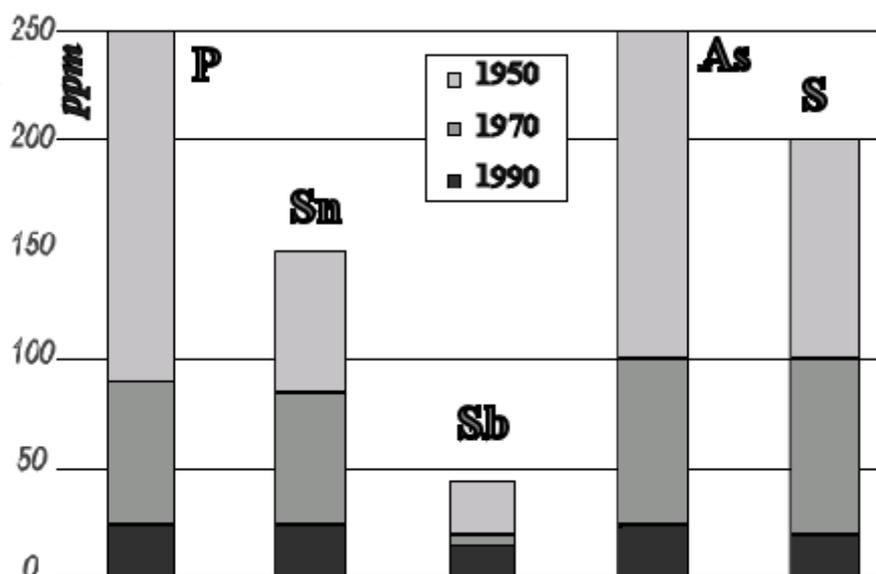


Figura 7.4 - Evoluzione storica dei livelli di impurezze di un acciaio CrMoV per rotore

Un'applicazione che ha fortemente spinto lo sviluppo di acciai puliti è quella dei rotori per turbine a vapore per la produzione di energia elettrica. I rotori di turbine degli stadi sia di alta che di media pressione sono destinati a lavorare per lunghi periodi nel campo di temperature tra 300 e 520°C circa. Condizioni di lavoro che provocano una riduzione della tenacità con tendenza alla frattura intergranulare a causa della segregazione di elementi-impurezza ai bordi di grano. I rotori sono fabbricati per fucinatura di lingotti, ad esempio, in acciaio basso-legato al Ni Cr Mo, con eventuali presenze di V e bassi tenori di Mn e Si. L'infragilimento, misurabile ad esempio come aumento della temperatura di transizione duttile / fragile, non presenta valori di soglia ma aumenta all'aumentare del contenuto di impurezze, tipicamente di fosforo. Questo significa che l'assenza di infragilimento non è legata ad un valore massimo di inquinanti da non superare, ma che l'infragilimento è tanto più basso quanto più basso è il tenore di inquinanti (e di inclusioni non metalliche). Dal punto di vista dell'acciaiere non c'è altra risposta che la fabbricazione di acciai sempre più puliti, ottenibili con tecnologie sofisticate e costose, a partire da materie prime di elevata purezza. L'elevato grado di purezza deve essere garantito non su un valore medio ma puntualmente su tutto il lingotto, ciò che impone la conoscenza ed il controllo dei processi di solidificazione. Per le turbine a gas, destinate a lavorare a temperature più elevate, vengono utilizzati anche acciai legati e superleghe.

In tabella 7.1 sono riportate le analisi compositive di un acciaio 3.5%NiCrMoV per rotore richieste da un produttore nella versione standard ed in quella *superclean*.

Lo sviluppo di acciai puliti, o, comunque, il miglioramento e la garanzia della qualità degli acciai commerciali ha permesso negli ultimi anni notevoli incrementi nelle prestazioni in servizio, tali da mantenere competitivi i prodotti siderurgici nei confronti dei nuovi materiali. Un incremento delle resistenze specifiche allo snervamento ed alla rottura ottenibili attraverso un controllo sulla composizione ed una migliore utilizzazione dei trattamenti termici, permettono infatti agli acciai di aumentare il rapporto resistenza/densità agendo sul numeratore e compensando, così, la concorrenza di leghe di alluminio (per applicazioni a temperature non elevate), di titanio e materiali compositi che possono contare su valori più bassi del denominatore. Il minor costo delle materie prime e la possibilità di ricorrere a tecnologie di lavorazione consolidate garantisce altri punti a favore degli acciai.

Tabella 7.1 - Acciaio 3.5%NiCrMoV – Composizione % in peso

Tipo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Sn	As	Sb
Standard	0,26	0,05	0,20	0,005	0,004	1,50	0,36	3,55	0,11	0,005	0,006	0,001
Superclean	0,26	0,01	0,03	0,004	0,001	1,71	0,47	3,66	0,12	0,004	0,004	0,001

Condizioni egualmente restrittive su alcuni elementi vengono poste agli acciai per impieghi nucleari, che debbano essere esposti a radiazioni. Per garantire la richiesta di un livello di sicurezza di radioattività entro 500 anni, i componenti esposti a radiazioni non devono contenere elementi che possano produrre isotopi radioattivi con tempi di dimezzamenti molto lunghi. Il cobalto, sottoposto ad irraggiamento neutronico, produce un isotopo radioattivo ^{60}Co con tempi di dimezzamento di più di 5 anni. Tra gli elementi di lega principali degli acciai inossidabili (Fe, Cr e Ni), il nichel ha la più alta sezione di interazione per reazioni di tipo n,α . La lista degli elementi da tenere sotto controllo comprende Ni, N, As, Co, Mo e, soprattutto, Nb. Questo criterio ha influito nello sviluppo dei materiali della prima parete nei reattori a fusione, per cui gli acciai inossidabili convenzionali, che contengono quantità sia pur piccole di N, Nb e Mo non sono applicabili. Per il niobio, ad esempio, è prescritto un livello massimo di 1 ppm. Sono stati sviluppati acciai inossidabili martensitici al 12% Cr, privi di Ni e Mo e rigorosamente controllati in N e Nb.

La natura chimica, la grandezza, la forma e la distribuzione di inclusioni non metalliche possono essere determinanti in funzione delle dimensioni del prodotto finale, non solo per effetto di intaglio, ma anche perché determinano una riduzione della sezione resistente. Nei lamierini sottili, nella banda stagnata (*tinplate*), o nei fili di piccolo diametro, sia nella fase di fabbricazione che in quella di ricopertura superficiale che nella formatura a freddo del prodotto finito, le inclusioni possono, ad esempio, affiorare in superficie e compromettere il valore commerciale del prodotto o possono agire da centri di nucleazione di cricche e indurre fratture durante le varie fasi delle lavorazioni o in servizio.

Nel caso di saldature, poi, eventuali difetti sui lembi vengono inglobati nella zona fusa, creando condizioni di debolezza dell'intero giunto.

Il controllo sugli ossidi e sui solfuri va condotto durante tutte le fasi di fabbricazione dell'acciaio; sui solfuri si può intervenire, ad esempio, sia con trattamenti in carro-siluro sulla ghisa, sia successivamente con trattamenti fuori forno sull'acciaio in grado di controllare sia il contenuto di zolfo (manganese, calcio) sia la forma attraverso la precipitazione di solfuri più alto-fondenti e quindi meno deformabili ad alta temperatura (cerio, zirconio, titanio e tellurio). L'anisotropia meccanica sulle lamiere può essere del tutto tollerabile, quando comporti minori tenacità e duttilità sul corto (figg. 12.9 e 12.10), perché in genere non sono presenti sollecitazioni in tale direzione. Le lamiere, invece, di grosso spessore possono essere soggette a sollecitazioni anche sul corto: la minore resistenza può provocare lo strappo lamellare (*lamellar tearing*), che consiste nella rottura per delaminazione lungo superfici sul piano di laminazione, soprattutto in presenza di saldature e di fenomeni di corrosione e di infragilimento da idrogeno che indeboliscono ulteriormente i legami tra strato e strato.

L'utilizzazione di acciai in campi per i quali è richiesta un'elevata affidabilità del prodotto (recipienti in pressione, rotor per turbine e per alternatori, reattori per l'industria chimica e nucleare, trivellazioni di pozzi profondi...) rende molto critico il controllo della pulizia dell'acciaio ed in particolare dello stato inclusionale. Forma e distribuzione delle inclusioni non metalliche possono condizionare il comportamento alla frattura, sia a bassa temperatura che in condizioni di scorrimento a caldo, fornendo centri di nucleazione e vie di facile propagazione di cricche in servizio. L'assenza di inclusioni di grosso diametro o di "grappoli" (*cluster*) di inclusioni anche di dimensioni ridotte deve essere comunque garantita in un prodotto di buona qualità. L'elemento critico è allora non solo la presenza ma anche la distribuzione nel caso delle piccole inclusioni. Il valore di "piccolo" e "grande" è legato al tipo di acciaio ed alla sua applicazione; ad esempio in prodotti da fucinatura, per i quali sono tollerabili inclusioni di 1-5 μm , è grande un'inclusione da 200 μm , mentre per acciai da cuscinetti i valori si spostano, rispettivamente, su

< 1 µm e 15 µm. In Tab. 7.2 sono riportati alcuni valori caratteristici di contenuto massimo di impurezze e di dimensioni massime di inclusioni per alcuni prodotti industriali.

Tabella 7.2 Requisiti tipici di pulizia di acciai per alcune applicazioni industriali		
Prodotto	Impurezze	Inclusioni
Lamiere spesse	[H] ≤ 2 ppm, [N] ≤ 40 ppm, [O _{tot}] ≤ 20 ppm	Singola ≤ 15 µm, cluster ≤ 200 µm
Profondo stampaggio	[C] ≤ 30 ppm, [N] ≤ 30 ppm	≤ 100 µm
Tubi	[S] ≤ 30 ppm, [N] ≤ 35 ppm, [O _{tot}] ≤ 30 ppm	≤ 100 µm
Sfere per cuscinetti	[O _{tot}] ≤ 10 ppm	≤ 15 µm
Fili	[N] ≤ 60 ppm, [O _{tot}] ≤ 30 ppm	≤ 20 µm
Fili per pneumatici	[H] ≤ 2 ppm, [N] ≤ 40 ppm, [O _{tot}] ≤ 15 ppm	≤ 10 µm

Le inclusioni hanno due origini: esogena ed endogena. Le inclusioni non metalliche di natura esogena provengono dal trascinarsi nel metallo fuso di particelle estranee, tipicamente di refrattario. Le inclusioni endogene provengono dalla precipitazione di seconde fasi, tipicamente ossidi e solfuri, quando si superano i limiti di solubilità dei componenti nel metallo fuso o in via di solidificazione. Per controllare e ridurre la presenza di inclusioni si ricorre a processi di rifusione sotto scoria o sotto vuoto dell'acciaio. Se le specifiche sono particolarmente severe si devono controllare i tenori massimi degli elementi formatori di seconde fasi, quali ossigeno e azoto, in modo da avere un impedimento termodinamico: i processi sotto vuoto diventano quindi insostituibili, anche se costosi. Le tecniche di rifusione, che permettono anche di controllare i processi di solidificazione dell'acciaio, sono scelte in base all'esigenza primaria da soddisfare, ma possono anche essere eseguite in serie se l'aumento dei costi è compatibile con il valore del prodotto.

Per soddisfare le crescenti esigenze qualitative sono stati ideati, messi a punto ed adottati nella pratica industriale, a partire dagli anni '50, degli speciali processi, detti di metallurgia secondaria (*secondary metallurgy*). Essi possono venir suddivisi in due gruppi:

1. processi di trattamento dell'acciaio liquido fuori forno, come: trattamento sotto vuoto, trattamento con gas inerte in siviera, trattamento con scorie prefuse;
2. processi speciali che comportano una seconda fusione del metallo per il trattamento di pulizia e la successiva solidificazione in condizioni di controllo dei parametri di raffreddamento. Fra questi possono essere indicati: il processo di rifusione sotto vuoto (VAR, *vacuum arc remelting*), il processo di rifusione sotto scoria protettiva (ESR, *electro-slag remelting*).

I PROCESSI DI TRATTAMENTO SOTTO VUOTO

I processi di degasaggio dell'acciaio per trattamento sotto vuoto hanno cominciato ad affermarsi nel secondo dopoguerra, quando si sono avute le prime applicazioni industriali alla deidrogenazione dei grossi lingotti da fucinatura. Il loro sviluppo è stato rapido; si sono successivamente ideate nuove tecniche di trattamento e se ne è estesa l'applicazione a diversi obiettivi metallurgici e qualitativi, più complessi ed ampi.

L'abbassamento dei contenuti di idrogeno e di azoto dell'acciaio può essere realizzato esponendo un bagno metallico in un ambiente nel quale si sia praticato e si mantenga un grado di vuoto spinto. Il degasaggio è del tutto trascurabile per esposizione "statica" di metallo contenuto in una siviera, ma diviene efficace al travaso, nel breve tempo di caduta del getto del metallo liquido nel vuoto, a causa dell'elevata superficie del metallo esposta, quando il getto si suddivide finemente in piccole gocce.

Altri sistemi di trattamento sottovuoto, affermatosi più recentemente, prevedono di far ricircolare l'acciaio per un certo tempo fra un recipiente contenitore (che è la stessa siviera di colata) ed un recipiente di degasaggio, nel quale si fa il vuoto. In altri casi il trattamento sotto vuoto si effettua in condizioni statiche, ponendo la siviera contenente l'acciaio in una autoclave sotto

vuoto ed attivando il degasaggio con gorgogliamento di gas inerte o promuovendo il mescolamento con una bobina di induzione. Questi processi non prevedono alcuna somministrazione di calore all'acciaio nel corso del trattamento, oppure ne prevedono una molto limitata, per sopperire in parte alle perdite termiche. Ma ve ne sono altri, più complessi e più flessibili, che consentono una somministrazione di calore, anche notevole con metodi sia fisici che chimici.

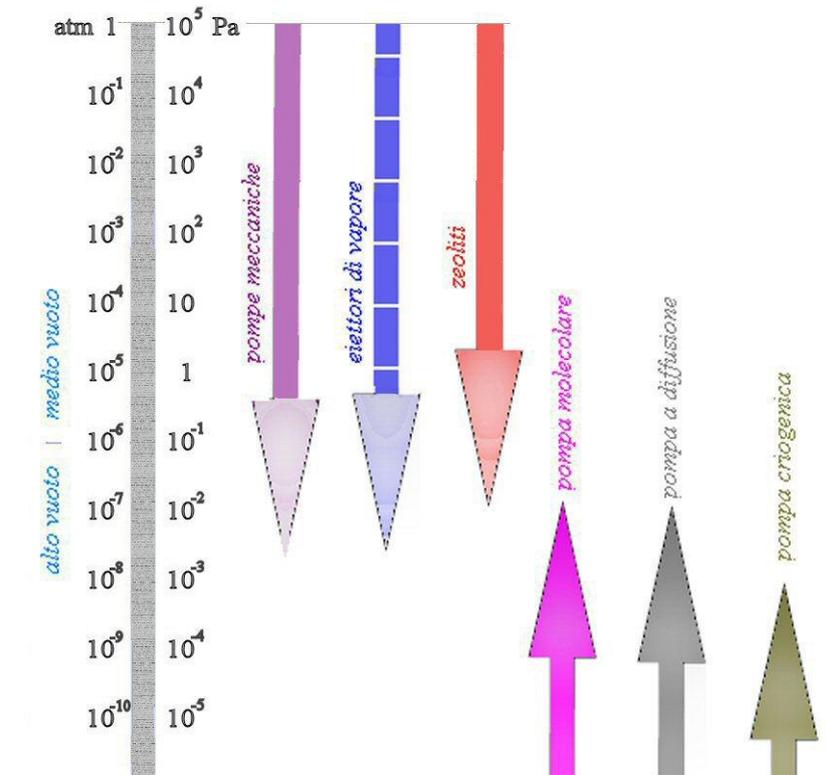


Figura 7.5 – Campi caratteristici delle pressioni ottenibili dei vari sistemi da vuoto industriale. Le pompe sulla destra devono essere innescate da un vuoto preesistente, ottenuto con altro sistema; quelle di sinistra possono lavorare a partire dalla pressione atmosferica.

La produzione del vuoto consiste nell'estrarre gas (aria atmosferica, gas provenienti dal materiale trattato, gas insufflati, decomposizione di inquinanti ...) per mezzo di pompe dall'interno di un volume definito da un recipiente. Nelle applicazioni metallurgiche il recipiente contiene una quantità definita di metallo allo stato liquido (o anche allo stato solido) e di gas in soluzione; sfruttando le condizioni di equilibrio dei gas tra metallo ed ambiente, si cerca di degassare il metallo realizzando una bassa pressione sia globale che parziale del singolo componente aspirando con continuità i gas che si formano. Le particelle che compongono il gas, secondo la teoria cinetica dei gas, sono in continuo movimento ed esercitano una pressione p sulle pareti del recipiente di volume V proporzionale, ad una data temperatura T , al loro numero n . Mediante opportuni sistemi di pompaggio (meccanici, fluidodinamici, chimici ...) si realizzano pressioni inferiori a quella atmosferica p_a che è pari a: $p_a = 1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} \approx 10^{-1} \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$. Il vuoto generalmente ottenibile nei trattamenti dell'acciaio rientra nell'intervallo tradizionalmente definito come basso vuoto, con valori di pressione compresi tra 10^5 e 10^2 Pa.

La pressione limite raggiungibile dipende dalla capacità di pompaggio del sistema che deve smaltire i flussi gassosi dovuti alle inevitabili perdite ed alla cessione di gas e vapori da parte del metallo e delle superfici del contenitore. In impianti più recenti bisogna sovradimensionare il sistema di pompaggio perché è prevista l'agitazione del bagno mediante gorgogliamento di gas inerte, che va poi evacuato per poter raggiungere pressioni di lavoro soddisfacenti. Gli impianti da vuoto di tipo industriale, dimensionati sulle esigenze di movimentazione di grandi masse di metallo fuso di uno stabilimento siderurgico, lavorano in ambiente che facilmente produce polveri e detriti che interferiscono con le tenute e sono causa di perdite. Le prestazioni di un sistema

di pompaggio da vuoto vengono definite dalla portata volumetrica (misurata in m^3s^{-1}), detta anche velocità di pompaggio, che rappresenta il volume di gas che attraversa una superficie nell'unità di tempo.

Non esiste un tipo di pompa in grado di raggiungere vuoti molto spinti a partire dalla pressione atmosferica, ma sistemi di pompaggio costituiti da più pompe che lavorano in serie in campi tipici di pressione e portata. Le pompe meccaniche rotative, ad esempio, coprono dei campi di lavoro che vanno dalla pressione atmosferica fino a $1 - 0,1 \text{ Pa}$ (fig. 7.5) e possono scendere a pressioni inferiori se messe in serie. Le pompe meccaniche tipicamente usate sono quelle volumetriche di tipo Roots (fig. 7.8), impiegabili per impianti di taglia medio-piccola, fino a 70 t. Le pompe meccaniche devono lavorare su gas freddi e in assenza di polveri; se l'ambiente è sporco e caldo, come nel caso dell'industria siderurgica, per evitare dei rapidi deterioramenti del sistema di pompaggio, bisogna inserire uno scambiatore di calore ed un filtro a bassa caduta di carico tra l'ambiente da degassare e la pompa. Il carico di polveri varia da valori inferiori a 1 kg/t nei processi senza insufflazione di gas reattivi, a $5-8 \text{ kg/t}$ nel caso di soffiaggio di ossigeno.

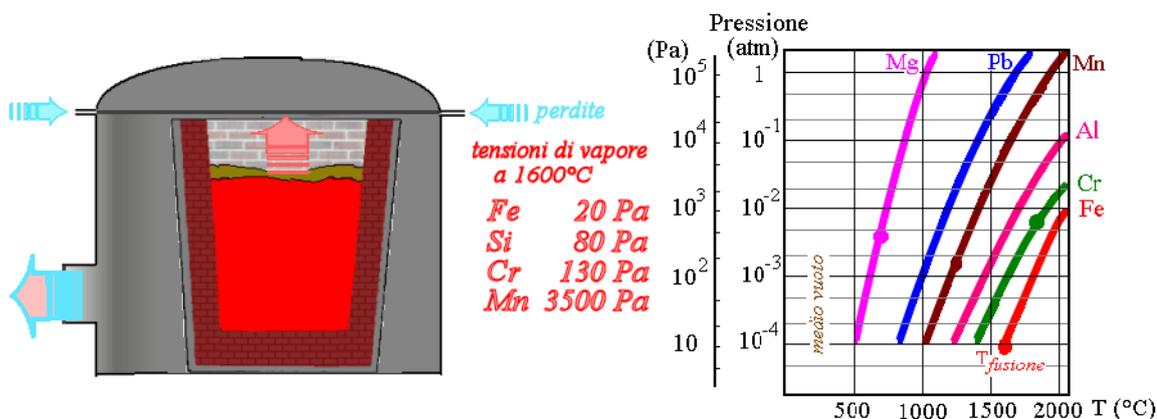


Figura 7.6 – Degasaggio della siviera in autoclave, con indicazione del flusso di gas. Tensioni di vapore per alcuni metalli di interesse in siderurgia

Gli eiettori di vapore sono un sistema di pompaggio da vuoto molto diffuso in metallurgia. Non hanno organi meccanici in movimento ed operano con getti di vapore ad elevata velocità prodotti mediante tubi convergenti/divergenti su salti di pressione molto più limitati, dell'ordine di $1:10$, così da poter raggiungere una pressione minima paragonabile a quella delle pompe meccaniche solo se posti in serie fino a 5-6 stadi. Rispetto alle pompe meccaniche, hanno minori costi iniziali di impianto, ma maggiori costi di esercizio, per la necessità di avere vapore disponibile anche negli intervalli di non utilizzazione. In fig. 7.7 è riportato lo schema di funzionamento di una pompa ad eiettori di vapore a due stadi e le curve caratteristiche portata/pressione per varie soluzioni costruttive.

Idrogeno, azoto ed ossido di carbonio risalgono la massa metallica sotto forma di bolle gassose e raggiungono la superficie libera. Le bolle nucleano con meccanismi eterogenei, approfittando delle irregolarità e rugosità delle superfici di contenimento del liquido. La pressione interna p_i di una bolla di raggio r dipende dalla tensione superficiale γ secondo la:

$$p_i = 2 \gamma / r$$

Per il mantenimento di una bolla di gas il cui bordo superiore è posto ad una profondità h dal pelo libero del metallo di massa volumica ρ , esposto alla pressione atmosferica p_a , occorre che:

$$p_i \geq p_a + \rho g (h+r) + 2 \gamma / r$$

La funzione ha un minimo da trovare annullando la derivata:

$$dp_i/dr = \rho g - 2 \gamma / r^2 = 0$$

$$r_{\text{min}} = \sqrt{(2 \gamma / \rho g)}$$

I valori di γ per gli acciai allo stato liquido a 1600°C sono dell'ordine di 1,6 -1,8 N/m, cui corrispondono valori di $r_{\min} \sim 7$ mm. La tensione superficiale è fortemente condizionata dalla presenza di [S] e [O], che producono un drastico abbassamento anche a livello di pochi ppm.

Processi di degasaggio in siviera – Nello schema impiantistico più tradizionale, la siviera di colata viene posta in una camera stagna (autoclave), nella quale si effettua il vuoto, come schematizzato in fig. 7.6. Durante il degasaggio, si verifica un movimento di ribollimento nell'acciaio per il rapido sviluppo di gas, che agita ed omogeneizza la massa del metallo. Per esaltare questo effetto si può provocare, come accennato, un'agitazione artificiale, facendo gorgogliare un gas inerte o mediante induzione elettromagnetica. In assenza di agitazione, l'efficacia di questo sistema "statico" è modesta a causa del battente ferrostatico che ostacola la formazione delle bolle. Caricamento, trattamento e scarico della siviera richiedono tempi assai lunghi, che possono provocare un forte raffreddamento del metallo.

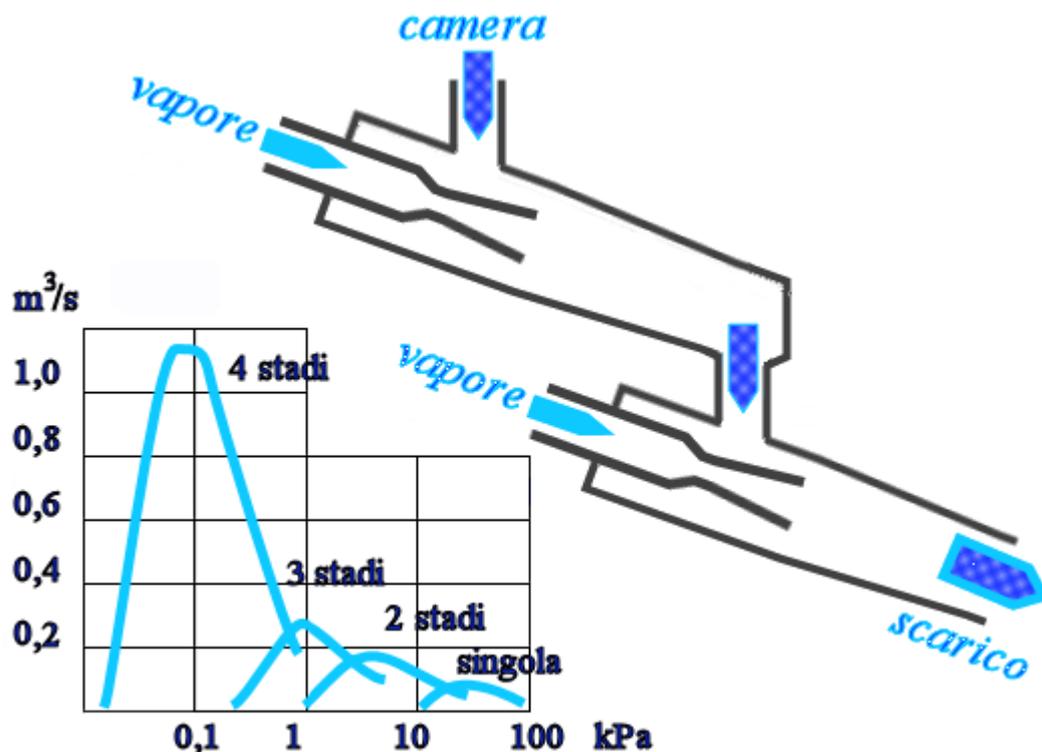


Figura 7.7 – Schema di funzionamento di una pompa ad eiezione di vapore a due stadi e curve caratteristiche (velocità di pompaggio/pressione) per sistemi a più stadi

Degasaggio per azione del vuoto sul getto d'acciaio - Le tecniche di degasaggio hanno avuto le loro prime applicazioni alla colata sotto vuoto di grossi lingotti da fucinatura. In tale caso si pone la lingottiera in una camera, nella quale si pratica il vuoto. La siviera viene disposta per la colata sopra la camera da vuoto, assicurando la perfetta tenuta. L'acciaio fuoriesce dallo scaricatore, disposto nel modo usuale sul fondo della siviera, perfora all'inizio un lamierino d'alluminio, che chiude l'apposito orifizio di colata nel coperchio del recipiente sotto vuoto, e cade nella camera sottostante. Il lingotto viene così colato sotto vuoto, mentre il getto d'acciaio subisce un degasaggio nel corso della sua caduta nel vuoto. Il getto di acciaio tende a frantumarsi in gocce, aumentando così la superficie che espone all'ambiente a bassa pressione. Il raffreddamento del lingotto procede nelle ore successive all'interno dell'autoclave, nella quale viene lentamente ripristinata la pressione atmosferica.

Questo principio è stato applicato anche in altri modi. Si può degassare il metallo nel corso di un travaso da una prima ad una seconda siviera, come schematizzato in fig. 7.8; questo procedimento è indicato anche col termine di *stream degassing*. Si posiziona la siviera che contiene l'acciaio da trattare sopra l'autoclave, che contiene la seconda siviera, in analogia a quanto

visto prima. Questi procedimenti hanno delle limitazioni pratiche per il modesto grado di vuoto e per la durata del trattamento. Il vuoto che si ottiene non è molto spinto a causa delle difficoltà nel controllare le infiltrazioni di aria dall'esterno, e la durata del trattamento è limitata al tempo di percorrenza dello spazio di caduta.

Il processo *stream degassing* presenta inoltre il grave inconveniente di causare forti cadute di temperatura, dato che si effettua un travaso dell'acciaio: è quindi necessario colare dal forno ad una temperatura sensibilmente maggiore dell'usuale. Per questi motivi, i procedimenti di trattamento sottovuoto di questo tipo hanno subito un arresto nel loro sviluppo negli anni più recenti. Viene praticato principalmente solo il colaggio sotto vuoto dei grossi lingotti da forgia, per i quali sono richieste specifiche di elevata qualità.

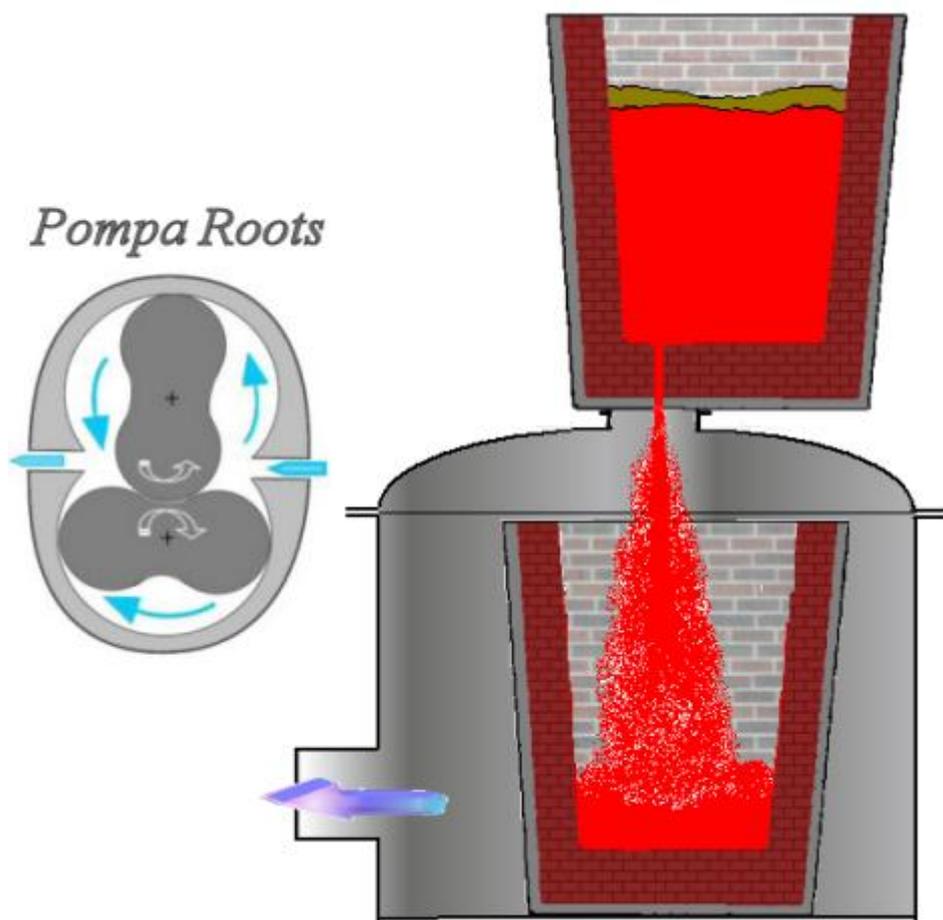


Figura 7.8 – Sistema di degasaggio al travaso da siviera a siviera in autoclave; sulla sinistra è riportato, non in scala, lo schema di funzionamento di una pompa da vuoto Roots.

Processi di trattamento sotto vuoto per ricircolazione - Sono procedimenti di trattamento dell'acciaio liquido sotto vuoto di più recente introduzione, attualmente in fase di rapida affermazione industriale. Esistono di tale principio due realizzazioni sviluppate alla fine degli anni '50: il cosiddetto sistema DH (Dortmund Hörder) e quello RH (Rheinstahl-Heraeus).

L'acciaio contenuto nella siviera di colata viene fatto ricircolare in un recipiente (*vessel*) di trattamento sovrastante, nel quale si mantiene il vuoto. La pressione nel recipiente di trattamento, che è molto bassa, fa sì che il metallo liquido salga naturalmente per un'altezza equivalente alla pressione ferrostatica (fig. 7.9). Il metallo passa dalla siviera al recipiente sotto vuoto attraverso una o due "gambe" (*snorkel*) tubolari di refrattario, che stanno immerse nell'acciaio. Il degasaggio avviene durante la permanenza in camera e riguarda la sola parte ivi contenuta: è necessario un ricambio continuo in modo da trattare, almeno statisticamente, più volte, tutto il metallo. Nella camera è previsto un sistema di alimentazione per aggiunte, raffreddanti e correttivi. Le operazioni di trattamento sono localizzate in un'area provvista dei sistemi di movimen-

tazione delle siviere e/o delle camere. Sono eliminati i problemi di apertura e chiusura delle autoclavi, che costituiscono un handicap, sia per i tempi morti di manovra, sia per il livello di perdite attraverso i sistemi di tenuta. La camera deve essere preriscaldata prima di ricevere l'acciaio. Dato che la tenuta del sistema è garantita dal metallo fuso, il vuoto può essere applicato solo dopo che la gamba sia stata immersa.

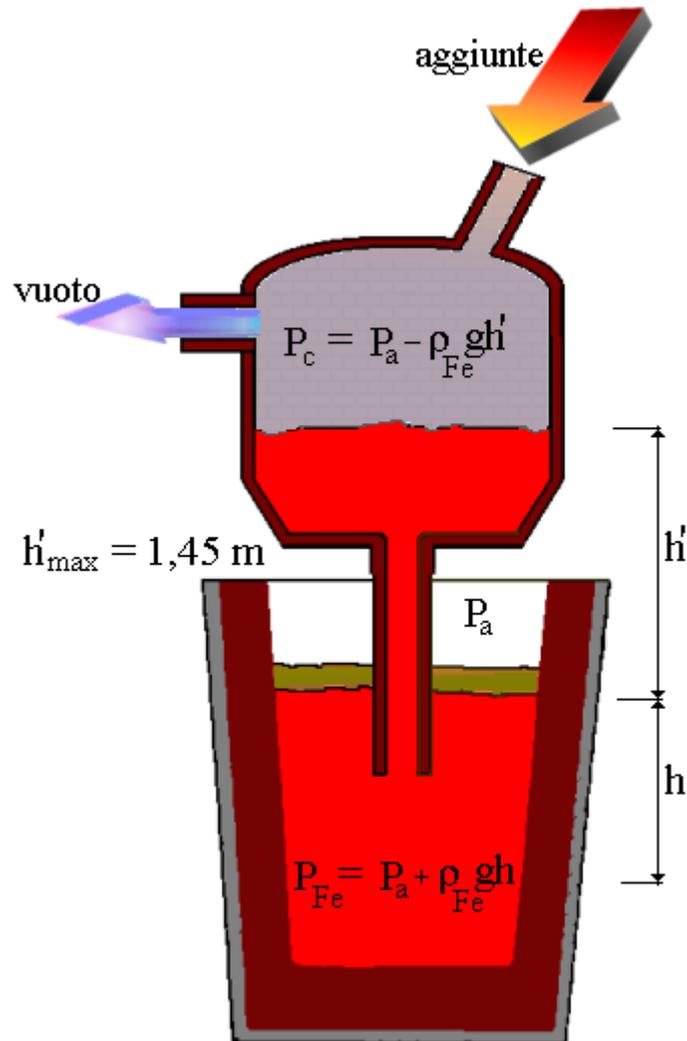


Figura 7.9 – Principi di funzionamento di un impianto di degassaggio in camera

La pressione p_{Fe} nell'interno di una massa di ferro fuso, a riposo, ad una quota h sotto il pelo libero del metallo sul quale agisca la sola pressione atmosferica p_a , è pari a:

$$p_{Fe} = p_a + \rho_{Fe}gh$$

in cui : $p_a = 10^5 \text{ Pa}$, $\rho_{Fe} = 7100 \text{ kg/m}^3$

Se in un condotto che pesca nel metallo fuso viene realizzata una pressione $p_c < p_a$, il liquido risalirà di una quota h' pari a:

$$h' = (p_a - p_c) / \rho_{Fe}g$$

Nell'ipotesi di poter realizzare il vuoto assoluto, $p_c = 0$, la quota massima di risalita del ferro liquido sarebbe pari a :

$$h' = 10^5 / 7100 \times 9,8 = 1,44 \text{ m}$$

questo significa, d'altronde, che per ogni 1,44 m la pressione ferrostatica aumenta di una atmosfera.

A parte le perdite e la capacità del sistema da vuoto, la pressione p_c non può raggiungere lo zero a causa della tensione di vapore del metallo, o della lega. Per i metalli puri la tensione di vapore p_m aumenta con la temperatura T con una relazione del tipo:

$$\log p_m = -A/T + B$$

In alcuni processi siderurgici le elevate tensioni di vapore possono essere condizionate dalla presenza di metalli basso-fondenti come Zn e Cd. Questo fenomeno può essere d'altronde sfruttato per eliminare tali metalli dalla lega. Gli elementi tradizionali di lega che possono provocare dei problemi nei trattamenti sotto vuoto sono manganese e cromo.

I vapori di Mn che si sviluppano durante il trattamento sotto vuoto tendono a depositarsi sulle pareti fredde dei contenitori, sotto forma di un film, di polveri sia metalliche sia ossidate, che danneggiano soprattutto le parti in movimento dei sistemi di regolazione del flusso e dei sistemi di pompaggio.

La quota di risalita del ferro fuso in un impianto da vuoto di tipo industriale, realizzato con pompaggio con eiettori di vapore in più stadi in serie, è dell'ordine di 1,3 m.

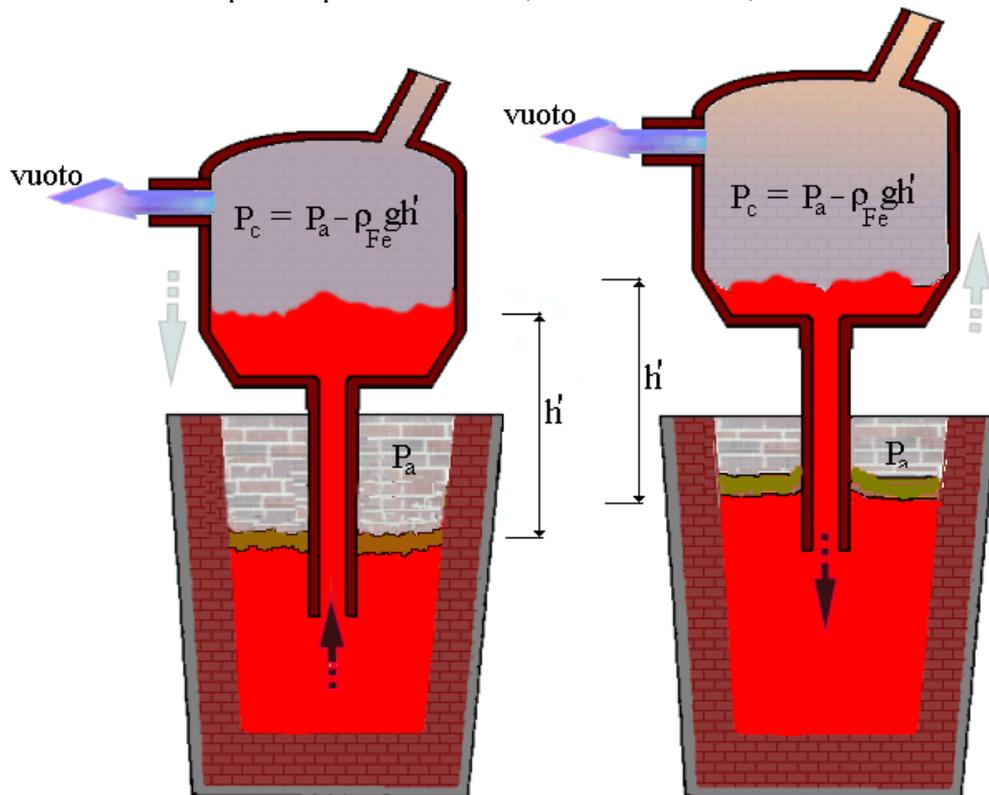


Figura 7.10 – Schema di funzionamento di un impianto DH con abbassamento della camera (ingresso di acciaio) ed innalzamento (parziale svuotamento)

Nel procedimento DH la gamba è una sola ed opera immersa nel metallo da trattare: applicando il vuoto l'acciaio sale di circa 1,3 m. Mantenendo la camera sotto vuoto, la circolazione del metallo viene ottenuta imprimendo un moto oscillatorio verticale all'autoclave o alla siviera (figg. 7.9 e 7.10). L'escursione reciproca è di circa 0,6 m, con un riempimento alternato a svuotamento della camera. Ad ogni movimento il 10-20% dell'acciaio passa dalla siviera al recipiente di trattamento ed in 30-50 cicli ripetuti (richiedenti un tempo di trattamento di 10-20 min) si completa il processo. In tal modo, caricando e scaricando la camera, una massa d'acciaio pari a 3-5 volte il totale contenuto nella siviera, passa nella camera e subisce il trattamento.

Nel procedimento RH (fig. 7.11) è eliminato lo spostamento ciclico tra camera e siviera: vi sono due tubi immersi per realizzare la circolazione dell'acciaio, che sale lungo il primo e discende attraverso il secondo tubo, con continuità. Il movimento è attivato da immissione di argon (*lift gas*) in pressione nella gamba di mandata; si è anche proposto di ottenere il movimento di salita dell'acciaio per via elettromagnetica mediante un avvolgimento elettrico concatenato con la colonna di acciaio liquido contenuto nella gamba di mandata. Mentre il recipiente DH è a fondo largo abbastanza piano, per migliorare l'esposizione dell'acciaio all'azione del vuoto, quello RH non ha tale necessità per l'effetto benefico delle bolle gassose ed è più piccolo, ma più ingombrante per la presenza delle due gambe. Il rimescolamento dell'acciaio in siviera è garanti-

to dal moto indotto dalla minor temperatura, quindi dalla maggior densità, dell'acciaio in uscita dalla camera. Per trattare una siviera da 200 t in cicli da 20 minuti, il diametro interno della camera è di circa 3 m e quello delle gambe di circa 60 cm.

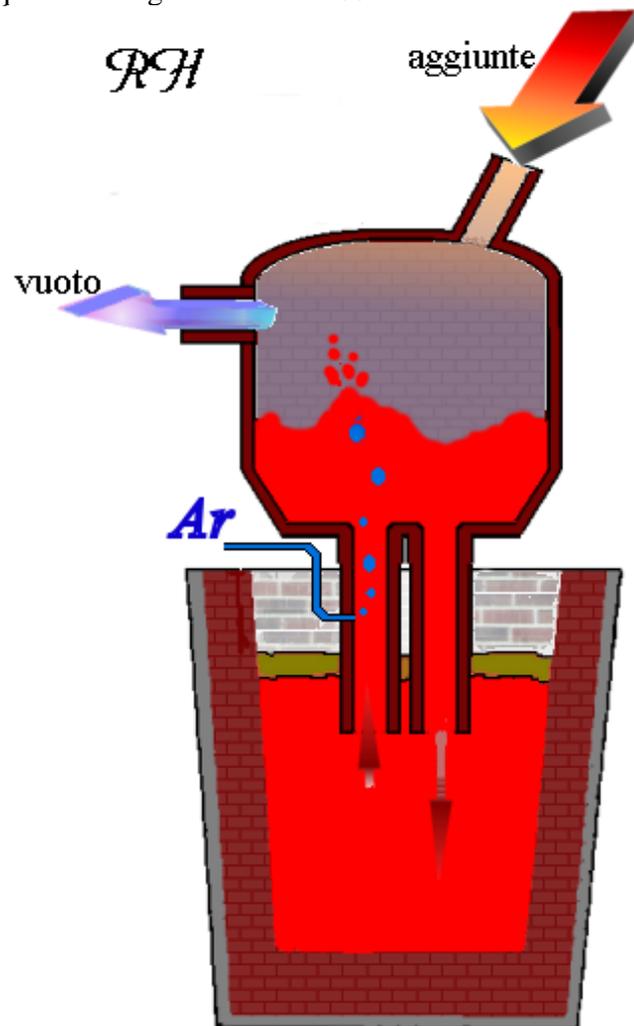


Figura 7.11 – Schema di funzionamento di un impianto RH

Nel processo RH, che attualmente viene preferito al DH, la turbolenza è elevata, dato il moto impresso al metallo, ed esplica un'azione favorevole sotto l'aspetto della omogeneizzazione sia chimica che termica. Un effetto dannoso è rappresentato dagli spruzzi di metallo nella camera a seguito dell'affioramento delle bolle gassose. Per il rivestimento delle autoclavi sotto vuoto si impiegano: refrattari basici di magnesia (98% MgO); si impiegano anche refrattari in cromo-magnesia a grani elettrofusi; mattoni di mullite; mattoni elettrofusi ad alta allumina (al 90-95%). I refrattari impiegati nel sistema RH sono soggetti a severi fenomeni di usura concentrati nella gamba di insufflaggio dell'argone. La circolazione del metallo può essere incrementata con un flusso aggiuntivo di gas a più alta pressione, indirizzato verso il basso, nella gamba di discesa. L'impianto da vuoto, come avviene per gli altri sistemi che vedremo in seguito e a differenza di quanto visto in precedenza per il DH, deve essere sovradimensionato, in grado, cioè, di smaltire il flusso aggiuntivo di gas che è indispensabile al funzionamento.

Gli impianti a ricircolazione consentono l'aggiunta di elementi di lega, correttivi e disossidanti finali in camera, nelle migliori condizioni per la loro rapida fusione ed una buona omogeneizzazione nella massa di metallo in movimento, con rese elevate e costanti degli elementi più ossidabili, che non entrano in contatto con l'atmosfera esterna. L'aggiunta tradizionale in siviera di materiali metallici allo stato solido, più pesanti del bagno liquido, poteva indurre disomogeneità termiche e compositive che dovevano essere corrette con energici rimescolamenti.

E' possibile anche realizzare una decarburazione spinta dell'acciaio, senza contemporanea ossidazione (quindi senza risalita del contenuto di ossigeno), giungendosi facilmente a tenore di carbonio dello ordine dello 0,01% (100 ppm) ed ancora più bassi, dell'ordine di poche decine di ppm: ciò è di particolare interesse per la fabbricazione di acciai al silicio da trasformatori, di acciai inossidabili, di acciai extra-dolci da stampaggio, di acciai da costruzione ferritici al titanio, al niobio, al vanadio, al boro. Per effettuare le aggiunte, gli impianti sono muniti di una serie di tramogge, disposte a quota sovrastante l'autoclave di trattamento, di dosatori e bilance, alimentatori vibranti e scivoli di scarico; è possibile quindi svolgere programmi di aggiunta dei vari materiali, sottovuoto e nella sequenza desiderata, opportunamente dosati, anche se a scapito della compattezza delle camere.

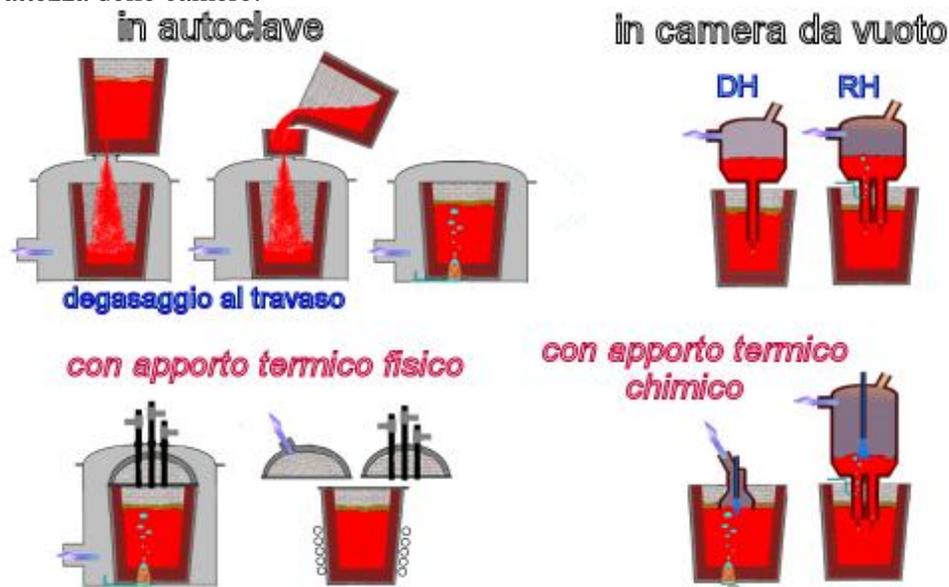


Figura 7.12 – Prospetto schematico dei diversi trattamenti sotto vuoto in siviera dell'acciaio senza e con apporto termico

In fig. 7.12 è riportato un prospetto delle tecniche sin qui descritte di metallurgia in siviera, suddivise nelle due categorie di impiego dell'autoclave e della camera da vuoto. Nella parte inferiore della stessa figura sono riportate le tecniche che prevedono un riscaldamento dell'acciaio, evoluzioni storiche delle precedenti, genericamente individuate col termine di forno-siviera.

TRATTAMENTI SOTTO VUOTO CON SOMMINISTRAZIONE DI CALORE

Per consentire la possibilità di maggiori controlli nelle aggiunte di elementi di lega nella siviera, correggere nel modo migliore la temperatura finale e conferire maggiore elasticità ai processi di degasaggio, si deve prevedere la possibilità di una somministrazione di calore durante e/o dopo il trattamento. Le tecniche così sviluppate evitano la necessità di un eccessivo surriscaldamento dell'acciaio nei forni, e permettono una riduzione dei tempi tap-to-tap. Il riscaldamento può essere realizzato per via chimica o per via fisica, come schematicamente riportato in fig. 7.12.

La somministrazione di calore per via chimica, ricorre a reazioni esotermiche che coinvolgono la massa metallica, prima fra tutte quella di ossidazione del carbonio. Nel processo schematizzato in fig. 7.13, si utilizza una camera RH modificata con una lancia che soffia nella camera, al momento prestabilito, ossigeno in presenza di vuoto per abbattere il tenore di carbonio residuo e fornire contemporaneamente calore. In una prima fase il carbonio può venir aggiunto per fornire una maggiore quantità di calore; è evidente che occorre una gestione molto accorta del processo, soprattutto quando si debbano raggiungere livelli finali di carbonio molto bassi. Il sistema da vuoto deve essere molto flessibile, in grado di evacuare massicce quantità di argon,

ossido di carbonio ed eventuali ossigeno ed anidride carbonica (post-combustione del CO, termicamente utile) presenti nel reattore. Variando le condizioni di soffiaggio è possibile riscaldare e disossidare a fine processo con tenori residui di C di poche decine di ppm. La procedura è poco compatibile con l'alligazione di elementi ad alta affinità per l'ossigeno, che potrebbero ossidarsi preferenzialmente al posto del carbonio, come verrà evidenziato nella fabbricazione degli acciai inossidabili.

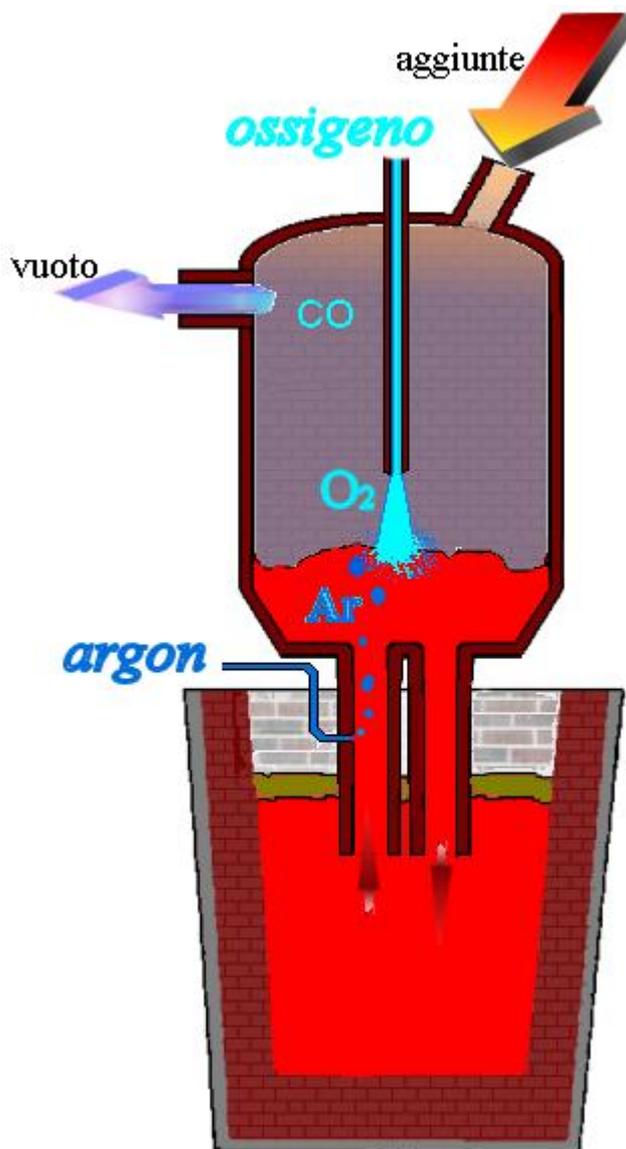


Figura 7.13 – Schema di un impianto con riscaldamento per insufflazione di ossigeno

Il surriscaldamento per via fisica non comporta variazioni di composizione chimica del bagno e ricorre ai principi adottati per l'acciaieria elettrica: induzione elettromagnetica ed arco elettrico. Vengono illustrati schematicamente i principi operativi di alcuni tipi di impianto, riassumibili nel termine di forno-siviera LF (*Ladle Furnace*), ricordando che, anche in questo settore, numerosi sono le sigle ed i brevetti esistenti per le varie combinazioni e varianti sviluppate negli anni.

Il procedimento svedese denominato ASEA-SKF (figg. 7.12 e 7.14) impiega una speciale siviera, che può essere chiusa da coperchio a tenuta per effettuare il trattamento sotto vuoto. Questo è attivato da una agitazione magnetica, che determina un movimento del metallo liquido. Il trattamento sotto vuoto può essere fatto anche quando l'acciaio è a bassa temperatura: successivamente si provvede al suo riscaldamento con un arco elettrico, sostituendo alla copertura collegata all'impianto per il vuoto, un secondo coperchio a volta, attraverso il quale passa un si-

stema di elettrodi che erogano potenza in condizioni di pressione ambientale. La sostituzione avviene mediante movimenti delle relative attrezzature o per spostamento della siviera sotto le due stazioni fisse.

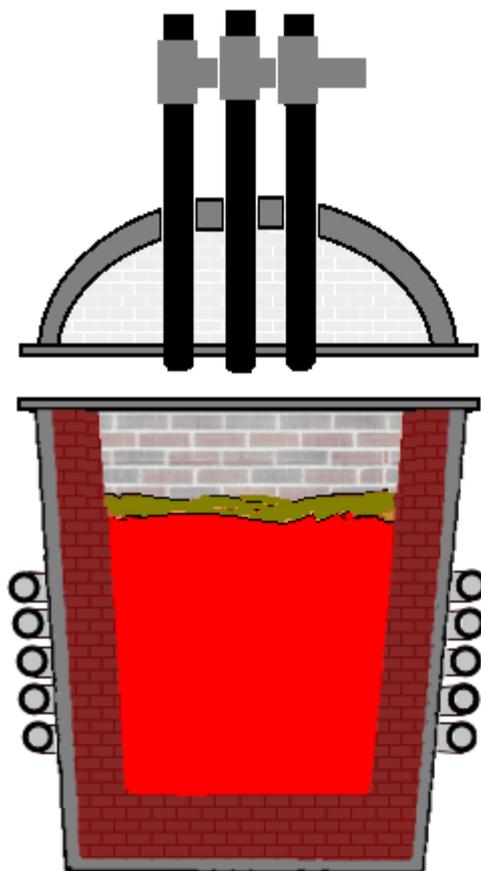


Figura 7.14 – Schema di funzionamento di un impianto con riscaldamento ad arco elettrico in siviera ed agitazione elettromagnetica

La trasformazione della siviera in componente del sistema da vuoto semplifica le operazioni a monte, ma crea non pochi problemi per le difficoltà costruttive, nelle tenute tra il bordo della siviera ed il coperchio e nella protezione della volta dal surriscaldamento prodotto dall'arco.

Un altro procedimento LF è il VAD: *vacuum arc degassing*; in questo caso si impiega una normale siviera, nella quale l'acciaio è trattato sotto vuoto in autoclave, mantenendolo in agitazione, ad esempio, con gorgogliamento di gas inerte. L'acciaio viene successivamente riscaldato con arco elettrico ad una pressione meno bassa di quella di degassaggio, nell'interno dell'autoclave. Il riscaldamento è dell'ordine di 3-4 °C/min. Al posto dell'arco sono stati sviluppati sistemi che utilizzano il plasma come fonte di calore. Il plasma viene erogato da torce, più maneggevoli del sistema di elettrodi in grafite visto sopra, alimentate in corrente continua, sotto flusso di Argon.

Processi di somministrazione di calore senza vuoto – Sono un'evoluzione dei precedenti, ma non prevedono di operare a basse pressioni, con evidente risparmio sui sistemi da vuoto, sostituiti da sistemi di aspirazione dei fumi. In fig.7.15 è riportato lo schema di un sistema di trattamento con campana, che attua l'agitazione della massa metallica per gorgogliamento di argon, la somministrazione di calore per via chimica con iniezione di ossigeno e l'aspirazione dei fumi dalla campana. L'impianto è più semplice di quelli finora visti perchè prevede solo l'aspirazione localizzata nella campana, dei gas e dei fumi prodotti a seguito del soffiaggio e dell'erogazione di aggiunte.

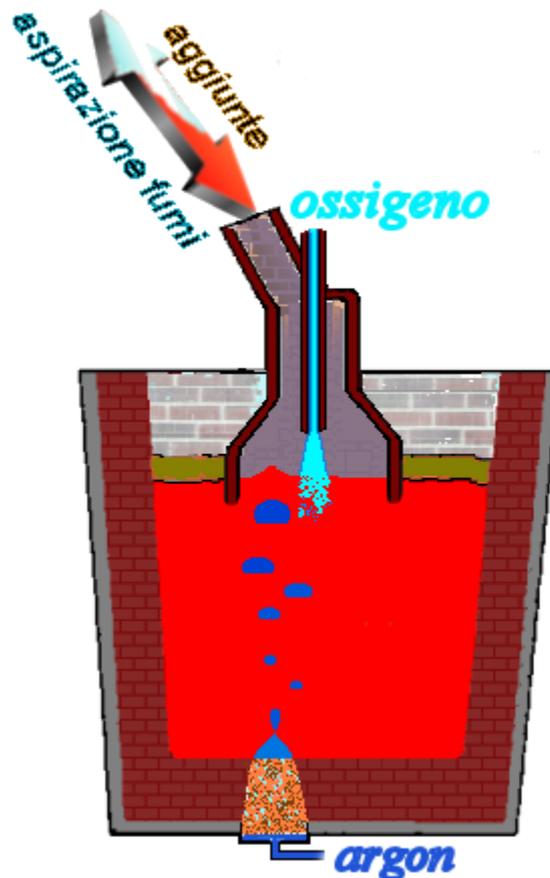


Figura 7.15 – Schema di un impianto con campana, con gorgogliamento di argon, insufflaggio di ossigeno e campana di aspirazione per l'evacuazione dei fumi

L'azoto nell'acciaio liquido - Uno degli obiettivi dei processi di degasaggio è l'abbassamento del tenore di azoto nell'acciaio. Come già detto l'azoto è un gas a molecola biatomica, solubile nel ferro sotto forma atomica, e che segue la legge di Sievert:

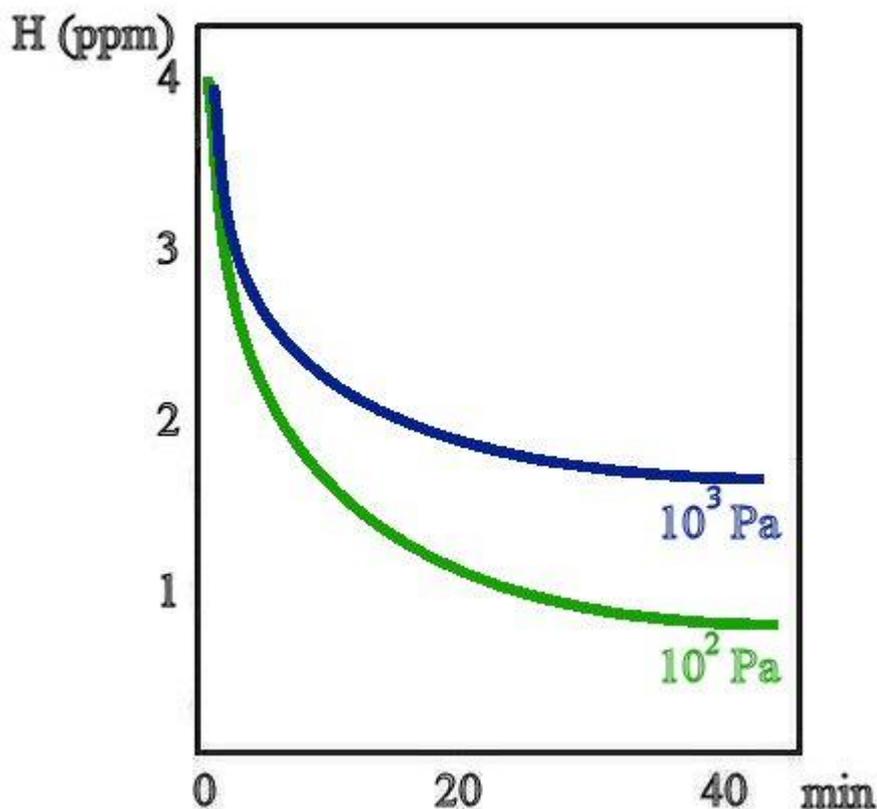
$$[N] = K \cdot \sqrt{p_{N_2}}$$

La cinetica di degasaggio è controllata dalla disponibilità sulla superficie del ferro di siti per la ricombinazione della molecola. Tali siti sono però fortemente ridotti dalla presenza di altri elementi attivi, come zolfo ed ossigeno, che sono in grado di diminuire la cinetica della reazione. Si calcola che un tenore di zolfo pari a 0,01% blocchi circa il 90% dei siti disponibili per una stessa superficie di ferro puro. Per ottenere un'efficace denitrurazione occorre, pertanto, una preventiva desolfurazione ed un controllo sul tenore di ossigeno: gli acciai a basso tenore di C ed alto tenore di S sono i più difficili da trattare. Negli acciai automobilistici da profondo stampaggio (*deep drawing quality*), come si vedrà nel cap.12, si devono ottenere tenori di carbonio e di azoto rispettivamente inferiori a 20 ppm e 30 ppm.

D'altra parte il contatto dell'acciaio liquido con l'atmosfera a seguito di soste e di travasi, provoca un reingresso di azoto (*Nitrogen pickup*) nel metallo, favorito dagli stessi parametri che ne ostacolano l'allontanamento. Ciò può rendere problematico l'uso di azoto come gas di gorgogliamento in sostituzione del più costoso argon.

Quando, invece, si debba produrre un acciaio ad elevato tenore di azoto, come nel caso di alcuni acciai inossidabili (cap.8) che ne sfruttano le caratteristiche gammagene con evidente risparmio rispetto al costoso nichel, si verifica un problema diametralmente opposto a quello del degasaggio: l'azoto è un elemento di lega e non deve fuoriuscire durante i vari trattamenti. La bassa solubilità dell'azoto nel ferro diviene allora un limite, esaltato dall'ulteriore diminuzione nel passaggio allo stato solido: durante la solidificazione si stabilisce un flusso di azoto dall'interfaccia solido/liquido verso il liquido.

L'idrogeno nell'acciaio liquido – Se il contenuto massimo di idrogeno nell'acciaio liquido deve essere inferiore a 1ppm, come avviene ad esempio per prodotti di fucinatura destinati ad impieghi severi, è indispensabile lavorare a pressioni molto basse, come indicato anche in fig. 4.7, scegliendo processi che prevedano la permanenza dell'intera massa metallica in condizioni di vuoto. In fig. 7.16 sono riportate le cinetiche di degasaggio in funzione del vuoto ottenibile dal sistema: quanto più spinto è il vuoto, tanto minori sono sia il contenuto di idrogeno residuo che i tempi di trattamento necessari per ottenere un tenore prefissato.



La temperatura dell'acciaio - Dal punto di vista termico, le operazioni cui è sottoposto l'acciaio prima di essere colato per la solidificazione possono avere durate molto variabili in situazioni sia di sottrazione sia di somministrazione di calore. La temperatura di colata T_{cf} (°C), definita come la temperatura del metallo nel forno, prima del travaso in siviera, può essere calcolata come:

$$T_{cf} = T_l + \Delta T_s + \Delta T_p$$

Dove:

T_l (°C) è la temperatura di liquidus

ΔT_s (°C) è il surriscaldamento previsto per le operazioni di solidificazione

ΔT_p (°C) sono le perdite termiche diverse

Per valutare in prima approssimazione la temperatura di liquidus T_l di un acciaio basso-legato, si può ricorrere alle formule empiriche già viste:

$$T_l \text{ (°C)} = 1538 - (65 \%C + 14 \%Si + 4 \%Mn + 3,7 \%Ni + 1,4 \%Cr + 1,2 \%Mo)$$

$$T_l \text{ (°C)} = 1538 - (83 \%C + 9 \%Si + 2 \%Mn + 5 \%Ni + 1 \%Cr + 5 \%Mo + 40 \%S + 72 \%N)$$

nelle quali ogni singolo elemento di lega ha un coefficiente di moltiplicazione della concentrazione in peso. Risulta che l'effetto più efficace nell'abbassamento della temperatura di fusione è quello a carico del carbonio.

Il termine ΔT_s deve tener conto della temperatura minima che deve avere l'acciaio per circolare e riempire la lingottiera nel caso di colata in lingottiera o di colata continua, o la forma

in caso di colata in getto e del raffreddamento che interviene durante l'operazione di colaggio, per cui il metallo ultimo ad uscire deve avere le caratteristiche di colabilità idonee. Nel caso di colata in getto il surriscaldamento è dell'ordine di 30 - 90 °C per gli acciai al carbonio e debolmente legati, per arrivare a 70 - 100 °C per gli acciai inossidabili. I surriscaldamenti più elevati sono relativi ai getti di forme più complesse e con pareti di piccolo spessore.

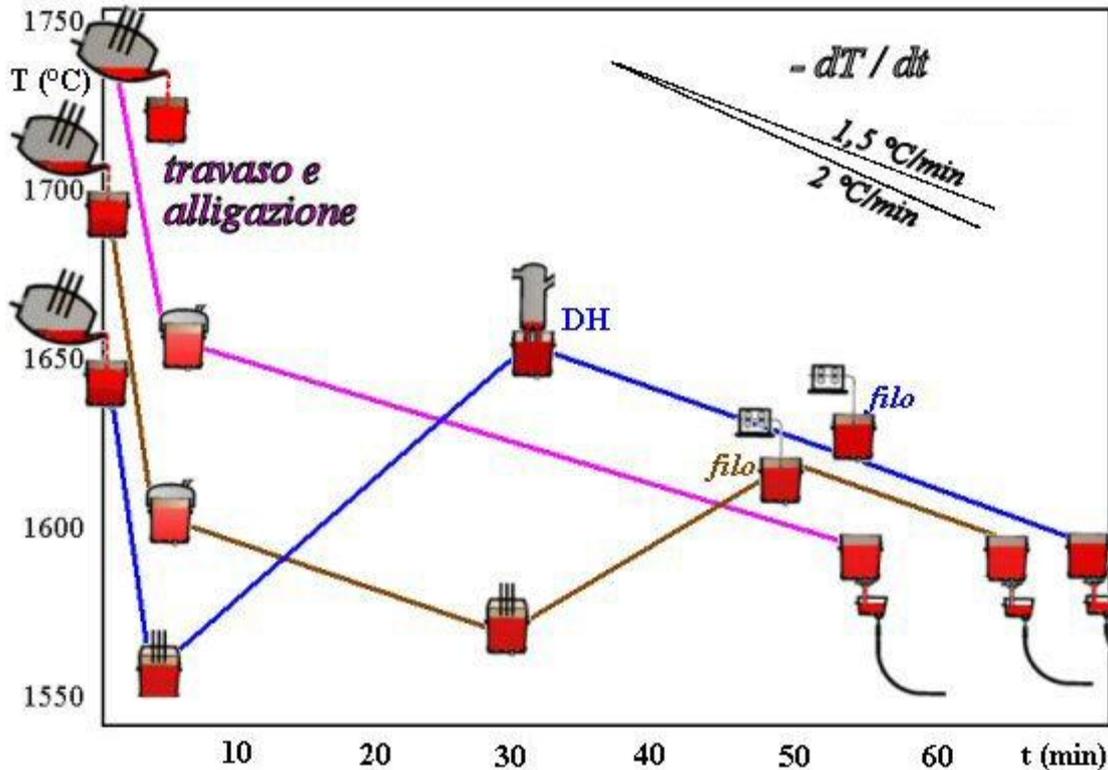


Figura 7.17 – Abbassamento della temperatura di uscita dal forno, a parità di temperatura finale per la colata continua, utilizzando diverse tecniche di metallurgia in siviera.

Per quanto riguarda ΔT_p , il raffreddamento naturale del metallo contenuto in una grossa siviera è valutabile grossolanamente in 20- 40 °C per i travasi tra forno e siviera preriscaldata e nella successiva paniera per la colata continua, eventualmente aggravato dal trasferimento da e per le camere di degasaggio. Va considerato inoltre un raffreddamento di 1,5 – 2,5 °C min⁻¹ per la permanenza nei vari contenitori. Sottraggono calore le operazioni di gorgogliamento di gas (1,5 °C min⁻¹) e le aggiunte non esotermiche di ferroleghie e rottami (6 – 10 °C t⁻¹); forniscono calore le aggiunte disossidanti, come quella di alluminio, e le operazioni di riscaldamento sia chimico che fisico che servono per chiudere il bilancio termico. Una caduta di temperatura di un centinaio di gradi si può verificare in tempi inferiori ad un'ora e va quindi compensata da un surriscaldamento prima della colata; il surriscaldamento iniziale dell'acciaio deve essere contenuto al minimo per ridurre il danneggiamento del refrattario ed evitare una permanenza troppo lunga in forno.

In fig. 7.17 è schematicamente riportata come esempio l'evoluzione storica della sequenza di operazioni di trattamento in siviera per un acciaio di qualità destinato ad essere colato in continuo ad una temperatura di circa 1600 °C. I trattamenti a valle del forno elettrico prevedono un'alligazione, un degasaggio ed una messa a punto finale. L'evoluzione più evidente (che si legge sull'asse delle ordinate) è l'abbassamento progressivo della temperatura T_{cf} prevista per la colata dal forno in siviera, così da diminuire la permanenza della carica nel forno elettrico, rendendolo disponibile per una colata successiva e riducendo il consumo dei refrattari. L'introduzione della siviera riscaldante permette di ottenere grande flessibilità, svincolando il forno elettrico dalla sequenza di operazioni previste (e di quelle non prevedibili che intervengono in corso d'opera) a valle del colaggio. Al diminuire della temperatura di colata dal forno,

diminuisce anche l'escursione termica che l'acciaio subisce prima della solidificazione, passando da $T_{cf} = 140^{\circ}\text{C}$ a $T_{cf} < 100^{\circ}\text{C}$ nell'esempio di fig. 7.17.

Durante i trattamenti di metallurgia secondaria vengono necessariamente utilizzate delle scorie per copertura del bagno fuso (per ridurre l'interazione con l'ambiente sia in termini chimici che di trasmissione del calore) e per realizzare gli eventuali scambi metallo-scoria (desolfurazione, defosforazione ...). Tali scorie sono in genere riutilizzabili come scorie artificiali nel forno elettrico, alleggerendo il problema dello smaltimento.

L'abbassamento della temperatura di fine fabbricazione dell'acciaio, trattata per l'acciaio prodotto al forno elettrico (fig. 7.17), riguarda anche l'acciaio prodotto al convertitore. Quanto più bassa è la temperatura richiesta all'acciaio a fine soffiaggio, tanto maggiore è l'utilizzo di rottami nel processo di conversione, con evidenti vantaggi economici, ridotti in parte dalle spese di riscaldamento in siviera. E' opportuno ricordare che, a differenza del forno elettrico, nel convertitore LD non sono possibili correzioni di temperatura all'ultimo momento, imposte da imprevisti blocchi o rallentamenti nel flusso a valle.

Capitolo 8 GLI ACCIAI INOSSIDABILI

Gli acciai inossidabili furono inventati negli anni immediatamente precedenti alla prima guerra mondiale, sviluppati in laboratorio tra le due guerre e commercializzati in modo diffuso solo dopo la seconda guerra mondiale. La produzione attuale è ripartita approssimativamente in 60% austenitici al Cr e Ni, 30% ferritici e percentuali minori di altri tipi. Per i particolari problemi che presentano i processi di fabbricazione, gli acciai inossidabili e le leghe ad alto tenore di cromo hanno bisogno di processi ed impianti siderurgici specificamente sviluppati.

Aree geografiche di produzione di acciaio inossidabile	Mt prodotte nel 2010
Europa	7.800
Americhe	2.500
Asia senza Cina	8.700
Cina	12.600
Totale mondiale	32.100

Classificazione degli acciai inossidabili - Gli acciai inossidabili sono leghe Fe - Cr - C, o più frequentemente, leghe Fe - Ni - Cr caratterizzate dalla elevata resistenza ai fenomeni corrosivi sia ad alta che a bassa temperatura, ottenuta attraverso l'alligazione con cromo. Il valore minimo indicato dalle norme UNI EN 10020 è di 10,5%, con un massimo di 1,2% di carbonio. Sono tradizionalmente suddivisi in base alla struttura metallografica prevalente. La presenza di almeno tre elementi che compongono la lega, comporta delle difficoltà di rappresentazione grafica. In fig. 8.1 è riportato il diagramma Fe-Cr, nel quale si riconoscono i campi di esistenza delle fasi α , γ e σ . Sulla destra è schematizzata l'influenza delle aggiunte di C, elemento con forte potere gammageno, nell'estensione del campo γ .

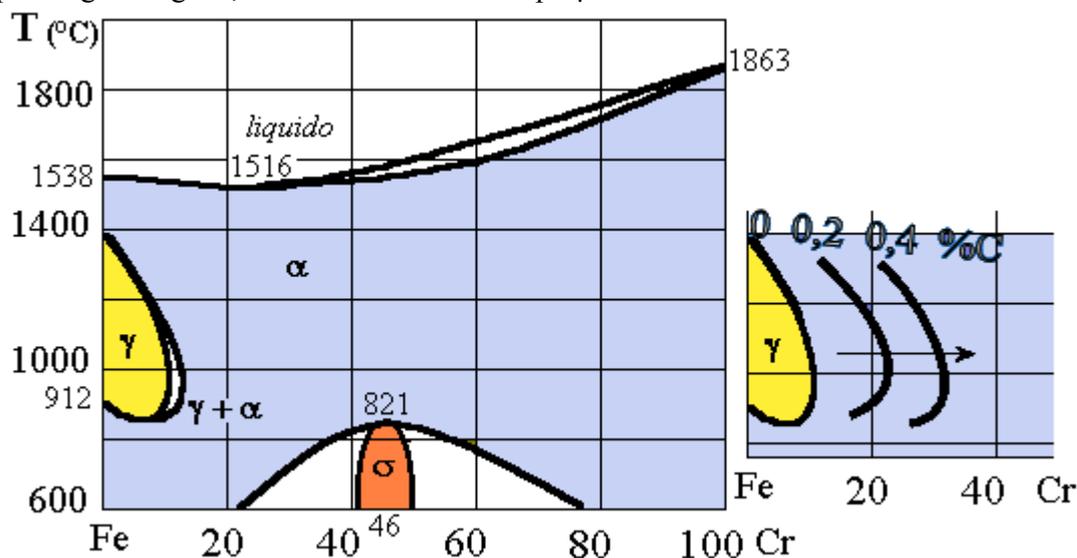


Figura 8.1 – Diagramma Fe-Cr ed influenza del carbonio nell'estensione della zona γ

L'aggiunta di Ni porta ad un ampliamento della zona di stabilità dell'austenite, fino a raggiungere le temperature di solidificazione, così che è possibile avere una lega che solidifica in fase γ e priva di trasformazioni al raffreddamento

Per avere un'idea delle fasi presenti e, quindi, della famiglia a cui appartiene un acciaio inossidabile avendo a disposizione la sola composizione chimica, si può ricorrere a diagrammi empirici, come quello di Schaeffler, riportato in fig. 8.2, che converte il tenore degli elementi che stabilizzano le fasi α e γ nei due parametri cromo equivalente e nichel equivalente, con formule del tipo:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \times \%C + 0,5 \times \%Mn$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb$$

A rigore il diagramma può essere utilizzato per individuare le fasi presenti nel cordone di saldatura a seguito di lento raffreddamento dalla temperatura di fusione. Dal diagramma di Schaeffler possono essere evidenziati diversi campi fra cui i principali sono quelli relativi agli acciai inossidabili martensitici, ferritici ed austenitici.

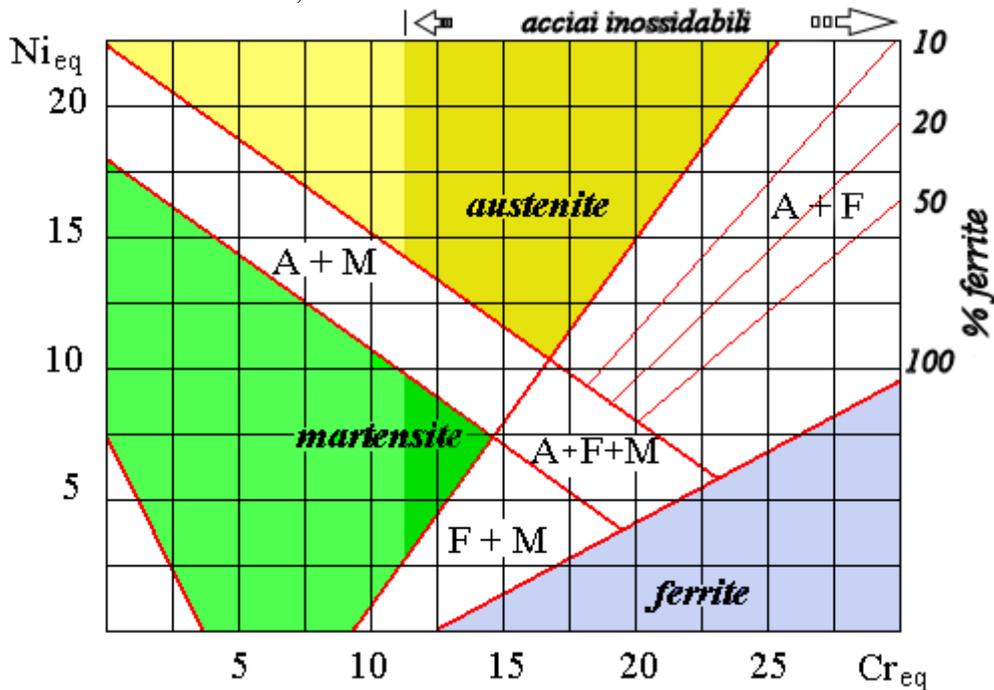


Figura 8.2 – Diagramma di Schaeffler semplificato

Per gli acciai inossidabili si tende ad utilizzare la designazione americana AISI (*American Iron and Steel Institute*), organizzata in tabelle raggruppate in serie (nel caso degli acciai inossidabili, serie 400 per gli acciai inossidabili martensitici e ferritici e serie 300 per gli acciai inossidabili austenitici). Gli acciai della serie 200, austenitici al manganese in sostituzione parziale del nichel, non hanno avuto grande successo commerciale. Ad ogni acciaio in commercio è associato un numero contenuto nella serie corrispondente. La normativa AISI fissa per ogni acciaio la composizione chimica e le proprietà meccaniche (tutte ovviamente all'interno di un certo intervallo di variazione). Ogni composizione commerciale individua un'area nell'interno del diagramma di Schaeffler che cade prevalentemente, ma non esclusivamente, in uno dei campi principali. Ad ogni sigla AISI può corrispondere più o meno rigorosamente una designazione UNI, come proposto in Tab. 8.2.

Acciai inossidabili martensitici – Hanno la trasformazione gamma/alfa e, pertanto, sono suscettibili di tempra martensitica, anche con modeste velocità di raffreddamento. Presentano tradizionalmente tenori di carbonio superiori a 0,12% , di cromo superiori a 13% e piccoli quantitativi di nichel e molibdeno. Presentano elevati valori di durezza e vengono usati per parti meccaniche soggette ad usura, per lame, stampi, sfere di cuscinetti, ugelli, iniettori, alberi e parti di pompe....

Acciai inossidabili ferritici - Non presentano trasformazioni allotropiche della ferrite, che è stabile dalla temperatura di solidificazione in giù (figg. 8.3 e 8.4); hanno tenori di carbonio tra 0,06 e 0,16%; cromo tra 13 e 26 %; non hanno nichel. Sono suscettibili di infragilimento per permanenze in un campo di temperature che va da poco sotto 475°C fino a poco sopra 850 per fenomeni di formazione di fasi fragili (α e α' , χ , σ). La fase σ ad esempio è una fase intermetallica fragile la cui composizione varia in un ampio campo di concentrazioni dei vari elementi

secondo una formula del tipo $(Cr, Mo)_x(Fe, Ni, Mn)_y$. La facilità di permanere o di transitare nel campo di temperature critiche a seguito di trattamenti termici o di saldature, rende molto concreto il pericolo di avere un comportamento fragile e, quindi, limita l'impiego di tali acciai.

Acciai inossidabili austenitici - Sono leghe ferro-cromo-nichel con tenori particolarmente bassi di carbonio e stabilità della austenite su tutto il campo di temperature. Hanno ottima resistenza alla corrosione in molti campi applicativi, duttilità e tenacità. Non essendo suscettibili di trasformazioni strutturali da trattamento termico, per ottenere buona resistenza meccanica si deve ricorrere all'incrudimento. Hanno elevate tenacità anche a bassa temperatura e non presentano una evidente transizione duttile/fragile.

AISI	UNI	classe
410	X 12 Cr 13	martensitici
420	X 30 Cr 13	martensitici
440	1% C; 17% Cr	martensitici
430	X 8 Cr 17	ferritici
446	X 16 Cr 26	ferritici
304	X 5 CrNi 1810	austenitici
304L	X 2 CrNi 1811	austenitici
316	X 5 CrNiMo 1712	austenitici
316L	X 2 CrNiMo 1712	austenitici
321	X 6 CrNiTi 1811	austenitici
310	X 22 CrNi 2520	austenitici

In genere si considera che per aumentare la resistenza alla corrosione

bisogna aumentare il contenuto di Cr e di Mo; questi due elementi sono alfa-geeni e, quindi, se si vuole favorire la presenza di fase gamma, occorre compensare con elementi gamma-geeni come Ni, Mn e, più recentemente, azoto.

Acciai inossidabili duplex - Costituiscono una nuova categoria di acciai inossidabili, nei quali è prevista la presenza contemporanea di due fasi, come la ferrite e l'austenite; hanno caratteristiche meccaniche superiori a quelle degli inossidabili monofasici (sia austenitici che ferritici) e resistenza alla corrosione molto soddisfacente, soprattutto nel campo della corrosione localizzata (*pitting corrosion*). I costi sono ridotti per il minor impiego di nichel. In Tab. 8.3 sono riportate alcune composizioni commerciali, suddivise in base al valore dell'indice di resistenza al pitting PREN (*pitting resistance equivalent number*) di acciai inossidabili ad elevato tenore di cromo: $PREN = \%Cr + 3,3 (\%Mo + 0,5\%W) + 16 \%N$.

PREN	categoria	sigla	Composizione
<40	Standard duplex	2304	23%Cr; 4%Ni; 0,6%Mo; 2,5% Mn
		2205	22%Cr; 5%Ni; 3%Mo; 2%Mn; 0,1-0,2%N
		2505	25%Cr; 5%Ni; 3,5%Mo; 1,5%Mn; 0,1-0,3%N;
40-45	Super duplex	2507	25%Cr; 7%Ni; 4%Mo; 1,2%Mn; 0,2-0,3%N;
>45	Hyper duplex	3007	30%Cr; 7%Ni; 4,5%Mo; 1,5%Mn; 0,3-0,5%N;

La presenza di più fasi, negli acciai duplex, comporta uno sproporzionamento compositivo della lega, con arricchimento degli elementi gamma-geeni (Ni, Mn, C, N) nell'austenite e di quelli alfa-geeni (Cr, Si, Mo) nella ferrite.

Come evidenziato in Tab.8.3 e nella formula del PREN, la presenza di Mo, fino ad alcuni %, serve per migliorare la resistenza alla corrosione localizzata su acciai che già contengano Cr. Il molibdeno viene aggiunto durante la fabbricazione dell'acciaio, sotto forma di ferrolega Fe-Mo al 65-75 %, come rottame o come elemento metallico puro.

Lo studio delle fasi presenti negli acciai inossidabili duplex utilizza i diagrammi pseudo-binari, nei quali la matrice è costituita da una percentuale prefissata di ferro ed il soluto è costituito da tenori variabili di altri elementi, la cui somma è il complemento a 100 del tenore di Fe.

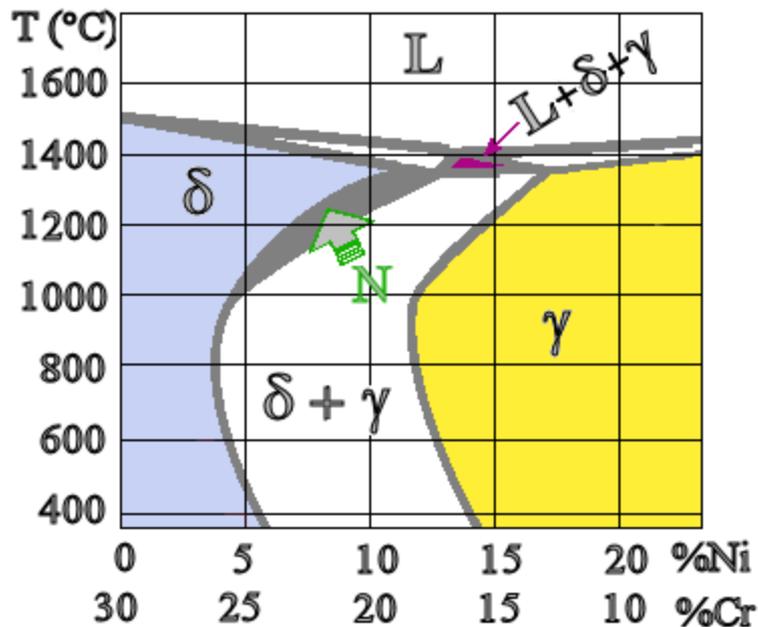


Figura 8.3 – Diagramma pseudo-binario Fe-Ni-Cr a 70% Fe

Nelle figg. 8.3 e 8.4 sono riportati i diagrammi pseudo-binari per leghe contenenti Cr e Ni in tenori variabili, ed un tenore fisso di ferro, pari a 70% e 60% rispettivamente. Le temperature di fusione, per leghe che non siano completamente ferritiche, sono più basse di quelle delle leghe Fe-C e Fe-Cr, raggiungendo valori della curva di solidus inferiori a 1400°C. È importante conoscere la struttura primaria di solidificazione, che può essere completamente ferritica (δ), completamente austenitica (γ) o mista con ferrite primaria ($\delta+\gamma$) o austenite primaria ($\gamma+\delta$). Nella figura 8.3 è riportato anche l'effetto gammageno dell'aggiunta in lega di azoto, che sposta verso sinistra il confine tra zone δ e $\delta+\gamma$.

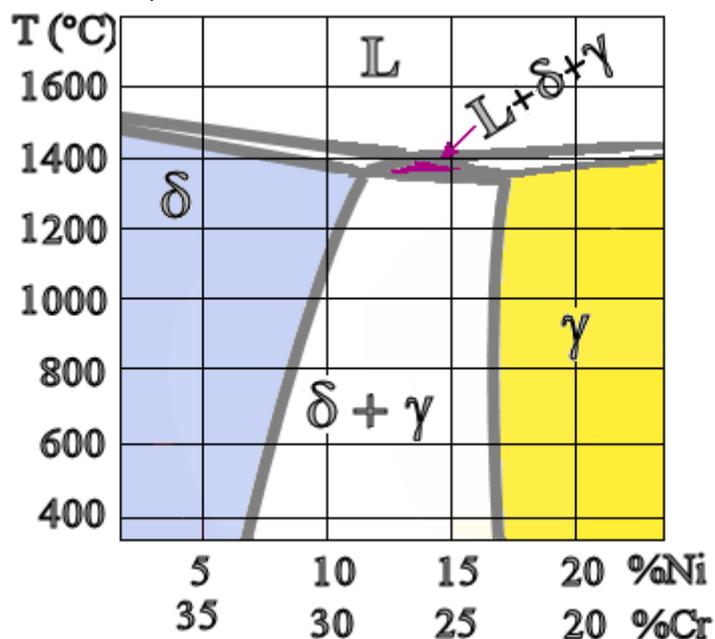


Figura 8.4 – Diagramma pseudo-binario Fe-Ni-Cr a 60% Fe

Acciai inossidabili indurenti per precipitazione - Presentano elevate caratteristiche meccaniche grazie alla precipitazione di seconde fasi nella matrice austenitica o martensitica. Presentano tenori molto variabili di Cr, di Ni ed altri elementi di lega come Mn, P, Al, Cu secondo i

brevetti particolari. Per la presenza di elementi “non tradizionali”, non sono chiaramente identificabili nel diagramma di Schaeffler.

Sensibilizzazione - Molti tipi di acciai inossidabili, sia ferritici che austenitici e dei tipi più pregiati, richiedono tenori di carbonio molto bassi, a causa di fenomeni di precipitazione di carburi di cromo del tipo $Cr_{23}C_6$ al bordo di grano, in condizioni di raffreddamento lento nell'intervallo di temperature illustrato in fig. 8.5. La formazione di tali carburi sequestra una parte di cromo in soluzione nella matrice ferrosa e può provocare la corrosione intergranulare, per deauperamento del tenore di cromo libero disponibile per la formazione del film passivo. Al di sopra di $1050^{\circ}C$ cromo e carbonio sono in soluzione nella matrice ferrosa; qualunque riscaldamento prolungato al di sopra di tale temperatura provoca la dissoluzione dei carburi eventualmente formati e la cancellazione della sensibilizzazione. La sensibilizzazione viene combattuta controllando le velocità di raffreddamento, in modo da evitare il naso della curva di fig. 8.5, come indicato nella curva a tratto e punto; ma questo può essere poco agevole nel caso di saldature in opera di grossi spessori di inox austenitici, che presentano coefficienti di conducibilità termica inferiori ai ferritici. Per risolvere alla radice il problema si ricorre ad acciai a basso tenore di carbonio (LC *low carbon* o ULC *ultra low carbon*) o all'aggiunta in lega di elementi “di sacrificio”, come il titanio, in grado di formare carburi stabili e non dannosi, al posto di quelli di cromo.

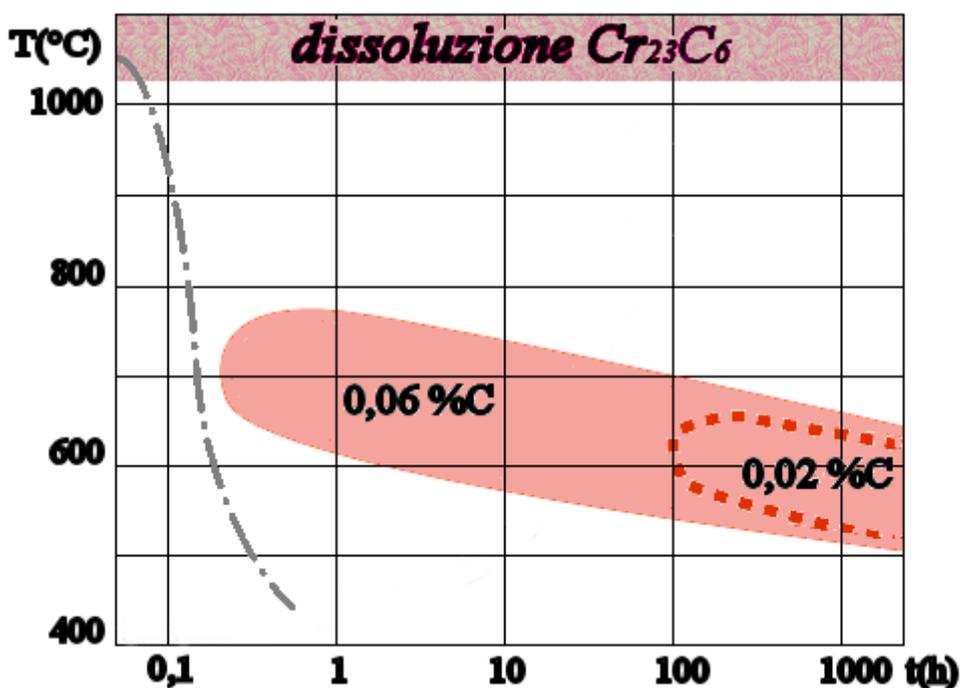


Figura 8.5 – Zone critiche per la sensibilizzazione degli acciai inox. La curva di raffreddamento tratteggiata evita la sensibilizzazione.

Al diminuire del tenore di carbonio la zona critica si restringe e si sposta su tempi di permanenza più lunghi, che rendono meno critici i trattamenti termici: Per questi acciai il carbonio è da considerare un'impurezza altamente indesiderabile. L'abbattimento del carbonio a livelli LC $<0,03\%$ (300 ppm) è un'operazione di affinazione difficile a condurre in tutti i processi di acciaieria, come già visto per il convertitore LD. L'ossidazione del carbonio in presenza di cromo pone ulteriori difficoltà, in quanto comporta inevitabilmente una contemporanea ossidazione del cromo, che per carboni così bassi diviene la reazione preferita. Anche l'alligazione in cromo di un acciaio comunque fabbricato pone delle difficoltà operative, dovendosi ricorrere a leghe Fe-Cr con carbonio particolarmente basso, peraltro molto costose perché fabbricate con processi complessi, dato che nella riduzione del cromo al forno elettrico di riduzione, usando il carbonio come riducente, si ottiene una lega che si satura in carbonio sino a livelli elevati e non compatibili con il successivo impiego.

PROCESSI SPECIALI PER LA FABBRICAZIONE DI ACCIAI INOSSIDABILI

Gli acciai inossidabili sono stati inizialmente fabbricati al forno elettrico ad arco, risolvendo con vari accorgimenti tecnologici i problemi dell'affinazione e dell'alligazione in cromo, sino agli elevati livelli richiesti, di un bagno di acciaio liquido, povero in cromo, precedentemente portato ad un livello di carbonio molto basso. L'aggiunta di cromo avveniva in un secondo tempo. Le materie prime per la fabbricazione di acciai inossidabili sono, quindi, rottami selezionati di acciai comuni e di acciai inossidabili, pani di cromo, di nichel e ferro-leghe.

In fig. 8.6 è riportato il diagramma di Ellingham relativo ad alcuni elementi tipicamente presenti negli acciai inossidabili. Per quanto riguarda Ti, Nb e V, tutti elementi con affinità per l'ossigeno superiore a quella del cromo, sono presenti vari tipi di ossido, per cui si è preferito riportare una generica fascia di valori. Il molibdeno ha, invece, un comportamento che si sovrappone quasi a quello del ferro.

Nel corso di una affinazione ossidante, al crescere della temperatura l'equilibrio Cr-C si sposta verso una ossidazione preferenziale del carbonio rispetto al cromo, dato che il rapporto di equilibrio Cr/C si muove verso valori più alti. Inoltre quando un bagno liquido di acciaio inossidabile contenente cromo viene decarburato, il CO che si sviluppa è in equilibrio con una pressione di un'atmosfera o anche superiore.

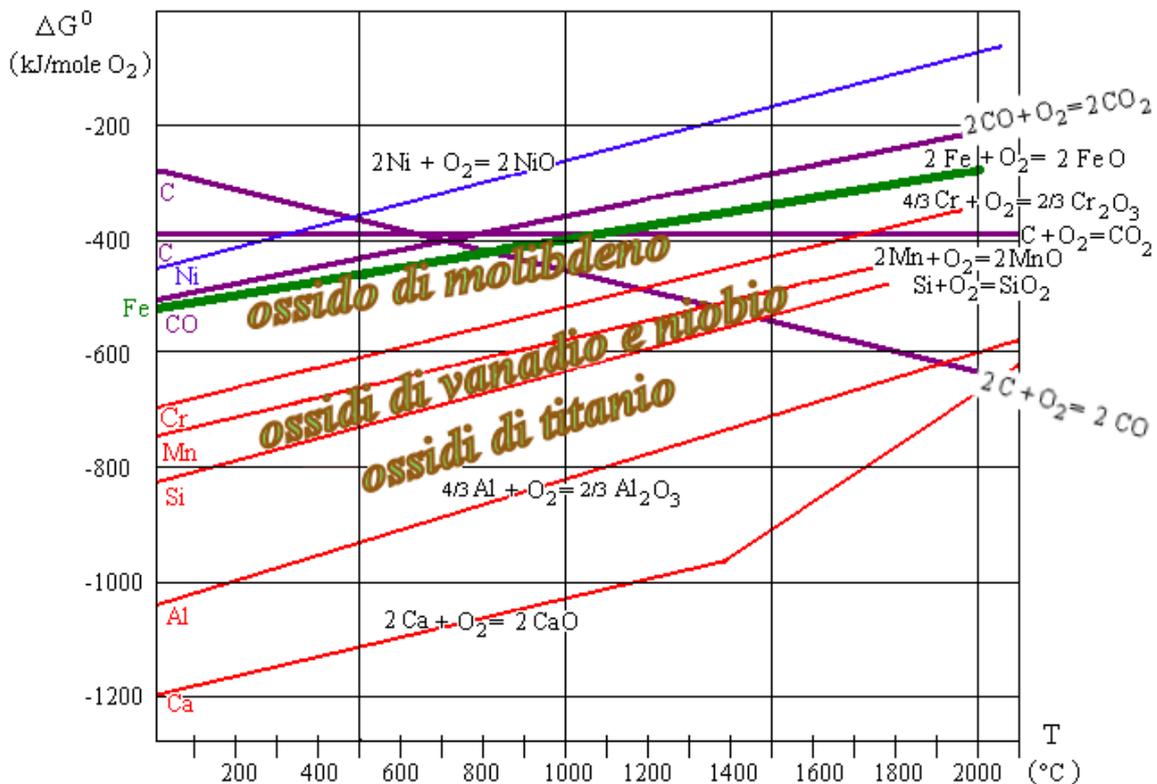
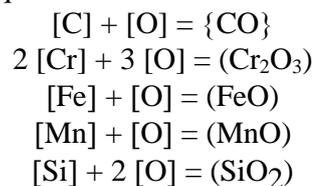


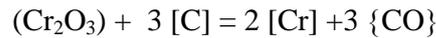
Figura 8.6 – Diagrammi di Ellingham per alcuni elementi presenti negli acciai inossidabili

Le reazioni che descrivono gli equilibri sono:



Tutte le reazioni considerate sono esotermiche e contribuiscono positivamente al bilancio termico del processo. Per semplicità si trascura la presenza di ossidi di cromo bivalente e si con-

sidera il solo equilibrio Cr-C , omettendo le altre interazioni. Sottraendo dalla prima la seconda, si ottiene:



per la quale vale la relazione:

$$K = [\text{Cr}]^2 (P_{\text{CO}})^3 / [\text{C}]^3 (\text{Cr}_2\text{O}_3) ; \log K = 25,6 - (40563/T)$$

In queste condizioni esiste un preciso limite alla quantità percentuale di cromo che può esistere in equilibrio col carbonio per ogni temperatura. Ogni eccesso di cromo viene inevitabilmente ossidato ed al diminuire del carbonio diminuisce anche il tenore di cromo che può essere presente in soluzione nell'acciaio. Questo costituisce il valore limite termodinamico di decarburazione di un bagno contenente un determinato tenore di cromo.

Ma se si abbassa la pressione alla quale il CO si sviluppa è possibile giungere nella ossidazione a più bassi valori del carbonio compatibili con più alti valori di cromo. Ciò è illustrato nella fig. 8.7 a destra, ove sono riportate curve che si riferiscono all'equilibrio Cr/C per diversi valori di p_{CO} a temperatura costante.

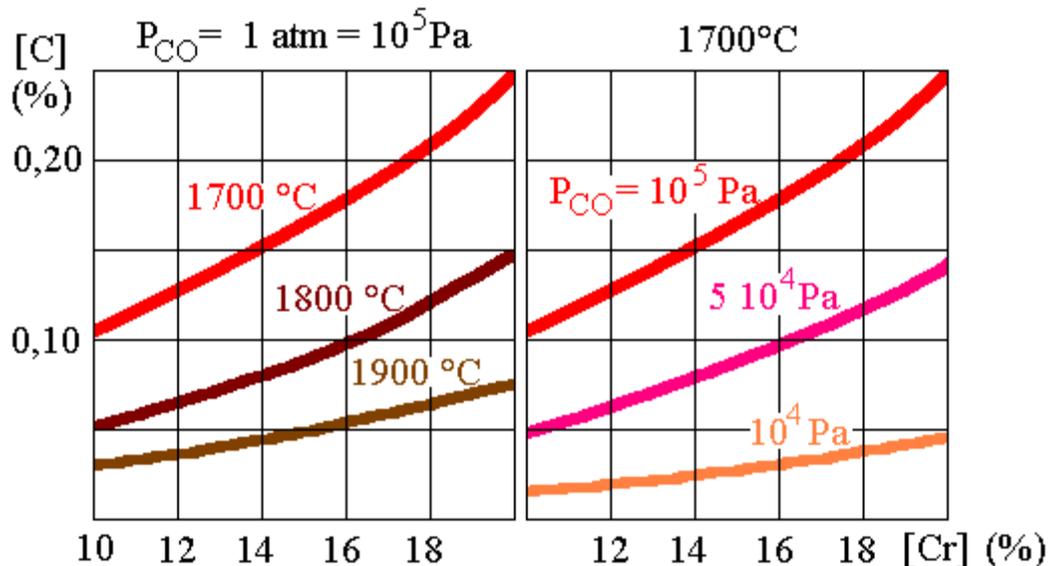


Figura 8.7 – Equilibri Cr – C al variare della temperatura (a sinistra) e della pressione parziale di CO (a destra)

Fabbricazione di acciai inossidabili - La produzione di acciai inossidabili è articolata su due fasi operative distinte: la fusione delle materie prime, tipicamente rottame con ferroleghie, al forno elettrico ad arco e la messa a punto compositiva in impianti in grado di realizzare basse pressioni di CO.

La fusione al forno elettrico ad arco di rottame più o meno ricco di Cr e di Ni aggiunge, ai problemi già descritti nel cap.6, quello della presenza del cromo come elemento costitutivo del bagno metallico. Il cromo ha un'affinità per l'ossigeno maggiore di quella del ferro e tende naturalmente ad ossidarsi, trasferendosi nelle scorie, con evidente danno economico. Il nichel, invece, quando presente, non procura problemi a causa della scarsa ossidabilità. Le scorie vengono trattate come sistemi ternari CaO-SiO₂-Cr₂O₃ con presenze di FeO, MnO e Al₂O₃. La necessità di lavorare alle temperature più alte possibili per favorire l'equilibrio Cr-C ha spinto a favorire lo sviluppo di scorie schiumose che proteggono in parte sia le pareti del forno che gli elettrodi stessi e diminuiscono il consumo di energia elettrica. Terminata la fase di fusione del rottame, si procede alla formazione di schiume mediante soffiaggio di gas su una scoria di elevata viscosità. La presenza di ossidi di cromo non favorisce la formazione delle schiume, a causa della elevata tensione superficiale di tale ossido (Tab. 4.2). Una valutazione efficace della presenza di schiume può esser fatta misurando il livello del rumore prodotto durante questa fase. E' opportuno

ricordare come la viscosità aumenta all'aumentare nella scoria del tenore di cromo e di particelle solide (sia ossidi non disciolti che particelle metalliche, ricche di Ni e Mo) e diminuisce all'aumentare della temperatura e con l'aggiunta di elementi fluidificanti, come illustrato in fig. 4.2. Dato che le scorie basiche facilitano il trasferimento del cromo verso il bagno metallico, si utilizzano indici di basicità $IB > 1,5$.

L'acciaio fuso viene trasferito dal forno elettrico, tramite siviera, ai convertitori VOD o AOD per la successiva elaborazione. La convenienza a recuperare perdite di cromo e di nichel in scoria impone il colaggio totale o parziale della scoria in siviera, per partecipare alle reazioni che avvengono nei convertitori. Analogo recupero viene programmato per le polveri che fuoriescono dal forno elettrico e che sono sempre ricche sia di Cr che di Ni.

Compatibilmente con gli equilibri descritti in fig. 8.7, il processo VOD *vacuum oxygen decarburization* ottiene l'ossidazione selettiva mediante soffiaggio di ossigeno con lancia in un reattore posto in una camera da vuoto, come indicato in fig. 8.8 o già proposto in fig. 7.13. Il sistema deve prevedere un'agitazione per ottenere una omogeneità del bagno metallico, generalmente condotta con gorgogliamento di gas inerte, eventualmente sostituito da azoto. La bassa pressione di CO ottenuta col sistema di pompaggio da vuoto garantisce un buon risultato senza ricorrere alle elevate temperature altrimenti necessarie.

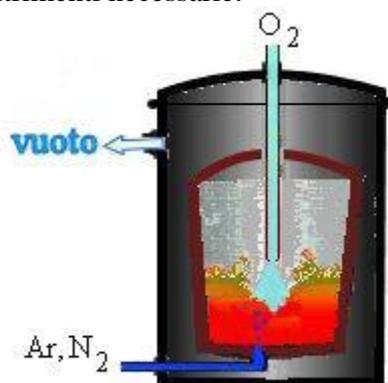


Figura 8.8 – Schema del convertitore VOD

Ma vi è anche la possibilità di abbassare la pressione di sviluppo del CO giocando sull'abbassamento della pressione parziale dei gas in luogo di quella totale. Ciò è stato realizzato nel processo AOD *argon oxygen decarburization*, in cui la decarburazione di un bagno metallico precedentemente portato alla fusione, viene condotta in un convertitore soffiato sia dal fondo sia dall'alto con una lancia, facendo gorgogliare nel metallo miscele di gas costituite da argon e ossigeno con rapporto di miscela variabile. Al diminuire della quantità di ossigeno soffiato, diminuisce il potere ossidante del gas e, quindi, l'efficacia della decarburazione. Si genera un trasferimento dell'ossido di carbonio verso le bolle di argon che garantiscono una bassa pressione parziale di CO, con un effetto di decarburazione che salvaguarda dalle perdite di cromo.

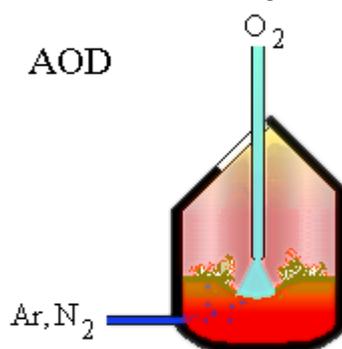


Figura 8.9 – Schema del convertitore AOD

Il processo AOD (fig.8.9) ha avuto ampia diffusione, fino a diventare la tecnologia predominante. La affinazione ossidante del metallo liquido, con correzione ed alligazione finale, viene eseguita in un apposito convertitore soffiato dal fondo con miscele di argon-ossigeno, con possibilità di regolazione del rapporto di miscela impiegato ai fini della condotta dell'affinazione in modo ottimale. Il rapporto Ar/O₂ varia da valori prossimi a 1/4 nelle prime fasi del soffiaggio, quando è necessaria la decarburazione, fino a valori attorno a 4/1 nelle ultime fasi, quando il carbonio è ormai ai livelli più bassi. L'apporto di calore, necessario per il controllo della temperatura del bagno, avviene solo a carico delle reazioni di ossidazione, sempre meno importanti man mano che si raggiungono i valori finali di Cr e C. Più di 2/3 della produzione mondiale di acciai inossidabili viene ottenuta con il convertitore AOD alimentato da forno elettrico ad arco, caricato con rottami, ferroleghie ed aggiunte di metalli puri.

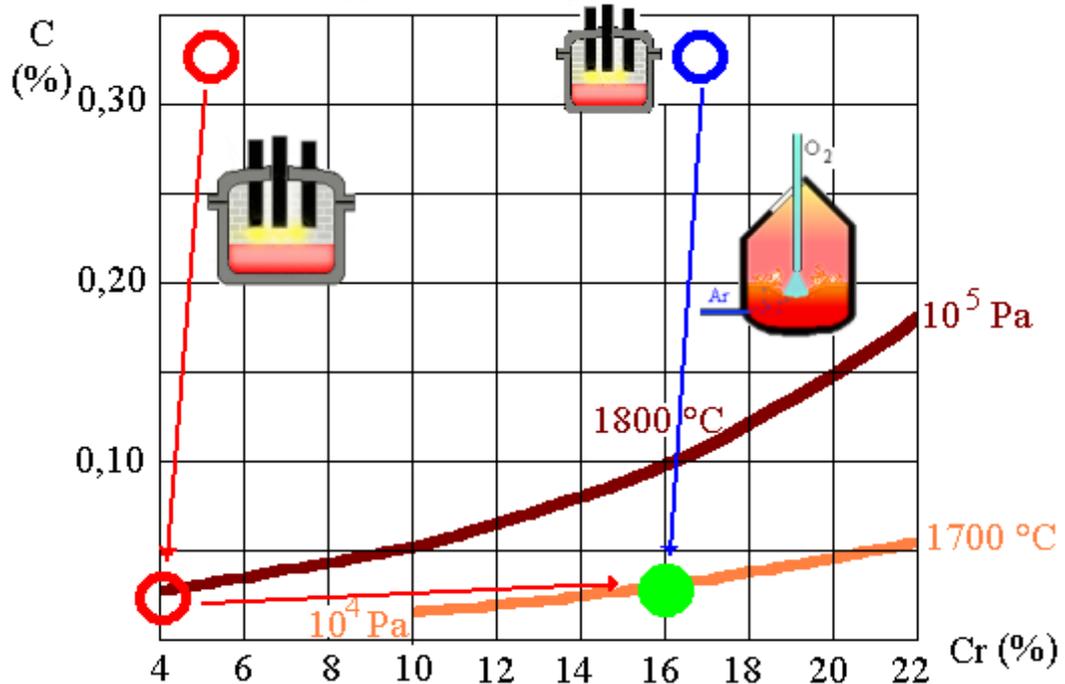


Figura 8.10 – Produzione di acciaio inossidabile con decarburazione al forno elettrico ed aggiunta successiva di cromo (a sinistra) o con decarburazione AOD sulla lega ad alto tenore di cromo e carbonio, fusa al forno elettrico

In definitiva le soluzioni processistiche ed impiantistiche attualmente adottate per la fabbricazione di acciai ad alto tenore di cromo e basso tenore di carbonio sono due.

a) svolgere la decarburazione nel forno elettrico ad arco alla temperatura la più elevata possibile, compatibilmente con la tenuta dei refrattari, con la fattibilità tecnologica e con i vincoli economici, con una successiva messa a punto compositiva finale per aggiunta di cromo. Nella fig. 8.10 (curva a sinistra) viene riportata la evoluzione di una carica di rottame a basso tenore di cromo ed alto tenore di carbonio, che subisce decarburazione con perdita di cromo nelle scorie alla temperatura di 1800°C e a pressione atmosferica. Per il raggiungimento della composizione finale si aggiunge una ferrolega ad alto tenore di cromo e basso di carbonio, meglio se in atmosfera controllata, con l'inevitabile perdita di una parte di cromo nelle scorie. Questa tecnica è la più antica e non richiede l'uso dei convertitori.

b) fondere un rottame ad alto tenore di cromo e di carbonio al forno elettrico (fig. 8.10, curva a destra) e travasarlo in convertitore per svolgere la decarburazione controllando lo sviluppo del CO a bassa pressione. Questa via è quella realizzata con i due processi sviluppati ad hoc, che prevedono la somministrazione dell'ossigeno in condizioni di atmosfera controllata (Argon per AOD e vuoto per VOD), per il recupero del cromo ossidato

Da un punto di vista impiantistico, l'acciaieria moderna per la fabbricazione di acciai inossidabili deve, quindi, prevedere una campata per i convertitori, collocata tra quella del forno di fusione e quella della colata, nonché uno spazio per lo stoccaggio dei rottami e delle ferrole-

ghe, la cui movimentazione, nel caso di inox austenitici, non può contare sull'utilizzo di sistemi magnetici. L'acciaieria deve prevedere stoccaggio e flusso sia di ossigeno che di argon. Particolare attenzione deve essere dedicata al recupero sia dei fumi (fig.6.12) che delle scorie nelle varie fasi di lavorazione, per la presenza di elementi pregiati, come Cr e Ni, che vale la pena di recuperare, anche se in tenori bassi.

Lo stato inclusionale degli acciai inossidabili deve essere ben controllato non solo nella natura e quantità, ma anche nella distribuzione spaziale, con particolare attenzione alle superfici, perché le inclusioni affioranti sono sedi preferenziali di attacchi corrosivi localizzati. La natura chimica delle inclusioni è simile a quella degli acciai basso-legati ed è caratterizzata dalla presenza di ossidi di cromo.

L'AZOTO NEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

In periodi di elevato costo e di scarsa disponibilità del nichel sono stati sviluppati nuovi tipi di acciai inossidabili austenitici, legati con elementi gammageni di basso costo, come azoto e manganese, con buone prestazioni di resistenza alla corrosione. L'aggiunta di azoto permette, d'altro canto, di raggiungere più elevati livelli di resistenza meccanica, anche se a scapito della saldabilità e della lavorabilità alle alte temperature a causa della possibile precipitazione di nitru-ri, ad esempio, di cromo.

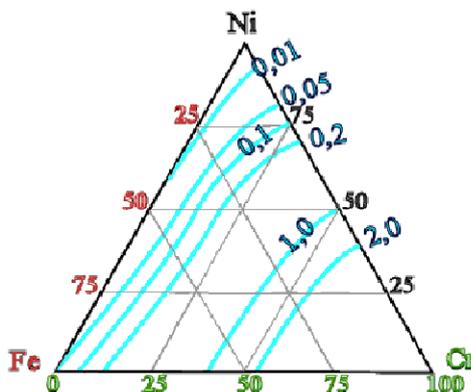


Figura 8.11 – Solubilità dell'azoto (% in peso) nell'acciaio liquido alla pressione di 1 atmosfera per diverse concentrazioni (% in peso) di Fe - Ni - Cr

Per produrre un acciaio ad alto tenore di azoto si può procedere con due diverse strategie: trattare l'acciaio, ancora allo stato liquido, in un ambiente ad elevata pressione di azoto e/o aggiungere elementi di lega che ne aumentino la solubilità.

Nel diagramma ternario riportato in fig. 8.11 si vede l'influenza degli elementi di lega sulla solubilità dell'azoto in leghe Fe-Cr-Ni a 1600°C alla pressione di 1 atmosfera. E' evidente che, all'aumentare del tenore di cromo, aumenta la solubilità dell'azoto. Questo comportamento ostacola la rimozione dell'azoto in caso di degasaggio, ma d'altra parte, ne aiuta l'alligazione nel caso opposto, quando si cerca di aggiungerlo, come elemento di lega.

Anche il manganese, metallo gammageno e più a buon mercato del nichel, ha un comportamento nei confronti dell'azoto simile a quello del cromo. Per l'effetto combinato di questi due metalli, si propongono formule empiriche che danno la solubilità dell'azoto, del tipo:

$$N (\% \text{ in peso}) = 0,021 (\%Cr + 0,9 \%Mn) - 0,204$$

Gli acciai ad alto tenore di manganese hanno avuto limitato successo commerciale perché presentano l'inconveniente di favorire la formazione di martensite e di avere una scarsa saldabilità per la facile perdita di tale elemento nei vapori metallici. L'influenza del carbonio è invece negativa, con una diminuzione di solubilità dell'azoto tanto per quanto riguarda gli acciai che le ghise, come evidenziato in fig. 4.7 ed in fig. 8.12, nella quale è riassunta l'influenza di vari elementi nelle leghe binarie sulla solubilità dell'azoto a 1600°C.

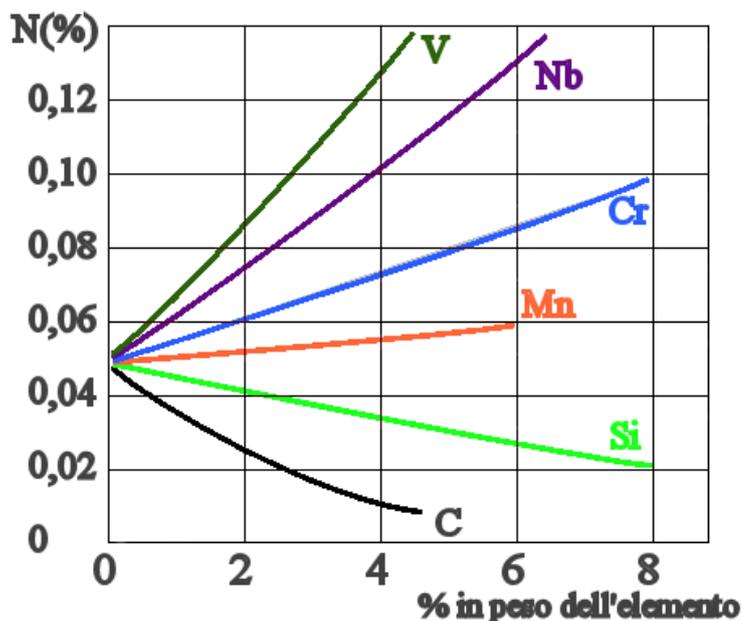


Figura 8.12 – Solubilità dell'azoto (% in peso a 1600°C) in leghe binarie di Fe, al variare della concentrazione dell'elemento aggiunto.

Particolare attenzione deve essere dedicata all'interazione tra azoto ed elementi di lega, come titanio, zirconio ed alluminio, per la formazione di nitruri che impegnano gli elementi e non li rendono disponibili in lega, come si vede dal diagramma di Ellingham per i nitruri, riportato in fig.8.13. A differenza del diagramma degli ossidi, alcune curve, come quella del nitruro di ferro, entrano nel campo dei valori positivi alle temperature di fabbricazione degli acciai, indicando una tendenza del nitruro a decomporsi.

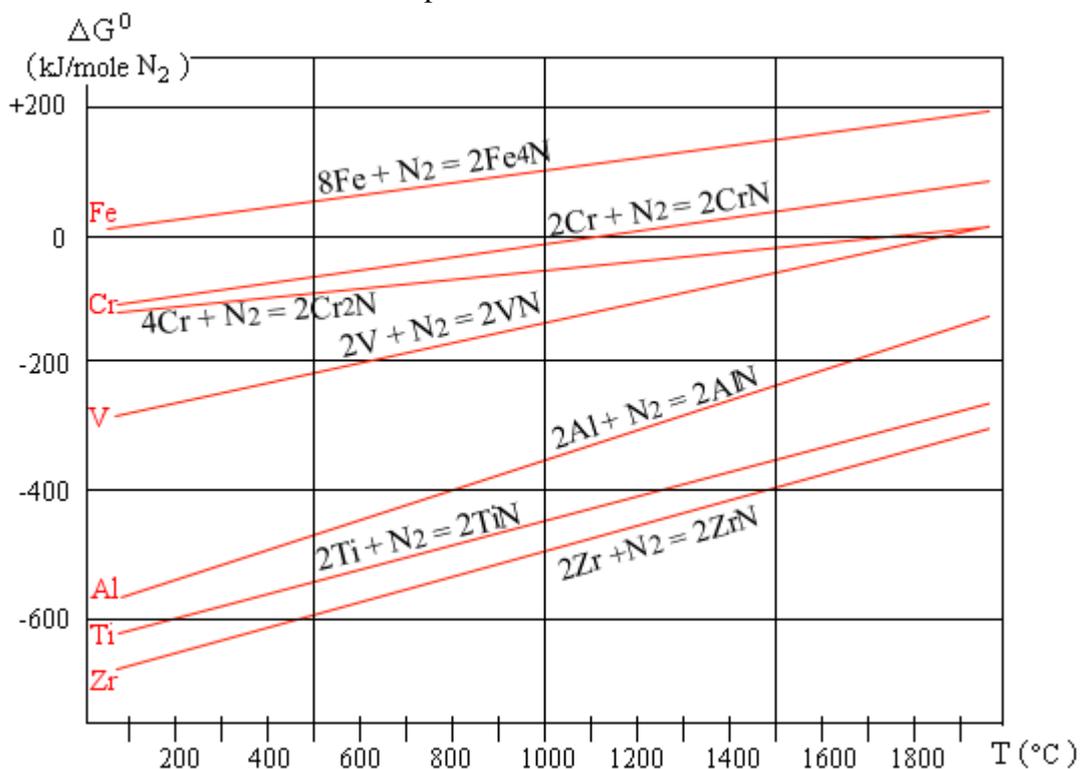


Figura 8.13 – Variazione dell'energia libera standard in funzione della temperatura per la formazione di alcuni nitruri di interesse siderurgico.

ACCIAI AD ALTO TENORE DI CROMO

Una categoria di acciai alto-legati con problematiche di produzione simili a quelle degli acciai inossidabili è rappresentata dagli acciai ad alto cromo, destinati alla fabbricazione, ad esempio, di componenti di turbina sia a vapore che a gas, che devono resistere a sollecitazioni prolungate nel tempo a temperature nel campo dello scorrimento viscoso. Si utilizzano acciai *superclean* legati con tenori di cromo da poche unità percentuali (Tabb.7.1 e 8.4), fino a 10%.

Tabella 8.4 Acciai per impiego ad alta temperatura. T (°C) di rottura a 10 ⁵ h, sotto un carico di 100MPa					
525 °C	530 °C	540°C	550 °C	570°C	620°C
1 Cr 0,5 Mo	2,25 Cr 1 Mo	5 Cr 0,5 Mo	9 Cr 1 Mo	12 Cr 1 Mo V	AISI 316

Assieme al cromo sono presenti altri elementi pregiati, quali Mo, Ni, Co, Nb, V... Per questi acciai, destinati tipicamente alla fucinatura, si utilizzano impianti costituiti dal forno elettrico + AOD, con successivi trattamenti sottovuoto per il controllo finale delle inclusioni ed eventuali rifusioni VAR o ESR del lingotto prodotto.

Negli acciai per utensili il Cr è quasi sempre presente, ma sono prescritti elevati tenori di carbonio fino a 1-2%, che favoriscono la formazione di carburi di vari elementi, come VC, V₂C, W₂C, MoC, Mo₂C, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ ... dopo trattamento termico, tipicamente di bonifica.

Capitolo 9 LA PRODUZIONE SIDERURGICA

Una volta ottenuto l'acciaio allo stato liquido, nello stabilimento siderurgico si deve ottenere un prodotto allo stato solido, in forme adatte per le varie esigenze delle lavorazioni successive. Se l'obiettivo finale è la produzione di un semilavorato, la solidificazione avviene con le due tecnologie indicate schematicamente in fig. 9.1. Dalla colata in lingotti è possibile ottenere il materiale di partenza per la fucinatura, o lo sbizzato che segue poi la linea dei prodotti di colata continua. In fig. 9.1 non viene presa in considerazione la linea della colata in getti, che opera direttamente sul passaggio liquido/solido ed è localizzata in stabilimenti siderurgici dedicati.

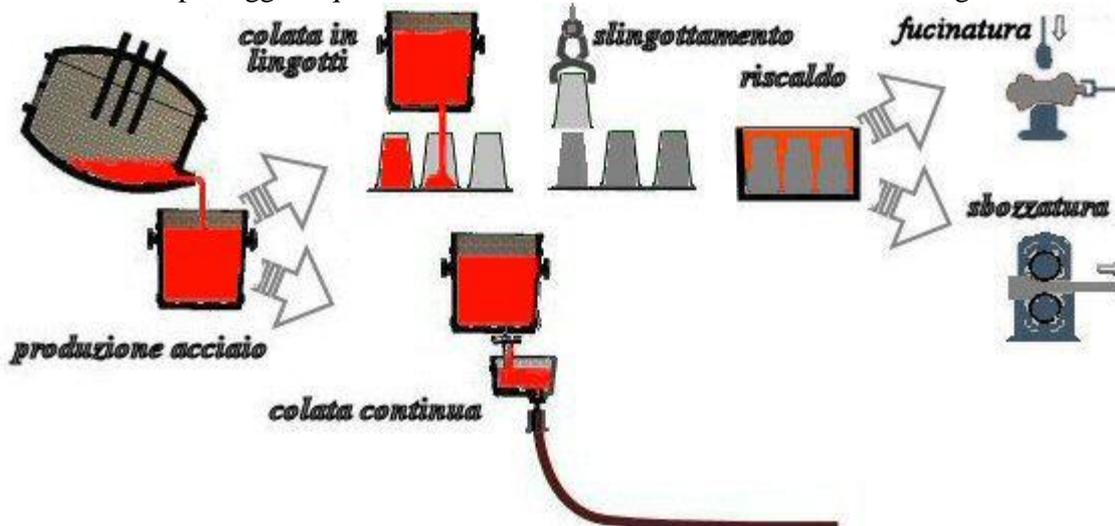


Figura 9.1 - Ottenimento di un semilavorato con i due cicli di colata in lingotti e di colata continua

CLASSIFICAZIONE DEI PRODOTTI SIDERURGICI

La norma UNI 7272 si occupa della definizione e classificazione dei prodotti di acciaio. I prodotti siderurgici propriamente detti, secondo lo stadio di fabbricazione, vanno dal grezzo (acciaio liquido o lingotto), al semilavorato, al prodotto finito o a quello finale.

GREZZO (*crude steel*) - Il lingotto si ottiene colando acciaio allo stato liquido in una matrice di forma genericamente a tronco di piramide o di cono ad asse verticale. La sezione orizzontale può essere quadrata, rettangolare (larghezza minore del doppio dello spessore), piatta (larghezza maggiore del doppio dello spessore), poligonale, tonda, ovale o profilata in funzione delle successive lavorazioni. Le dimensioni del lingotto variano da pochi chili di una colata sperimentale a più di dieci tonnellate.

Dal grezzo con operazioni di lavorazione per deformazione plastica di laminazione (o fucinatura), si ottengono i semilavorati, che sono destinati a successive lavorazioni per ottenere un prodotto finito siderurgico.

SEMILAVORATO - I semilavorati (*semifinished*) sono caratterizzati da sezioni rette di vario tipo (fig. 9.2), ma di dimensioni costanti. Le tolleranze sono in genere ampie e gli spigoli arrotondati. I semilavorati possono essere fabbricati da lingotto, con successive lavorazioni per deformazione plastica a caldo, ovvero direttamente dal metallo liquido, per colata continua. Forme e dimensioni dei semilavorati, indipendentemente dal tipo di acciaio utilizzato, sono riassumibili nella seguente classificazione:

A sezione quadrata

BLUMI (*blooms*) - semilavorati di sezione quadrata, con spigoli arrotondati e spessori da 120 mm e fino a 400 mm.

BILLETTE (*billets*) - semilavorati di sezione quadrata, con spigoli arrotondati e spessori a > 50 mm e fino a 120 mm.

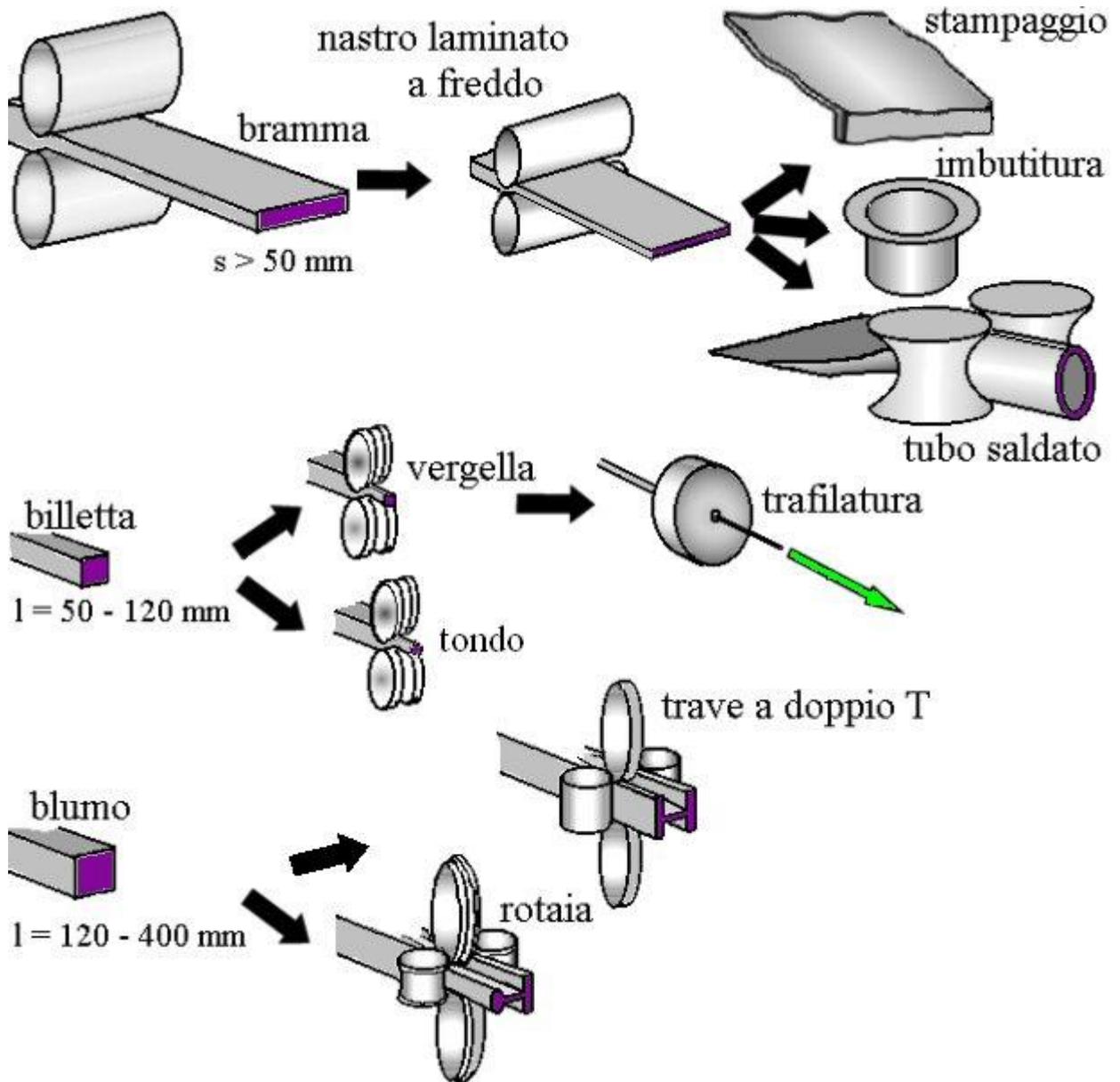


Figura 9.2 - Esempi di trasformazione di semilavorati in prodotti finiti

A sezione rettangolare

BLUMI RETTANGOLARI - Sezione maggiore di 14400 mm^2 e rapporto lunghezza/spessore compreso tra 1 e 2.

BILLETTE RETTANGOLARI - Analoghi ai blumi rettangolari, ma con sezione compresa tra 2500 e 14400 mm^2 .

Appiattiti

BRAMME (*slabs*) - Il rapporto larghezza/spessore è maggiore o uguale a 2 e lo spessore non inferiore a 50 mm. Se il rapporto è maggiore di 4 si parla di bramme appiattite.

BIDONI - semilavorati in barre piatte con spigoli arrotondati, ovvero smussate sui fianchi, aventi larghezza > 150 mm e spessore compreso tra 6 e 50 mm.

Sbozzati per profilati o per tubi senza saldatura

Hanno sezioni preformate per le successive lavorazioni, sezioni di norma superiori a 2500 mm² nel caso dei profilati. Per i tubi, che verranno descritti nel cap.14, si parte da sezioni tonde, quadrate, rettangolari o poligonali.

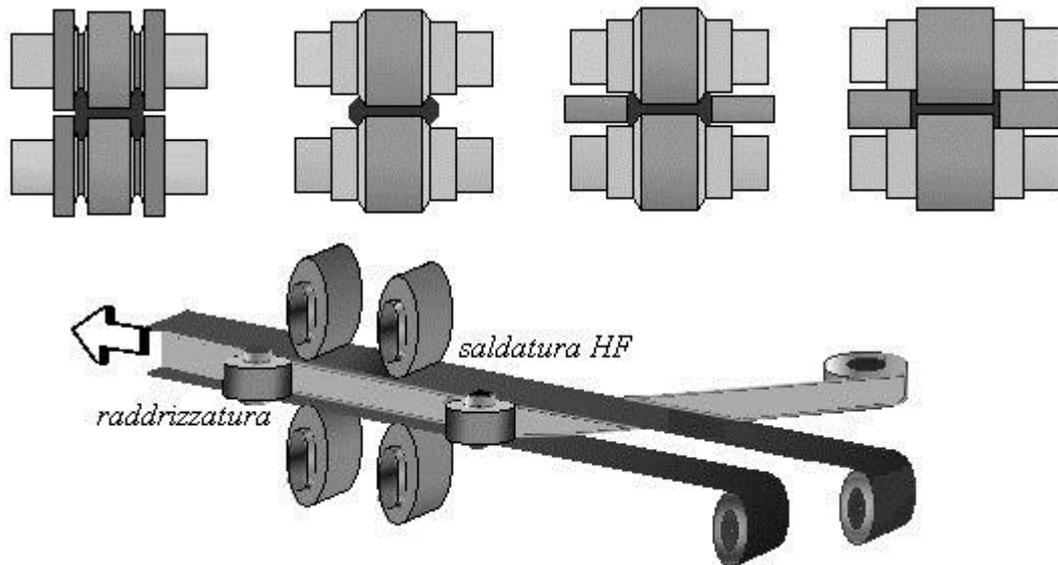


Figura 9.3 - Fabbricazione di una trave a doppio T per laminazione (sopra) o per saldatura di lamiere slittate (sotto)

PRODOTTI FINITI - In campo siderurgico sono considerati finiti quei prodotti ottenuti per laminazione a caldo o per fucinatura, che hanno necessariamente bisogno di ulteriori lavorazioni, ma non di lavorazioni a caldo nell'ambito dello stabilimento. Sono caratterizzati da sezioni rette costanti, forme e dimensioni con tolleranze ben definite, superfici tecnicamente lisce. Un caso a parte sono i prodotti finali, che sono dei piatti laminati a caldo con rivestimento permanente.

PRODOTTI FINITI LAMINATI - In base a forme e dimensioni, si distinguono in: lunghi (*long products*), vergella (*wire rod*) e piatti (*flat products*). In base alle modalità di fabbricazione in laminati a caldo e laminati a freddo. In base allo stato superficiale a seconda se abbiano avuto o no un trattamento o una copertura protettiva (cromatazione, fosfatazione, deposito di grasso, olio, catrame, carta, vernice...). In fig. 9.4 sono riportati alcuni esempi di prodotti finiti laminati.

Lunghi laminati a caldo

Sono forniti in barre dritte, curve o piegate; mai in rotoli. In base alle sezioni rette possiamo avere, ad esempio, profilati (travi) ad I (IPE = *I Profile European* trave ad I ad ali Parallele, rispondenti a norme Europee), H (HE = trave ad H, europea), U, T, angolari ad L, tondi, quadri, esagoni, piatti..., ottenuti tipicamente per laminazione.

Vergella

E' un prodotto finito laminato ed avvolto a caldo in matasse (fig. 9.4) a spire non ordinate (*wire rod coil*). Le sezioni possono essere di vario tipo (tonda, ovale, quadrata...), di dimensione nominale non inferiore a 5 mm, superficie liscia.

Una categoria a parte tra i prodotti lunghi è quella caratterizzata dalla applicazione finale, come barre o matasse per armature per cemento o il materiale generico d'armamento ferroviario (e analogo), come le rotaie.

Prodotti piatti finiti

I prodotti piatti finiti hanno sezione rettangolare con larghezze molto superiori allo spessore. In base alle condizioni di laminazione si distinguono in laminati a caldo e laminati a freddo.

Laminati a caldo (*hot rolled products*) - Comprendono prodotti che hanno un'eventuale riduzione finale (meno del 5%) a freddo, detto "*skinpass*". Si distinguono in:

LARGO piatto per larghezza maggiore di 150 mm e spessore maggiore di 4 mm;

LAMIERA (*sheet*), grossa per spessori superiori a 3 mm e sottile se inferiori; la larghezza varia tipicamente tra 1,5 e 2 metri e la lunghezza può arrivare fino a 15 m.

NASTRO (*thin sheet*), avvolto in rotoli (*coils*) a fine laminazione, largo o stretto se la larghezza supera o meno i 600 mm, con un massimo di 2m. Gli spessori sono compresi tipicamente tra 0,25 e 3 mm.

Laminati a freddo (*cold rolled products*) - Sono considerati tali i prodotti che abbiano avuto una riduzione a freddo di almeno il 25%. In analogia con i laminati a caldo, si distinguono in: lamiere grosse, sottili e nastri.

PRODOTTI FINALI - Appartengono a questa categoria alcuni prodotti piatti, eventualmente ondulati, sottoposti a rivestimento permanente; si producono lamiere e nastri rivestiti su una o due facce di stagno (come la banda stagnata, se in acciaio dolce con spessore inferiore a 0,50 mm), zinco, cromo, piombo, alluminio o con rivestimenti organici o non organici (cromati, fosfati, smalti). Tra i prodotti finali occorre ricordare il lamierino per applicazioni elettromagnetiche, nelle varianti a grano orientato o non, caratterizzato da parametri come la perdita di potenza elettrica (W/kg) nella polarizzazione.

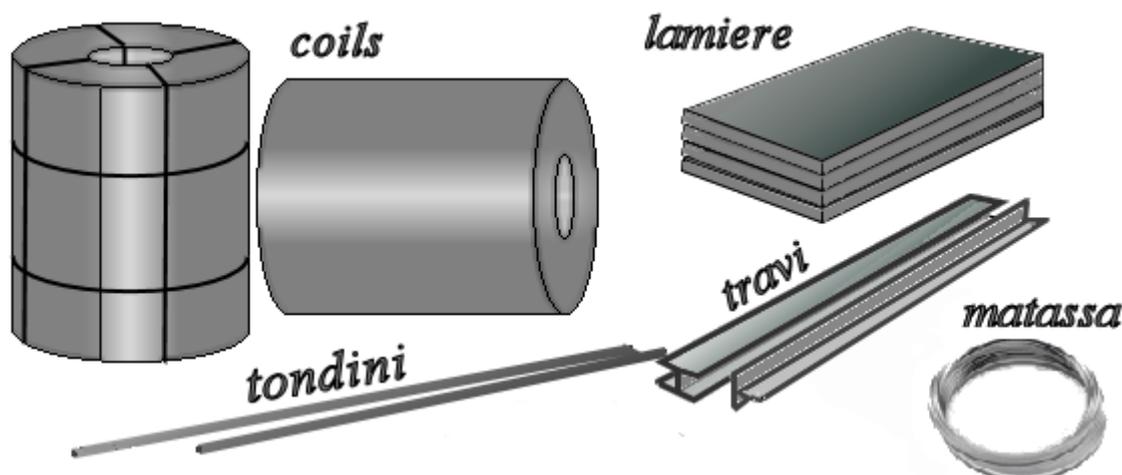


Figura 9.4 – Nomenclature di alcuni prodotti laminati piani e lunghi

I prodotti sin qui esaminati, come quelli riportati in fig. 9.4, sono caratterizzati da un ciclo di lavorazione continuo e da profili che si sviluppano in una direzione privilegiata. Gli impianti si estendono in lunghezza, nella direzione definita dalla alimentazione dei materiali e dalle eventuali fasi successive di lavorazione.

Alcuni prodotti siderurgici vengono realizzati in modo discontinuo su quantità limitate di acciaio e su profili complessi, con tecniche di fonderia, a partire da metallo fuso, o di fucinatura, a partire da singoli lingotti. Se le forme da realizzare non sono troppo complesse, c'è una possibilità di scelta tra i due processi; per profili molto complessi la tecnica di fonderia garantisce maggiori precisioni e minori costi. Lavorare su metallo fuso o su metallo già solidificato è una opzione che condiziona le caratteristiche meccaniche del prodotto finale e richiede materiali diversi. Il prodotto fucinato è in genere anisotropo, così che le proprietà meccaniche longitudinali sono diverse da quelle trasversali o radiali, a differenza del getto, che è tipicamente isotropo, ma caratterizzato dai difetti tipici che verranno esaminati nel capitolo seguente.

PRODOTTI FINITI FUCINATI - Rientrano in questa categoria alcuni prodotti lunghi, specialmente tondi e quadri (*bar forgings*), ottenuti mediante fucinatura (detta anche forgiatura), con caratteristiche analoghe a quelle dei laminati. Tra i prodotti ottenuti per fucinatura con ma-

trice aperta, che non rientrano tra i prodotti lunghi, ci sono dei prodotti specifici per l'industria ferroviaria, automobilistica, navale, dell'energia, o caratteristici per forme non troppo complesse, come dischi, anelli, ruote (*wheels*), assi (*axles*), rotori ... In fig. 9.5 è riportata schematicamente la fucinatura di un altro componente tipico realizzato con questa tecnologia, un albero di grandi dimensioni. In fig. 14.9 è riportata, schematicamente, la fucinatura di un anello. La lavorazione per fucinatura avviene ad alta temperatura; il materiale di partenza è, in genere, un lingotto o un massello. Il pezzo finito deve avere in genere un'ulteriore lavorazione, tipicamente alle macchine utensili, per ottenere una buona finitura superficiale.

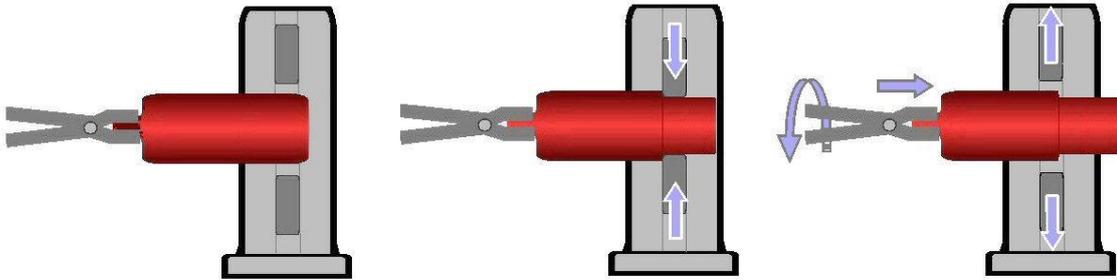


Figura 9.5 – Schema di lavorazione per fucinatura

FONDERIA DI ACCIAIO

Una parte minoritaria di acciaio viene utilizzata in fonderia. Le fonderie di acciaio sono caratterizzate da lavorazioni in piccola o in piccolissima serie, di pezzi anche di grandi dimensioni e pesi di decine di tonnellate. La colata viene eseguita tipicamente in fossa. A causa degli elevati costi per la realizzazione delle forme e della difficoltà di colaggio dell'acciaio rispetto alla ghisa, per la maggiore temperatura di liquidus e per la minore capacità a riempire spazi vuoti di piccola sezione, la produzione è limitata ad alcune applicazioni caratteristiche, con uso preferenziale di acciai legati ed inossidabili. Si fabbricano in getto elementi di turbine idrauliche (sia giranti Kaplan, Francis, Pelton, che corpi), corpi di turbine a vapore e di pompe di grandi dimensioni... Con la tecnica della colata centrifuga, tipica della fonderia di ghisa, si possono produrre anche tubi in acciaio. Un getto in acciaio tipicamente usato nell'industria siderurgica sono le gabbie di laminazione, che sono i robusti telai che alloggiavano i cilindri di laminazione (fig.13.8).

COMMERCIALIZZAZIONE

Terminate le lavorazioni, il prodotto verrà imballato ed immagazzinato per la spedizione, in base alle esigenze dell'acquirente (fig.9.6). L'imballaggio ha la funzione di proteggere dall'interazione con l'ambiente, sia di natura chimica (corrosione) che meccanica (distorsioni, urti, graffi). Negli stabilimenti siderurgici, l'imballo avviene su linee di lavorazione automatizzate. I materiali di imballo vanno da prodotti cartacei e polimerici per la protezione delle superfici, a quelli lignei e metallici per una protezione strutturale. I coils possono, ad esempio, essere incartati con carte, cartoni o plastiche, serrati con reggetta (fig. 9.4), racchiusi in gusci metallici a tenuta stagna e collocati su bancali di legno o di ferro zincato. Particolare protezione deve essere garantita anche alle spire più interne del coil, suscettibili di danneggiamenti nelle operazioni di movimentazione con pinze e perni di sollevamento.

I prodotti industriali hanno scostamenti più o meno accettabili rispetto alle caratteristiche previste in sede di progetto. Ai difetti "metallurgici" (superficiali e di massa) derivanti dai processi di fabbricazione, dalla solidificazione e dalle successive lavorazioni, si aggiungono irregolarità nella geometria e nelle dimensioni. Tra le proprietà metallurgiche di massa si deve ricordare la rispondenza alla composizione chimica prevista, per quanto riguarda sia gli elementi

caratterizzanti, che le impurezze, come riportato, ad esempio, nel caso di acciai clean e super-clean.



Figura 9.6 Trasporto di prodotti siderurgici

La composizione chimica del prodotto commerciale verrà indicata con un valore di riferimento e con gli scostamenti massimi ammissibili, oppure, per quanto riguarda gli elementi impurezza, con un valore massimo accettabile. Per quanto riguarda l'aspetto delle superfici di un prodotto industriale, si deve pensare all'assenza di inclusioni e difetti di solidificazione affioranti, ma anche all'assenza di graffi, scalfitture o di colorazioni o prodotti di corrosione causati dall'immagazzinamento e dal trasporto.

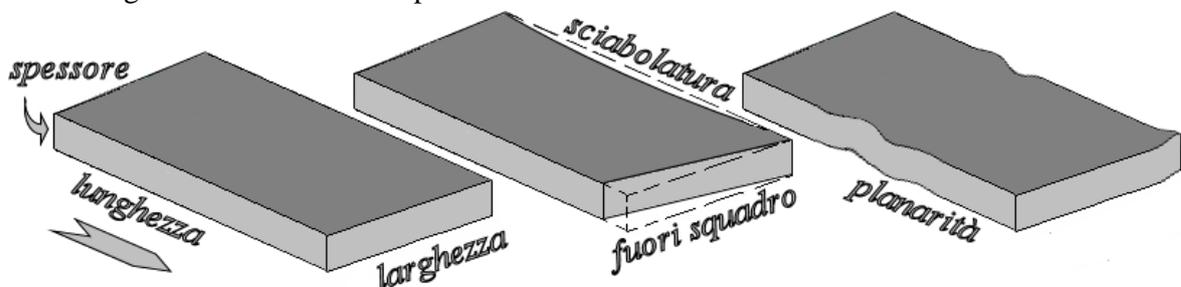


Figura 9.7 – Dimensioni e difetti geometrici in una lamiera. Le tre direzioni caratteristiche sono note anche come: lungo, largo e corto. La freccia indica la direzione di laminazione

Gli scostamenti dalla forma e dalle dimensioni rispetto ai valori ideali possono essere sia macroscopici (misurabili ad occhio nudo, con strumenti semplici), sia microscopici, come la rugosità (*roughness*). Le dimensioni nominali devono essere accompagnate dalle relative tolleranze, cioè dalle variazioni massime (dimensione massima – dimensione minima) ammesse rispetto ai valori di riferimento. Per quanto riguarda i prodotti laminati, finiti e finali, sono previste tolleranze nello spessore, nella larghezza e nella lunghezza, come pure sulla planarità, sul fuori squadra e sulla sciabolatura, come indicato in fig. 9.7. Nel caso dei tubi si dovranno definire tolleranze sulla rettilineità, sulla circolarità delle sezioni e sulla centratura della parte cava, come riportato in fig. 14.6. Le tolleranze dimensionali sono indicate con valori rispetto al valore nominale, ricordando che un valore negativo può non essere accettato dall'acquirente perché incompatibile con le successive lavorazioni. Le tolleranze geometriche possono venir espresse in % . Le dimensioni indicate per i grezzi ed i semilavorati sono suscettibili di variabilità più ampia di quelle dei prodotti finiti e sono definibili in accordi tra acquirente e produttore.

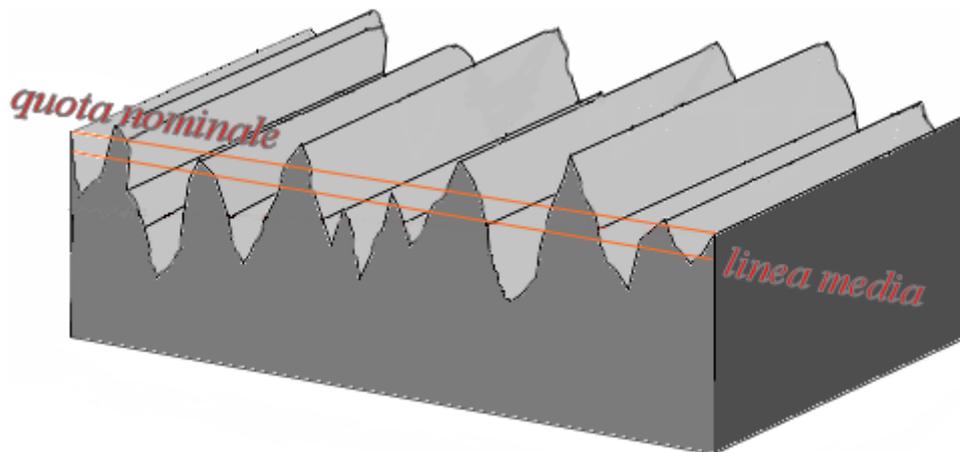


Figura 9.8 – Schema di valutazione della rugosità di una superficie a solchi regolari, tipica di lavorazioni per asportazione di truciolo. La sezione riportata in figura definisce il profilo reale della superficie

Il parametro più immediato di valutazione della rugosità è R_a , espresso in μm , che si ottiene valutando gli scostamenti da una linea media del profilo, come mostrato in fig. 9.8. La linea media di un profilo è definita dal minimo della somma dei quadrati delle distanze rilevate con strumenti detti rugosimetri; la rugosità R_a è il valore medio dei valori assoluti delle distanze dalla linea media. In fig. 9.8 è evidenziata una situazione in cui la linea media non coincide con la quota nominale del profilo ideale. Valori caratteristici di rugosità di prodotti industriali sono riportati in tabella 9.1.

Tipo di lavorazione	R_a (μm)
Superficie sgrossata	10 - 50
Laminazione a caldo	5 - 10
Laminazione a freddo	0,2 - 2
Tornitura	1 - 5
Lucidatura	0,02 - 0,08

I prodotti vengono commercializzati con vari tipi di finiture superficiali, che nel caso di laminati a freddo da coils per acciai da profondo stampaggio, variano negli intervalli riportati in Tab. 9.2.

Aspetto superficie	R_a (μm)
rugosa	>1,6
normale	0,6 - 1,9
semilucida	$\leq 0,9$
lucida	$\leq 0,4$

PRODUZIONE SIDERURGICA EUROPEA

Dal punto di vista dei cicli di fabbricazione dei prodotti sopra elencati, in Europa si può considerare una prevalenza della linea forno elettrico + colata continua di billette per i prodotti lunghi ed una quasi esclusività della linea altoforno + convertitore ad ossigeno + colata continua di bramme per i prodotti piani. I prodotti piani sono caratterizzati da elevate produzioni con poche variazioni dimensionali e compositive; i prodotti lunghi sono più specializzati ed hanno bisogno della maggiore flessibilità produttiva dell'acciaieria elettrica.

Dividendo grossolanamente il mercato dei laminati tra prodotti lunghi e piatti, i secondi costituiscono circa il 60%, di cui meno di un terzo è rappresentato da prodotti finali.

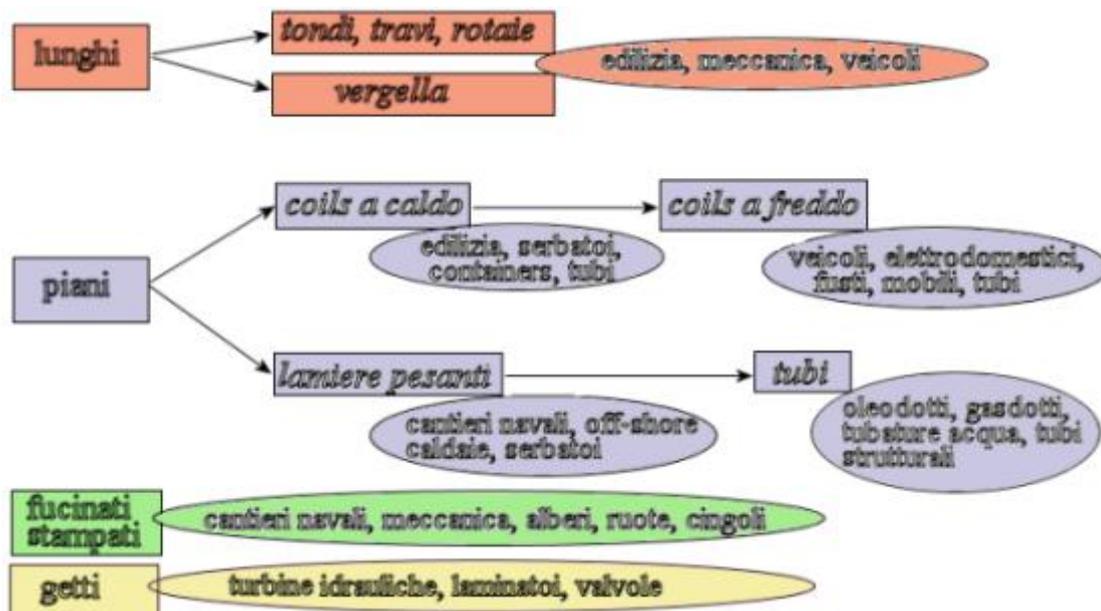


Figura 9.9 – Filiera produttiva prodotti siderurgici / mercati

PRODUZIONE SIDERURGICA ITALIANA

In fig. 9.10 è riportata una piantina con la localizzazione dei più importanti impianti siderurgici in Italia, divisi tra impianti a ciclo integrale ed acciaierie elettriche, per un totale di 39 siti attivi nel 2008. Gli impianti a ciclo integrale sono localizzati sul mare (Piombino e Taranto) per assicurare l'elevato flusso di materie prime utilizzate. Le acciaierie elettriche sono sparse, per tradizione storica, nella fascia prealpina dal Piemonte fino al Friuli, con l'eccezione degli impianti di Terni, nati sul finire del XIX secolo per lo sviluppo di produzioni belliche.



Figura 9.10 Localizzazione dei principali impianti siderurgici italiani

La produzione siderurgica italiana più recente prevede 95,5% di acciaio colato in CC, 4% in lingotto e 0,5% prelevato per colaggio in getti. La produzione al forno elettrico, nel 2010, è stata pari a 67%, quella al convertitore a 33%.

A differenza della produzione europea, in Italia si producono più lunghi che piani, ma si consumano più piani, acquistati sul mercato internazionale. Nel 2010, secondo Federacciai, sono stati prodotti 12,2 Mt di laminati a caldo lunghi e 12,6 Mt di laminati a caldo piani, con un consumo apparente di, rispettivamente, 10,9 Mt e di 14,5 Mt. Tra gli altri prodotti siderurgici, le lamiere a freddo sono state 5,0 Mt, le lamiere zincate 3,3 Mt, i tubi 3,0 Mt. Con riferimento alla composizione chimica, la produzione 2010 si è articolata in 20,8 Mt di acciai non legati e 4,9 Mt

di acciai legati (di cui 1,5 Mt inossidabili). Il settore occupa circa 37.000 addetti, tra operai ed impiegati.

ASPETTI AMBIENTALI

Per quanto riguarda le emissioni di gas-serra, nel complesso l'industria siderurgica produce significative quantità di CO₂; in fig. 9.11 sono individuate le fonti principali, che sono state analizzate nei capitoli precedenti.

Le linee di azione che permettono un controllo ed una riduzione delle emissioni sono articolate su sette punti:

1. Uso delle migliori tecnologie per minimizzare la generazione di CO₂.
2. Ricerca e sviluppo di nuove tecnologie di produzione.
3. Massimizzazione dell'uso del rottame.
4. Utilizzazione sistematica dei sottoprodotti, come le scorie, il calore, i rottami interni.
5. Sviluppo di acciai di nuova generazione per costruzioni di maggiore efficienza.
6. Adozione di criteri comuni di verifica dell'efficacia delle azioni intraprese.
7. Adozione di una politica globale di settore.

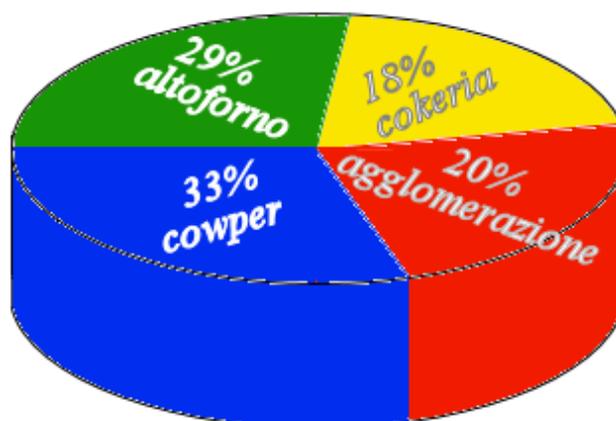


Figura 9.11 Fonti principali di produzione di CO₂ in impianto siderurgico a ciclo integrale

Capitolo 10 LA SOLIDIFICAZIONE DELL'ACCIAIO

L'acciaio liquido, indipendentemente dal procedimento di fabbricazione seguito, alla fine del processo viene versato tutto in una siviera di capacità commisurata a quella dei forni o dei convertitori. La siviera è un recipiente contenitore in lamiera d'acciaio saldata, internamente rivestito in refrattario. E' trasportata da un carro ponte (fig.5.6) e con essa si effettua la successiva colata dell'acciaio (fig. 9.1) nelle lingottiere, alle macchine di colata continua, o nelle forme, nel caso che l'acciaio sia destinato alla produzione di getti. S'impartisce così all'acciaio all'atto della solidificazione, la forma più opportuna per gli ulteriori impieghi cui è destinato.

Il colaggio dell'acciaio in lingotti (*ingots*) è stato fino a tutti gli anni '60 il sistema principale di solidificazione in siderurgia. Attualmente nei paesi più industrializzati si cola in lingotto la quantità necessaria alla fabbricazione dei soli prodotti fucinati (alberi, rotor). La lingottiera (*ingot mould*) è una forma di ghisa a pareti di forte spessore nella quale si svolge la solidificazione di una quantità limitata di acciaio; a solidificazione terminata il lingotto viene estratto dalla lingottiera (slingottamento o scassettamento, *stripping*) ed avviato alle successive lavorazioni.

Il sistema del colaggio in colata continua, che verrà trattato nel prossimo capitolo, si basa sul principio di colare, con continuità e senza interruzioni fino al completo svuotamento della siviera, tutto l'acciaio liquido, trasformandolo nel corso della solidificazione in semilavorati di sezione appropriata, tali da poter essere destinate direttamente ai treni di laminazione finitori (e quindi senza necessità di alcuna operazione preliminare di sbazzatura mediante laminazione che avrebbe invece il lingotto). L'interposizione di una panieriera tra siviera e macchina di colata continua permette di mantenere un polmone di acciaio liquido che alimenta il sistema senza soluzione di continuità durante il cambio di siviera.

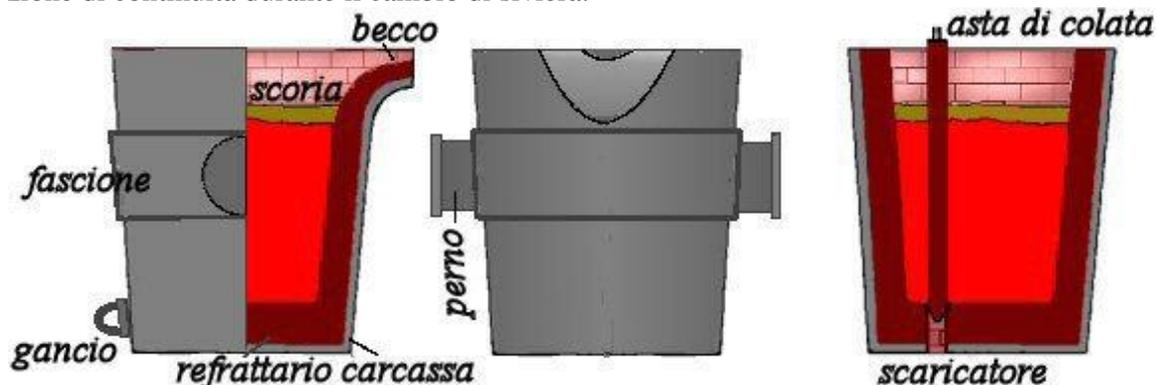


Figura 10.1 – Siviere per il travaso ed il colaggio dell'acciaio; in rosso è rappresentato il metallo, in verde la scoria

Per completezza di informazione, si deve ricordare che una piccola parte della produzione d'acciaio viene utilizzata in fonderia per la produzione di getti. Getti in acciaio vengono impiegati nell'industria nucleare per componenti di pompe e di generatori di vapore, negli impianti idraulici per turbine, nelle industrie chimica, petrolchimica e siderurgica soprattutto con l'impiego di acciai inossidabili.

La colata dell'acciaio in lingottiera o in colata continua costituisce una complessa tecnologia, della massima importanza per il successo qualitativo della produzione. L'obiettivo fondamentale è l'ottenimento di un prodotto che, dopo solidificazione, sia omogeneo chimicamente e che presenti una determinata struttura fisica e metallografica. A questo riguardo la tecnica di colata deve tener conto di fenomeni fondamentali che si svolgono nel corso della solidificazione: ritiro, struttura cristallina e dendritismo, segregazione chimica, precipitazione di inclusioni non metalliche, formazione di soffiature per sviluppo di gas in soluzione nel metallo liquido o a seguito di reazioni. Inoltre nel corso del colaggio dell'acciaio liquido, della solidificazione e del successivo raffreddamento del lingotto o della barra di colata continua, può verificarsi la formazione di difetti, che generalmente si manifestano come discontinuità fisiche del materiale metallico, sia superficiali che interne. La tecnica di colata dell'acciaio è relativamente svincolata dai

processi per la produzione dell'acciaio liquido; essa è piuttosto condizionata dai tipi di acciai, dai prodotti da fabbricare e dalle caratteristiche degli impianti ove vengono svolte le lavorazioni successive del prodotto di acciaieria (per deformazione plastica a caldo).

La siviera e la colata in siviera - La siviera (figg. 1.5, 7.1 e 10.1) è rivestita di mattoni refrattari, per lo più in materiale silico-alluminoso, di elevata densità e bassa porosità. Si impiegano cementi resistenti alla infiltrazione dell'acciaio; è opportuno che i mattoni presentino ristretta tolleranza dimensionale, dimodochè, possa essere contenuto lo spessore dei giunti fra di essi. La muratura è generalmente costituita di un doppio strato (uno strato di usura o di lavoro ed uno strato di protezione). Nel disegno originale, le siviere venivano svuotate per inclinazione (fig.10.2), ricorrendo a sistemi manuali o a doppio argano (sollevamento ed inclinazione). Per evitare le operazioni di inclinazione ed ottenere un miglior controllo sul flusso di acciaio, la siviera porta sul fondo uno (talvolta due) fori, di diametro variabile fra 20-25 mm sino a massimi di 100-120 mm, ottenuti con l'inserimento della muratura di due pezzi refrattari di speciale sagomatura (scaricatore o sedia e porta scaricatore). Attraverso il foro dello scaricatore avviene l'efflusso per il colaggio dell'acciaio liquido. Il foro dello scaricatore può venir chiuso o aperto, e l'efflusso regolato, mediante un tappo sagomato (generalmente costituito a uno speciale impasto refrattario contenente grafite). Il tappo è fissato all'estremità di un'asta (spina), costituita da un sostegno interno in tondo di acciaio, esternamente rivestito di refrattari a forma tubolare (tubi spina). In alternativa si può usare il sistema di chiusura del foro di colata, detto a cassetto (*slider*), realizzato mediante lo scorrimento laterale reciproco di tavole di refrattari speciali del tipo ad altissimo tenore di allumina o grafitici. Il controllo dell'efflusso dell'acciaio dal cassetto può essere agevolmente controllato e regolato, ma costituisce un punto di debolezza del sistema, soprattutto nel caso di ripetute aperture e chiusure come nel caso della fonderia, per il pericolo di fenomeni di usura da parte del flusso di metallo fuso o di infiltrazione (ed eventuale solidificazione) sempre del metallo fuso attraverso i giochi tra le superfici in strisciamento.

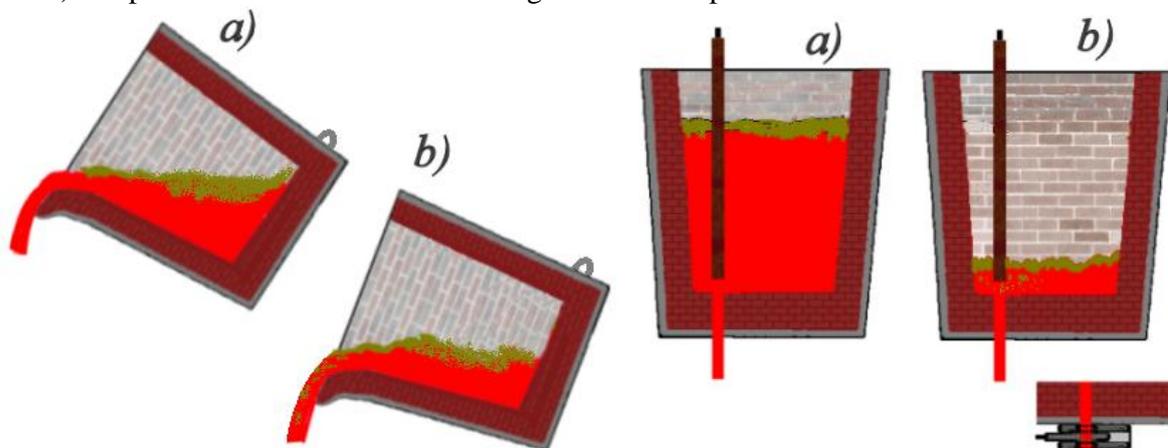


Figura 10.2 – Trascinamento di scoria nei travasi di metallo fuso

Nel corso della colata e del mantenimento dell'acciaio in siviera si possono fare quei trattamenti fuori forno precedentemente descritti. Se il trattamento si riduce alle sole aggiunte correttive e disossidanti (ferro-silicio, ferro-manganese, alluminio), queste possono essere predisposte sul fondo della siviera prima di iniziare il colaggio o effettuate in parte nel corso della colata, con sequenza prestabilita. Il tempo di riempimento della siviera (inferiore a 10 minuti) deve essere tale da permettere una corretta effettuazione delle aggiunte previste; la turbolenza determinata dalla caduta dell'acciaio assicura la fusione delle aggiunte ed in una certa misura l'omogeneizzazione termica e chimica del bagno. La fusione delle aggiunte, che sono prelevate a temperatura ambiente, avviene a spese del calore sensibile dell'acciaio liquido. Anche a causa di problemi di omogeneità chimica che possono sorgere, vi sono limiti ai quantitativi massimi di leghe che è possibile aggiungere.

Come già visto, ad esempio in fig. 7.17, la temperatura finale dell'acciaio liquido in forno od in convertitore al momento dello spillaggio deve essere messa a punto per ogni tipo di acciaio (o famiglia di tipi di acciai) in base alla caduta di temperatura prevista durante la colata in siviera, in relazione ai previsti tempi di attesa ed alle successive modalità di colata dei lingotti oppure alla colata continua, ad eventuali trattamenti di degasaggio, che determinano ulteriori cadute di temperatura.

Lingotti e lingottiere - Le dimensioni dei lingotti sono determinate principalmente dal tipo, dalle dimensioni e dalla potenza degli impianti di laminazione o di fucinatura in cui essi vanno lavorati; la loro forma dipende dal tipo di acciaio e dalla sezione trasversale dei prodotti laminati da ottenere. Sono dei parallelepipedi, con una lieve "conicità" per agevolarne l'estrazione dalla lingottiera. La sezione trasversale è per lo più rettangolare, nel caso che il lingotto sia destinato all'ottenimento di laminati piani (lingotti piatti per bramme e lamiere); i lingotti per la produzione di barre, profilati e tondi hanno quasi sempre sezione trasversale quadra. Vi sono lingotti a sezione poligonale, quali quelli da fucinatura; in alcuni casi a sezione circolare (ad esempio per la fabbricazione di tubi non saldati). Le dimensioni ed il peso dei lingotti variano molto da uno stabilimento all'altro, in funzione dei fattori impiantistici che li condizionano: il loro peso può andare da un centinaio di chilogrammi sino a 30-40 t nel caso di lingotti da laminazione, mentre quelli da fucinatura superano tali massimi. L'altezza dei lingotti da laminazione varia da meno di 1 m sino a massimi di 2-2,5 m; vi sono alcuni limiti alla massima altezza ammissibile, a causa di fattori metallurgici che determinano le strutture di solidificazione (ad esempio nel caso degli acciai effervescenti).



Figura 10.3 – Schema del processo di solidificazione in lingottiera a "conicità" diretta con la nascita della cavità di ritiro.

Come già detto, in base al grado di disossidazione subito, gli acciai possono suddividersi in calmati, semicalmati ed effervescenti. Nel caso degli acciai calmati si cerca di evitare gli effetti dannosi dovuti al ritiro (fig. 10.3) ed alla segregazione chimica di solidificazione, condizionando il processo di solidificazione del lingotto perchè, proceda dal basso verso l'alto, e che la zona segregata e di ritiro sia concentrata alla sommità del lingotto. Questa costituisce la cosiddetta materozza, che viene asportata nel corso delle operazioni di laminazione, da considerare come una caduta di lavorazione (dell'ordine di 8-15% del peso del lingotto). Per ottenere la solidificazione direzionale e far sì che l'acciaio della parte alta solidifichi per ultimo, andando ad alimentare il corpo del lingotto con metallo liquido, si provvede a coibentare termicamente la materozza tutto attorno e superiormente, o addirittura a somministrarle calore con l'impiego di materiali e polveri di copertura esotermiche (materozze esotermiche di fig. 10.3). Sempre allo scopo di esaltare la direzionalità della solidificazione si può dare al lingotto una forma rastremata a sezioni trasversali crescenti verso l'alto (lingotti a conicità inversa). In questo caso le operazioni di slingottamento sono più complesse perchè richiedono il capovolgimento per poter sfilare la lingottiera dall'alto (fig. 10.4).

Nel caso degli acciai semicalmati ed effervescenti non si fa uso di materozza; in questo caso è in genere preferita la forma di lingotto rastremata con sezioni trasversali crescenti verso il basso (lingotto a conicità diretta). In relazione ai vari tipi e forme di lingotto, si hanno i corrispondenti numerosissimi tipi di lingottiere (quadre, piatte, poligonali, a fondo chiuso o aperto, a forma di bottiglia, a conicità diretta o inversa, a pareti lisce oppure corrugate e ondulate).

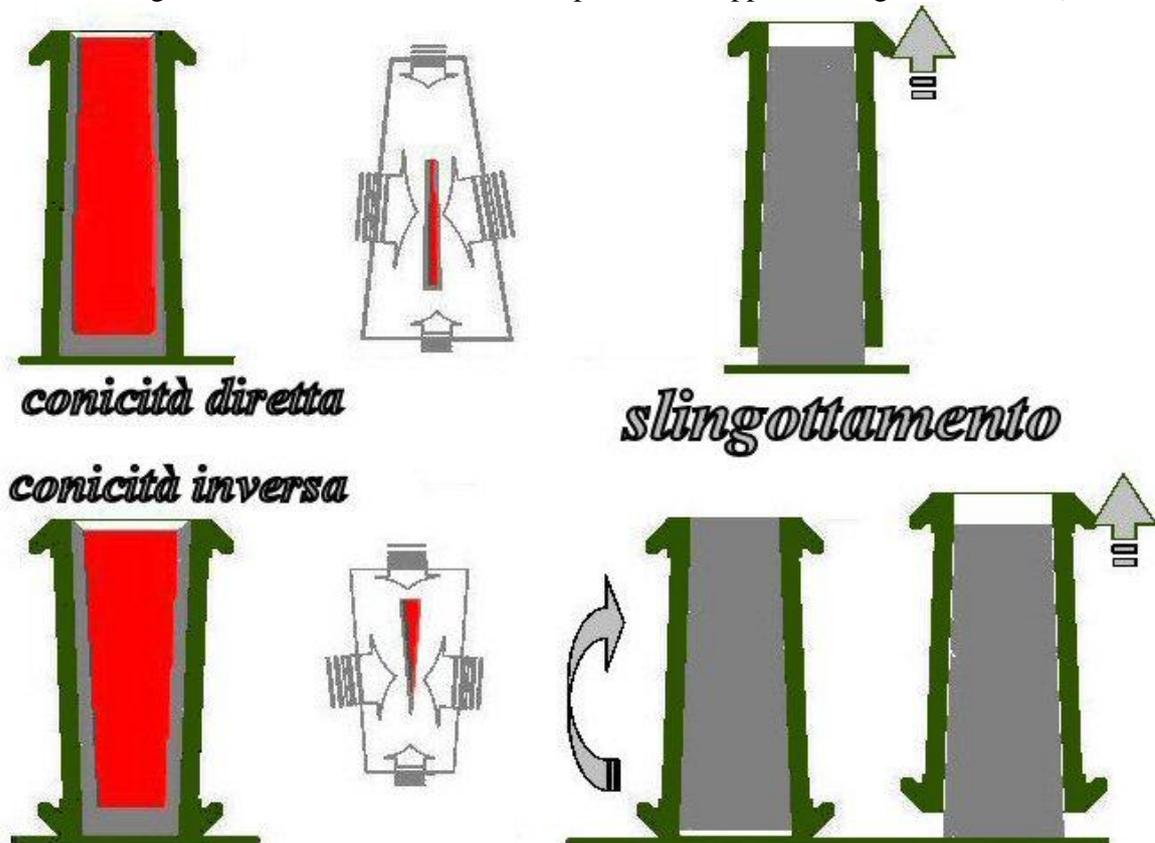


Figura 10.4 – Schema dell'andamento del fronte di solidificazione e di estrazione del lingotto in lingottiere a conicità diretta ed inversa

Le lingottiere sono dei getti in ghisa a pareti di notevole spessore: lo spessore delle pareti deve essere abbastanza grande da determinare la rapida solidificazione dell'acciaio fuso che sale entro la lingottiera a contatto con esse, evitando incollamenti e saldature con la ghisa della lingottiera. Per tale effetto (di conchiglia) si forma attorno al metallo liquido una pelle solidificata di acciaio, che successivamente si contrae sulla massa interna di metallo ancor liquida, staccandosi leggermente dalle pareti della lingottiera. In tal modo si viene a costituire uno strato di aria che si interpone tra lingotto e lingottiera, e diminuisce le condizioni di scambio termico.

La colata dei lingotti - La colata dell'acciaio liquido in lingottiera viene fatta con diverse tecniche, adeguate al tipo di acciaio, alle esigenze qualitative dei prodotti da fabbricare, alle dimensioni dei lingotti e della colata, al numero di lingotti da colare.

Il metodo di colata più semplice ed economico, largamente utilizzato in passato, è quello della colata diretta o in caduta (fig.10.5 a sin.). Il getto dell'acciaio, che esce dal fondo della siviera attraverso il foro dello scaricatore, cade liberamente nella lingottiera dall'alto. Con questo sistema i lingotti vengono colati singolarmente in successione. In alternativa si ricorre alla colata in sorgente (*bottom poured ingot casting*) che alimenta uno o più lingotti dal basso per mezzo di canali di colata rivestiti in refrattario (fig.10.5 a dx.). Il maggior costo di questa tecnica, che richiede un canale di alimentazione coibentato, con ramificazioni eventualmente in grado di alimentare più lingotti in parallelo, è compensato dalla migliore qualità del lingotto ottenuto. La superficie, che non viene continuamente rimescolata, può essere coperta da uno strato di scoria che isola il lingotto dall'atmosfera soprastante, è in grado di assorbire le inclusioni che decantano dal metallo e può contribuire a spostare verso l'alto la zona interessata dalla cavità di ritiro.

Per migliorare ulteriormente la pulizia del prodotto finale si può mantenere in flusso di gas inerte anche la zona tra scaricatore della siviera e imbocco del canale di colata.

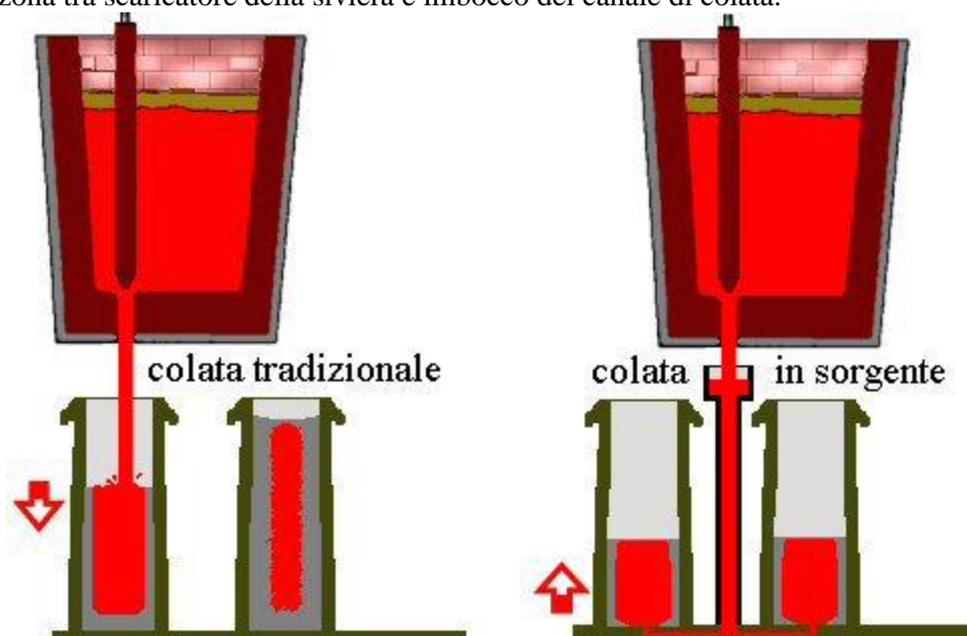


Figura 10.5 – Colata del lingotto da siviera con tecnica tradizionale ed in sorgente

Le operazioni di colata dei lingotti come già si è detto, costituiscono una fase critica nel processo industriale di fabbricazione dell'acciaio, e la tecnica di colata adottata, le modalità di preparazione delle attrezzature e di svolgimento del colaggio, hanno una importanza determinante sulla qualità del prodotto siderurgico, con riguardo speciale alla formazione dei difetti superficiali. Uno dei parametri più importanti sotto questi aspetti è la velocità di colata ossia la velocità di salita dell'acciaio nelle lingottiere (dell'ordine di 1,5 m/min). Altri fattori influenzanti sono la temperatura, la fluidità dell'acciaio ed il battente ferrostatico in siviera. Per una lingottiera di data sezione trasversale, la velocità di colata può essere fatta variare scegliendo opportunamente il diametro dello scaricatore e parzializzando il flusso. La velocità di colata va ottimizzata in funzione del tipo di acciaio e dei tipi di difetti superficiali riscontrati nei lingotti (principalmente cricche e paglie).

Altro aspetto importante è la preparazione e lo stato delle lingottiere; esse devono avere una temperatura corretta alla colata (sugli 80°C), essere pulite ed esenti da incrostazioni di ossidi, di terra e refrattari. Lo stato delle loro superfici interne, più o meno erose dall'uso, contribuisce anch'esso a determinare le condizioni di superficie del lingotto. Nel caso di prodotti particolarmente impegnativi in acciaio di tipo calmato, si usa anche ricoprire le pareti delle lingottiere con lacche a base di idrocarburi, di grafite o di alluminio. Durante la solidificazione di un lingotto non vengono mai raggiunte condizioni di regime. Le temperature del metallo e le condizioni di scambio termico tra lingotto e lingottiera e tra questa e l'aria variano di momento in momento. Si stabilisce un flusso termico sia verso le pareti della lingottiera che verso l'ambiente sovrastante. Un lingotto a sezione quadrata da 10 tonnellate ha un'altezza di 2 m ed i lati da 80 cm. Il raffreddamento con solidificazione da 1600°C fino a temperatura ambiente di 10 t di acciaio richiede la dissipazione di circa 3200 Mcal, pari a 13400 MJ; all'aumentare del surriscaldamento dell'acciaio liquido, aumenta la quantità di calore da smaltire.

La relazione empirica che lega lo spessore solidificato al tempo è del tipo:

$$s = k \sqrt{t}$$

dove k , misurato in $\text{mm}/\text{min}^{1/2}$ assume valori intorno a 20-22. Il tempo necessario per la solidificazione dell'intero lingotto da 10 tonnellate ($s = 400 \text{ mm}$) è dell'ordine di 6 ore, mentre il raffreddamento completo prosegue per tempi ancora più lunghi. Se la sezione del lingotto è rettangolare, aumenta il rapporto tra superficie di scambio termico e volume da raffreddare, con miglioramento delle cinetiche e riduzione dei tempi

Il primo strato di acciaio che solidifica (*chill zone*) a contatto con le pareti fredde della lingottiera costituisce la pelle del lingotto. La pelle è caratterizzata da una struttura cristallina molto fine perché il passaggio di stato è avvenuto in condizioni di forti sottoraffreddamenti, nelle quali la nucleazione di nuovi cristalli è favorita rispetto alla crescita. Man mano che la solidificazione procede, gli scambi termici avvengono con gradienti di temperatura sempre più modesti, per l'aumento della temperatura della lingottiera e per l'eventuale interposizione di una strato di aria tra lingotto e lingottiera, dovuto alla contrazione della parte già solidificata, così che la crescita dei cristalli già esistenti è favorita rispetto alla formazione di nuovi cristalli.

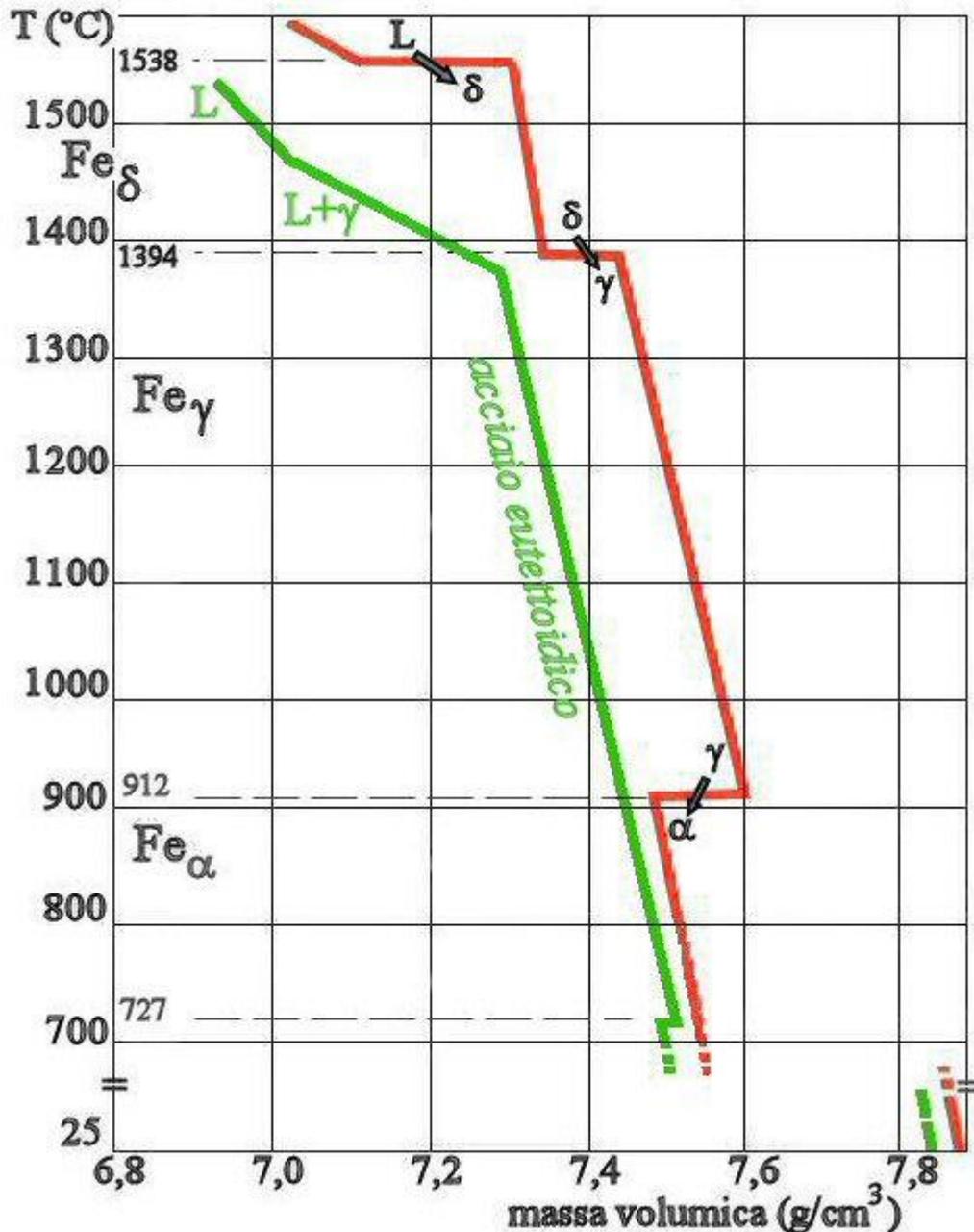


Figura 10.6 Massa volumica del ferro puro e di una lega eutettoidica

Il passaggio da liquido a solido per i metalli avviene, di norma, con diminuzione di volume. In fig. 10.6 sono riportate le evoluzioni della massa volumica del ferro puro e di un acciaio eutettoidico, a partire dallo stato liquido, fino a temperatura ambiente. In corrispondenza dei passaggi di stato e delle trasformazioni allotropiche sono presenti delle discontinuità di vario segno. Alle variazioni omogenee di densità non corrisponde la nascita di uno stato tensionale, che si può verificare in presenza di gradienti di temperatura che inducono trasformazioni differenziate da punto a punto. La contrazione di volume per il ferro, riferita al liquido alla tempera-

tura di fusione, è dell'ordine di 3% all'atto della solidificazione e di altri 7% fino alla temperatura ambiente, per un totale di circa 10%. L'acciaio allo stato liquido ha, invece, una variazione di volume di circa 1,4% ogni 100°C di variazione di temperatura.

Il processo di solidificazione avviene dall'esterno del lingotto verso l'interno: la pelle già solidificata definisce un volume esuberante rispetto al liquido che deve ancora solidificare; la parte che non potrà essere riempita dall'ultimo liquido in solidificazione individua la/le cavità di ritiro (*shrinkage*), che costituiscono un difetto macroscopico della struttura finale.

Nel disegno in alto a sinistra di fig. 10.7, è indicato un volumetto di ferro fuso che si trasforma in un volumetto solido di dimensioni inferiori, rendendo disponibile uno spazio maggiore al ferro ancora liquido: ne consegue un abbassamento del pelo libero del liquido ed un profilo concavo della superficie superiore del lingotto. Se la superficie superiore del metallo, che si raffredda per convezione ed irraggiamento, solidifica precocemente, la cavità di ritiro può spostarsi nell'interno del lingotto, con danno alla qualità del prodotto finale (fig. 10.3). La cavità di ritiro che non raggiunge la superficie può essere rilevata con metodi di indagine non distruttivi.

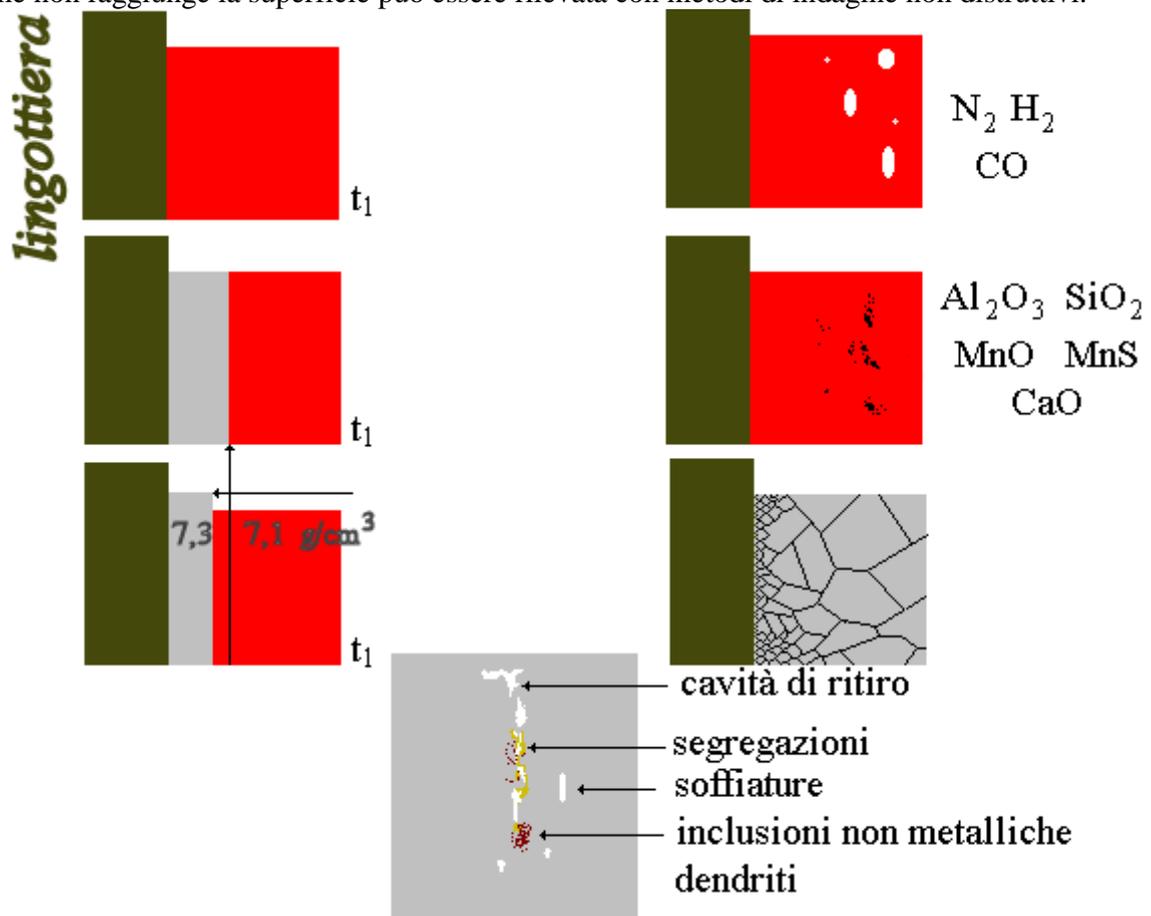


Figura 10.7 Schema riassuntivo della genesi dei principali difetti di solidificazione

La parte che solidifica per ultima è difettosa per la presenza non solo di cavità di ritiro che costituiscono delle discontinuità nel materiale, ma anche di cristallizzazione grossolana, ricca di elementi basso-fondenti segregati. Nell'interno di una massa metallica in corso di solidificazione sono inoltre presenti elementi estranei, come le inclusioni non metalliche (tipicamente negli acciai ossidi di Si e Al e ossidi e solfuri di Mn, Fe e Ca) e le soffiature, bolle di gas (ad esempio H_2 , N_2 e CO) che provengono dal processo di elaborazione del metallo e che possono rimanere intrappolate nel materiale per diminuita solubilità nel solido rispetto al liquido.

I fenomeni coinvolti nella solidificazione, ed i difetti che ne derivano, iniziano ed agiscono su scale dimensionali molto diverse, dalla scala atomica che riguarda i fenomeni di nucleazione e di diffusione, a quella micrometrica, che riguarda soffiature ed inclusioni, a quella millimetrica che riguarda dimensioni dei grani, cavità di ritiro, dendriti e, poi ancora, cricche e di-

fetti macroscopici di forma e di superficie, legati alle condizioni di alimentazione del metallo fuso.

I DIFETTI DEI LINGOTTI

I principali difetti dei lingotti si manifestano come soluzioni di continuità della struttura metallica. Tali soluzioni di continuità possono essere di dimensioni microscopiche (ad esempio microcricche connesse con la presenza di inclusioni non metalliche), ma spesso sono vistosamente macroscopiche. I difetti possono essere sia superficiali e subsuperficiali che interni. L'individuazione delle cause che li determinano e la loro eliminazione si presenta spesso come un problema di difficile soluzione. Nonostante i molti accorgimenti che si possono adottare per l'eliminazione dei difetti superficiali dei lingotti (in funzione della qualità dei semiprodotto e dei prodotti in acciaio), è quasi sempre necessario, nel caso di prodotti per i quali occorra assicurare perfette condizioni di superficie, un accurato condizionamento superficiale dei lingotti e degli sbozzati, provvedendo all'asportazione delle zone difettose con fiamma a ossigeno, per scalpellatura, molatura, fresatura. I difetti dei lingotti rientrano nei seguenti gruppi principali:

Ripresa di colata e sommersioni - Se la velocità di salita dell'acciaio in lingottiera viene bloccata o troppo rallentata, oppure se è sostanzialmente insufficiente, avviene la sommersione di parti della superficie superiore dell'acciaio già in corso di solidificazione da parte del nuovo liquido che sale, senza possibilità di saldatura. Si formano quindi zone più o meno estese di discontinuità, sia in superficie che all'interno del lingotto, che nei casi più gravi possono interessare tutta o buona parte della sezione trasversale del lingotto. Occorre anche aver presente che la superficie superiore del lingotto nel corso del colaggio si arricchisce notevolmente in fasi non metalliche ed ossidi, che decantano e vanno a formare una pelle più o meno spessa. Una velocità di colata troppo bassa fa sì che si abbia una serie di sommersioni di tali pellicole di ossidi galleggianti, specialmente lungo il perimetro del lingotto; l'inclusione di grossolane particelle di fasi non metalliche in zone corticali e subcorticali del lingotto comporta la formazione di tipici difetti superficiali

Paglie, gocce fredde, doppia pelle - Sono dovute a spruzzi e schizzi di acciaio che colpiscono nel corso del colaggio le pareti della lingottiera, ove solidificano immediatamente, non avendo poi la possibilità di rifondersi e saldarsi intimamente al corpo del lingotto. Analoghe conseguenze sono dovute ad oscillazioni del pelo di metallo liquido nel corso del colaggio. Generalmente un aumento della velocità di colata riduce i difetti di questo tipo, verificandosi più facilmente la loro rifusione e la saldatura al corpo del lingotto. Questi difetti rappresentano delle soluzioni di continuità nel metallo, che non possono essere cancellate dalle successive lavorazioni per deformazione plastica.

Inclusioni non metalliche - In base alla provenienza sono di natura sia endogena (*endogenous inclusions*) che esogena (*exogenous inclusions*). L'influenza delle inclusioni sulle proprietà finali dell'acciaio sono funzione di più parametri, quali la natura chimica (ossidi, solfuri, ossisolfuri...), la forma (sia all'atto della solidificazione che a seguito delle lavorazioni meccaniche), le dimensioni (massima e media), la distribuzione (isolate, raggruppate in clusters, allineate...), le caratteristiche fisico-meccaniche (deformabilità a caldo, fragilità ...). Nelle figure 12.8 e 12.10 sono riportati gli effetti che inclusioni, o seconde fasi, esercitano sulla duttilità e sulla tenacità degli acciai.

In fig. 12.7 è riportata schematicamente la deformazione che le inclusioni subiscono durante la lavorazione per deformazione plastica dell'acciaio che le contiene. La valutazione del contenuto di inclusioni sull'acciaio solidificato può essere effettuata con vari metodi, diretti, come l'esame micrografico (UNI EN 10247), utilizzando sistemi di analisi di immagine, o indiretti, come la misura dell'ossigeno totale (ossigeno in soluzione più ossigeno legato alle inclusioni), utile per valutare l'ammontare degli ossidi. In fig. 10.8 è riportata una curva sperimentale di distribuzione delle inclusioni di ossidi in acciaio al variare del contenuto di ossigeno totale.

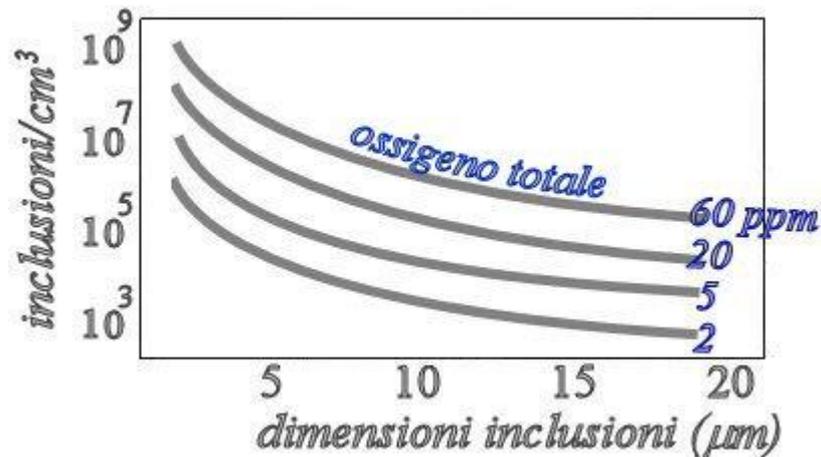


Figura 10.8– Distribuzione delle inclusioni di ossidi in funzione del contenuto totale di ossigeno

I meccanismi di rimozione delle inclusioni, attivi sia durante la fabbricazione ed il trasporto degli acciai che all'atto della solidificazione, avvengono fondamentalmente attraverso:

- Separazione in regime di Stokes
- Agglomerazione di più inclusioni, eventualmente sostenuta da flussi gassosi
- Inglobamento nello strato di scoria, eventualmente presente
- Contatto ed adesione con le pareti dei contenitori
- Utilizzo di filtri ceramici

Disomogeneità compositive – I fenomeni di segregazione, schematizzati in fig. 10.9 per una lega binaria con solubilità completa allo stato solido di elemento alto-fondente A ed elemento basso-fondente B, individuano arricchimenti di elementi alto-fondenti a ridosso delle pareti di formazione della prima pelle e di elementi basso-fondenti nella zona che solidifica per ultima, tipicamente quella centrale del lingotto. Negli acciai, il carbonio, il fosforo e lo zolfo si comportano da elementi basso-fondenti, come desumibile dai diagrammi di stato binari di figg. 1.1 e 10.10 e tendono, quindi, ad accumularsi nelle zone che solidificano per ultime. Talvolta le disomogeneità compositive si manifestano con isole o con bande a diverse composizioni.

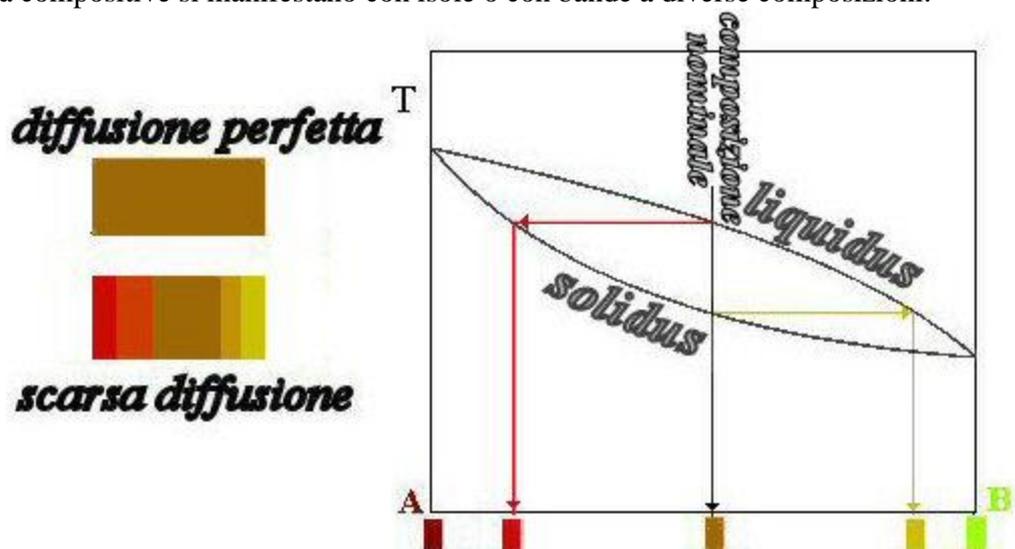


Figura 10.9 - Schema di segregazione in una lega binaria

In fig. 10.10 sono riportati i diagrammi dei sistemi binari Fe-S e Fe-P. Le solubilità di questi due elementi nel ferro allo stato liquido, sono complete. Nei diagrammi compare una solubilità del fosforo sia nel ferro α , con un massimo di 2,8% a 1048°C, che nel ferro γ , con un

massimo di 0,25% intorno a 1150°C. L'eutettico a poco più di 10% di P prevede la presenza di materiale fuso a 1048°C e rappresenta la condizione di maggior pericolo di fusione localizzata durante i trattamenti termici in caso di forte segregazione di fosforo.

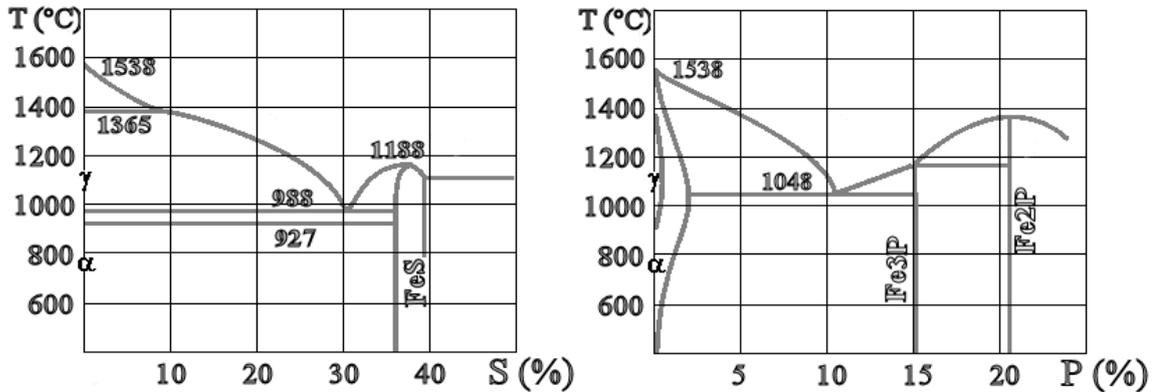


Figura 10.10 – Diagrammi di stato binari Fe-S e Fe-P

Per quanto riguarda lo zolfo, le solubilità massime sono molto inferiori e pari a 0,18% nella ferrite e a 0,05% nell'austenite a 1365°C alla transizione δ/γ . La temperatura eutettica scende a 988°C. La presenza di altri elementi di lega modifica il quadro, per la grande affinità, ad esempio, del manganese con lo zolfo, con formazione di MnS, meno pericoloso di FeS.

Le disomogeneità compositive possono essere cancellate da trattamenti di omogeneizzazione che consistono in permanenze ad alte temperature per tempi sufficienti ad attivare i meccanismi di diffusione allo stato solido. I meccanismi di diffusione, governati dai gradienti di concentrazione, sono particolarmente efficaci nel caso di elementi interstiziali e più lenti nel caso di atomi sostituzionali (fig. 10.11), così da richiedere lunghe permanenze a temperature non molto inferiori a quella di fusione. Dato che le diffusività dei vari elementi nel reticolo cfc risultano decisamente inferiore a quella nel ccc, i trattamenti termici di omogeneizzazione ad alta temperatura degli acciai, in particolare degli inossidabili austenitici risultano particolarmente lunghi.

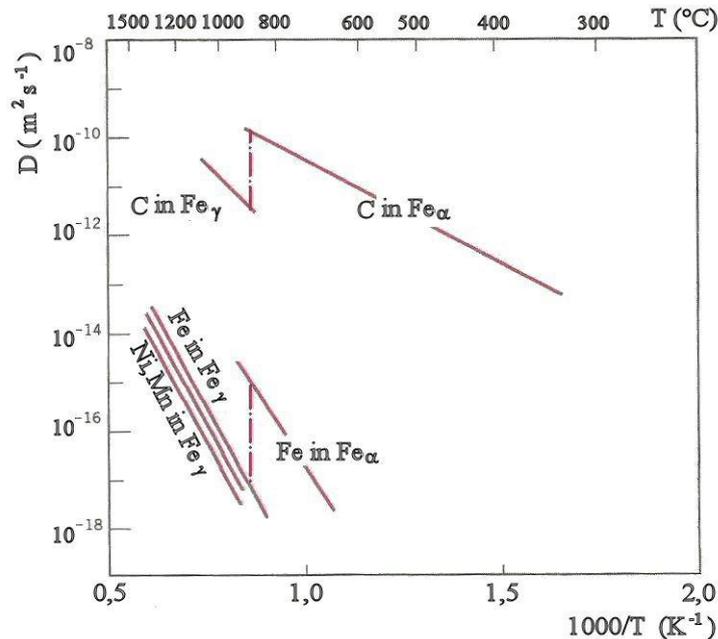


Figura 10.11 – Diffusività di alcuni elementi nel ferro

La formazione di fasi insolubili e basso-fondenti pregiudica qualunque intervento correttivo sull'acciaio solidificato, per il rischio di una imprevista fusione localizzata e fuori controllo durante il riscaldamento per l'omogeneizzazione, che compromette l'integrità del pezzo. Pro-

blemi di segregazione durante la solidificazione si possono verificare anche negli acciai inossidabili più fortemente legati, che presentano un ampio intervallo tra le temperature di liquidus e di solidus. Negli acciai inossidabili, in particolare i duplex, la coesistenza intenzionale di più fasi comporta uno sproporzionamento compositivo della lega, con arricchimento degli elementi gammageni (Ni, Mn, C, N) nell'austenite e di quelli alfa-geni (Cr, Si, Mo) nella ferrite.

Soffiature - Formazione in superficie, o immediatamente al di sotto di essa, di soffiature (cavità dovute a sviluppo di gas) a causa di sviluppo di CO, N₂, H₂ per scarsa disossidazione, umidità nei refrattari di siviera, lingottiere sporche e presenza di incrostazioni di ossidi, assorbimento di idrogeno da parte dell'acciaio. La presenza di soffiature in pelle, o immediatamente al di sotto della superficie, comporta la formazione di caratteristiche e diffuse zone difettose nei semiprodotto sbozzati, che si presentano più gravi nei casi con le superfici ricoperte con una fitta rete di strappi. Nel caso di soffiature più rade e isolate, dopo la forte riduzione per lavorazione plastica a caldo, sui laminati si osservano difetti fortemente allungati, che si presentano come cricche e rigature longitudinali in superficie. Soffiature di azoto possono generarsi alla solidificazione di acciai inossidabili legati con tale elemento.

Anisotropia del grano cristallino – Le condizioni di raffreddamento del lingotto variano nel tempo in funzione dei diversi gradienti termici. L'interfaccia solido/liquido, durante la solidificazione, solo in prima approssimazione può essere considerata una superficie piana. Man mano che il fronte di solidificazione procede, cambiano le condizioni di scambio termico e la morfologia dei cristalli che si formano, sia per forma che per dimensioni.

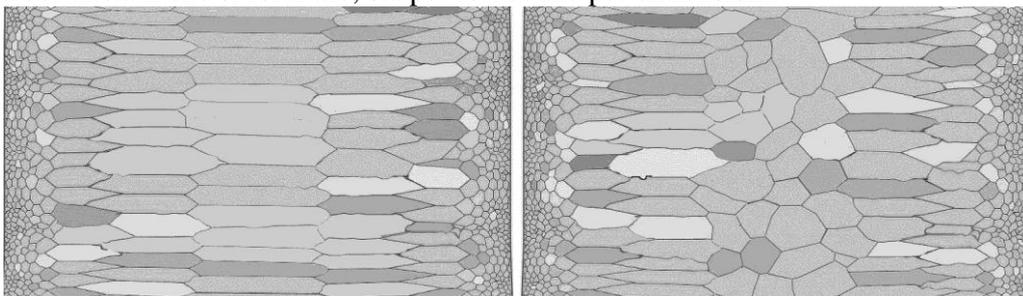


Figura 10.12 - Andamento della cristallizzazione su sezioni longitudinali di lingotto. Al centro si differenziano in: a sinistra cristallizzazione colonnare isorientata; a destra equiorientata.

Il contatto con le pareti fredde della lingottiera, in condizioni di forte sottoraffreddamento, determina la formazione di numerosi cristalli fini orientati casualmente sulla pelle (cristallizzazione fine equiassica).

Al diminuire del gradiente di temperatura, si forma una ampia zona colonnare, fortemente anisotropa, caratterizzata dalla crescita di grani di dimensioni sempre maggiori allineati nella direzione di asportazione del calore (fig. 10.12 a sinistra). La zona centrale, che solidifica per ultima e con gradienti termici sempre più modesti, può essere sede di una cristallizzazione grossa con cristalli orientati a caso (fig. 10.12 a destra) e di dendritismo (cristallizzazione grossa equiassica). Il distacco del lingotto dalla lingottiera, con l'interposizione di uno strato di aria, riduce ulteriormente il flusso termico.

L'anisotropia del grano cristallino può essere modificata da lavorazioni meccaniche per deformazione plastica (cap.12) seguite da trattamenti termici di ricristallizzazione. Durante tali lavorazioni è facile indurre una anisotropia delle inclusioni non metalliche, che non può essere cancellata dai trattamenti termici.

Dendritismo – La cristallizzazione grossa che si manifesta nelle ultime zone che solidificano, può degenerare in fenomeni di dendritismo, che consistono nello sviluppo di cristalli ramificati in alcune direzioni privilegiate di asportazione del calore (fig. 10.13 a sinistra). Le zone interdendritiche possono presentare difficoltà di riempimento da parte del liquido che inducono

microcavità all'intersezione tra le ramificazioni dei cristalli, sedi di micro segregazioni, e sono intrinsecamente difettose. Durante la solidificazione, le dendriti appena formate hanno scarsa resistenza meccanica e possono rompersi facilmente, soprattutto se è favorito il movimento nella massa fluida, come avviene con tecniche di agitazione magnetica nella colata continua (figg. 11.10 e 11.24). In questo modo si riescono a diminuire sia le dimensioni dei grani che l'anisotropia del prodotto solidificato (fig. 10.13 a destra), mentre si facilita il riempimento da parte dell'acciaio fuso.

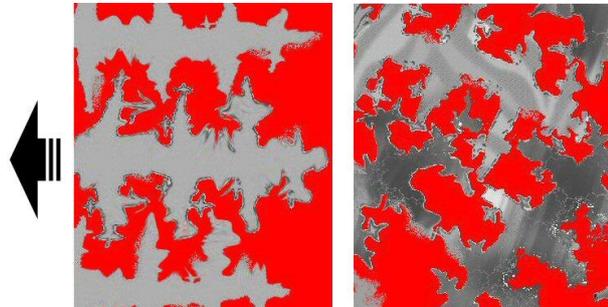


Figura 10.13 – Crescita dendritica: a sinistra, nella direzione di asportazione del calore; a destra: interferenze di dendriti equiorientate

Cavità di ritiro, che possono affiorare in superficie, o rimanere nell'interno del lingotto (fig.10.3 e 10.4), costituendo, così, una mancanza di materiale che può essere circoscritta ed asportata o rimanere nascosta durante tutte le successive fasi di lavorazione, portando un difetto insanabile con la inevitabile rottamazione del pezzo prodotto. La cavità di ritiro si combatte con il materozzamento della lingottiera. Un comportamento particolare nei confronti del ritiro è presentato dalle ghise. A causa della precipitazione di grafite con massa volumica inferiore a quella del ferro ($\rho_{Fe} / \rho_{grafite} \approx 3,5$), hanno meccanismi di compensazione, per cui non c'è ritiro per tenori di carbonio e silicio che soddisfano la relazione: $\%C + \%Si/7 \geq 3,9$.

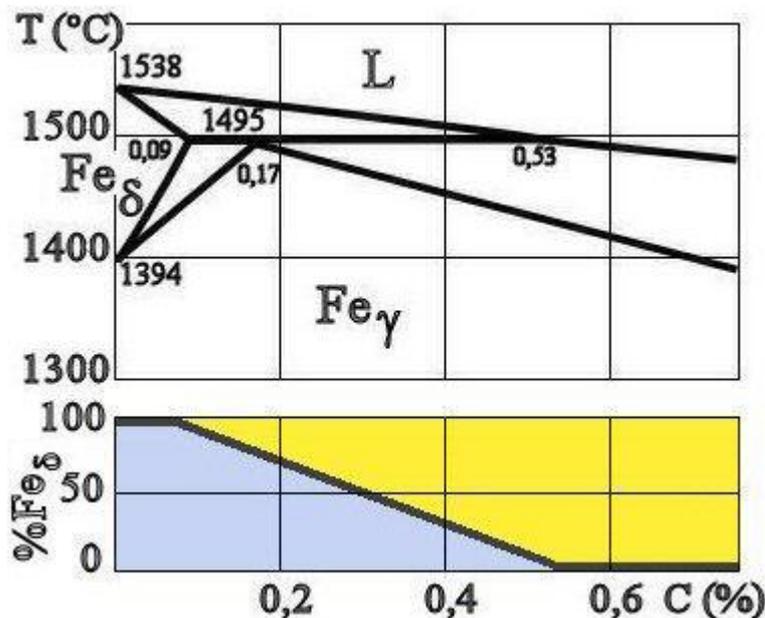


Figura 10.14 – Trasformazione peritettica nella lega Fe-C a vari tenori di carbonio, con % di ferrite δ formata all'atto della solidificazione

Cricche verticali e orizzontali - Possono essere dovute a cause quali: ritiro contrastato, pelle di prima solidificazione che si sia rotta a causa della pressione ferrostatica, rotture interdendritiche dovute a metallo impuro (ad esempio per tenore di zolfo troppo alto e forte segregazione), velocità di colata e temperature dell'acciaio troppo alte. Le cricche di questo tipo vanno distinte da quelle a freddo, che si manifestano successivamente nel corso di un raffreddamento del lin-

gotto troppo veloce e disuniforme, per effetto di gradienti termici eccessivi e sollecitazioni di tipo termomeccanico.

Le cricche a caldo possono essere innescate dai fenomeni di trasformazione peritettica, che, come indicato in fig. 10.14, possono avvenire in presenza di fase liquida, con le variazioni di densità, tra ferro liquido, $Fe\delta$ e $Fe\gamma$, già evidenziate nel diagramma di fig. 10.6.

La contrazione che avviene all'atto della formazione della fase δ dal liquido, per ogni composizione con $C < 0,53\%$, viene ripetuta all'atto della trasformazione $Fe\delta \Rightarrow Fe\gamma$ secondo i diversi schemi:

- $C < 0,09\%$ $T < 1495^\circ C$ $Fe\delta \rightarrow Fe\delta + Fe\gamma$
- $0,09 < C < 0,17\%$ $T = 1495^\circ C$ $Fe\delta + liq \rightarrow Fe\delta + Fe\gamma$
- $0,17 < C < 0,53\%$ $T = 1495^\circ C$ $liq + Fe\delta \rightarrow Fe\gamma + liq$

Per gli acciai con $C < 0,09\%$ la trasformazione $Fe\delta \Rightarrow Fe\gamma$ avviene con una contrazione dei volumi, tra fasi tutte allo stato solido, quando presentano una resistenza meccanica quasi nulla e l'eventuale cavità che si forma non può essere riempita con metallo liquido, come avviene all'aumentare del tenore di carbonio tra 0,09 e 0,53%. Per $C > 0,53\%$ la solidificazione avviene tutta come $Fe\gamma$ (fig. 10.14 in basso) a temperature inferiori a quella peritettica.

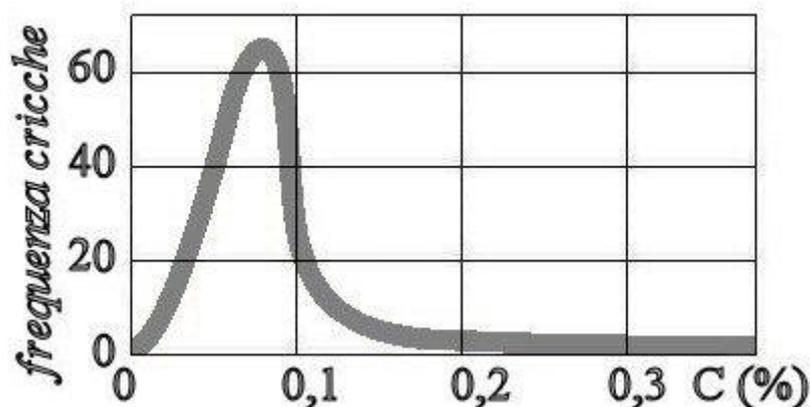


Figura 10.15 – Distribuzione di cricche longitudinali da solidificazione in colata continua al variare del tenore di C in lega.

In fig.10.15 è riportata una curva di distribuzione di cricche longitudinali in un prodotto di colata continua, al variare del tenore di carbonio in lega, che conferma la maggiore suscettibilità alla formazione di cricche quando l'acciaio si è solidificato tutto in fase δ .

All'aumentare della velocità di raffreddamento, le trasformazioni individuate dalle curve del diagramma di stato si spostano verso il basso. Analogo abbassamento avviene in prodotti commerciali, per la presenza di elementi di lega, nel caso di acciai debolmente legati. Le trasformazioni con variazioni di volume che avvengono a bassa temperatura sono meno pericolose perché la resistenza meccanica del metallo non è più trascurabile.

Taluni tipi di acciaio sono particolarmente suscettibili alle cricche da tensioni termiche (acciai duri, acciai legati autotemperanti ad alta resistenza, acc.): in questi casi è necessario ricorrere ad accorgimenti particolari per assicurare un raffreddamento sufficientemente lento dei lingotti e dei semiprodotti (raffreddamento controllato).

Un discorso a parte va fatto per la criccabilità a caldo degli acciai inossidabili, in particolare quelli austenitici. La criccabilità a caldo di questi acciai è imputata alla segregazione intergranulare di zolfo e fosforo, e dipende fortemente dalle modalità di solidificazione primaria. Con riferimento alle figg. 8.1, 8.3 e 8.4, un acciaio inossidabile può avere una solidificazione completamente ferritica (F), completamente austenitica (A) o mista con ferrite primaria (FA) o austenite primaria (AF). Si verifica che la criccabilità a caldo è minore quando la solidificazione primaria è di tipo FA, probabilmente a causa di minori effetti di segregazione legati alla maggiore solubilità sia di S che di P nella fase α piuttosto che in quella γ .

LINGOTTI DI GRANDI DIMENSIONI

Lingotti di grandi dimensioni (fino ad un massimo di 570 t) sono richiesti per manufatti da realizzare con processi di fucinatura, tipicamente rotor, alberi di turbina, recipienti in pressione per l'industria nucleare, chimica e navale.

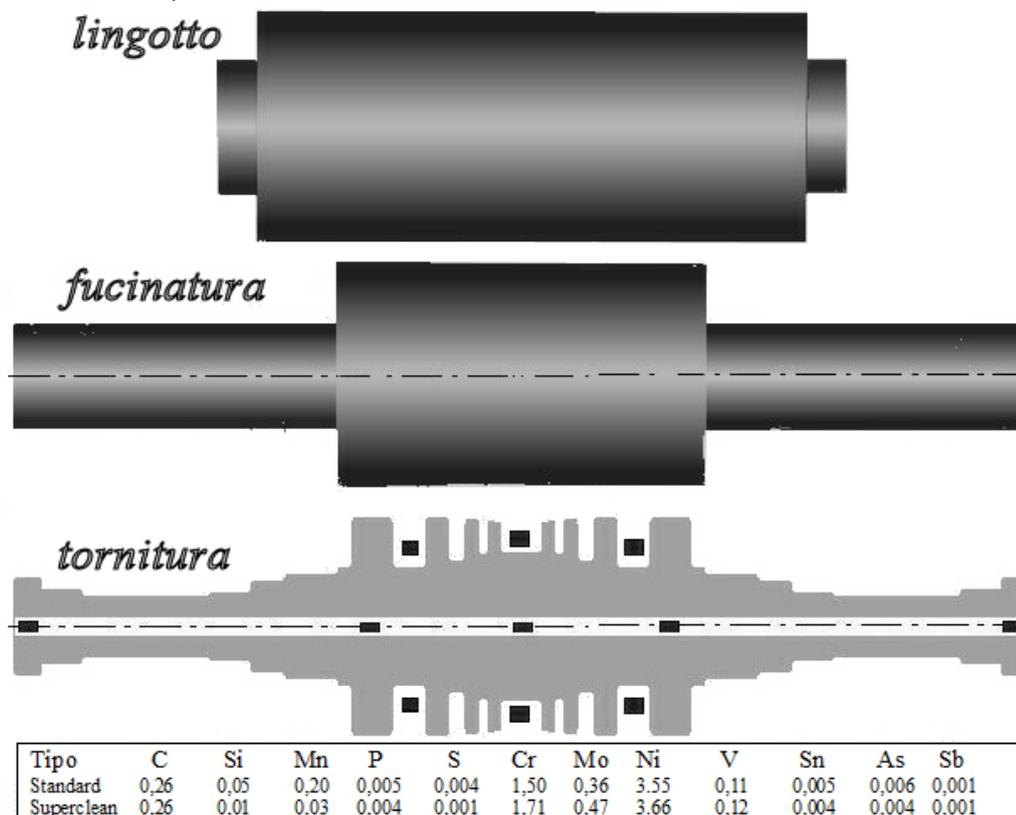


Figura 10.16 – Schema di lavorazione di un lingotto per la fabbricazione di un rotore per turbina a vapore, con punti di prelievo di materiale per le analisi chimiche composite.

In fig.10.16 è schematizzato il ciclo di lavorazione di un rotore per turbina a vapore proveniente da un lingotto clean steel di grandi dimensioni, fucinato e poi lavorato alle macchine utensili per realizzare il profilo finale. Nella figura in basso sono riportati i punti su cui effettuare le analisi chimiche composite (Tab. 7.1) che devono rientrare nei limiti previsti in sede di progettazione.

GETTI IN ACCIAIO

La facilità di ottenere getti è definita dal parametro tecnologico colabilità. La colabilità è definita da un insieme di proprietà, quali la fluidità, la temperatura di colata, il ritiro. Si definisce fluidità la capacità del metallo di riempire forme complesse. La fluidità aumenta all'aumentare della temperatura di colata ed al diminuire della viscosità del liquido. Hanno effetto benefico aggiunte di silicio, nichel, carbonio.

La ghisa, grazie a temperature di fusione più basse di quelle degli acciai e ad una buona fluidità, è il prodotto siderurgico destinato alla colata in getti.

L'acciaio è meno facile da colare rispetto alla ghisa e richiede abilità particolari sia da parte del progettista che da parte del fonditore. Da un punto di vista compositivo, ogni acciaio può essere colato in getti purchè sia ben disossidato ed esente da fenomeni di effervescenza. Nelle fonderie di acciaio si tende ad aumentare la temperatura di colata, rispetto al minimo indispensabile per la colata in lingotti, in modo da avere minori problemi di riempimento delle forme. Vengono colati in acciaio getti per i quali siano richieste caratteristiche meccaniche che la ghisa

non può fornire, come giranti e carcasse di turbine sia idrauliche che termiche, basamenti motore, ingranaggi, corpi valvola e pompe...

Anche gli acciai inossidabili trovano utilizzazione in fonderia. Si tende ad evitare le strutture completamente austenitiche per il rischio di cricature a caldo ed è sempre presente, nei prodotti commerciali, una sia pur piccola quantità di ferrite che permane a temperatura ambiente. Nel caso di getti in acciaio inossidabile, la mancanza di rafforzamento per incrudimento, che è l'unico strumento per aumentare le prestazioni meccaniche di leghe solo ferritiche o solo austenitiche, ha stimolato l'utilizzo di leghe austeno-ferritiche, della famiglia degli acciai inossidabili duplex.

Gli acciai inossidabili duplex uniscono ad una buona resistenza alla corrosione, elevate caratteristiche meccaniche con bassi tenori di Ni, eventualmente sostituito da elementi gammageni come azoto e manganese (Tab. 8.3). La solidificazione di una lega duplex a basso tenore di Ni o di altri elementi gammageni avviene, in genere, con formazione di fase δ e successiva trasformazione parziale in fase γ , come illustrato nel diagramma pseudo-binario di fig. 8.3, relativo ad una lega contenente 70% di ferro. A scala microscopica occorre considerare fenomeni di segregazione di elementi alfa-genici verso la fase alfa e gammageni verso la fase gamma, che complicano la previsione di quanto avviene localmente.

Quando servano getti con particolari resistenze all'usura, come nella frantumazione di minerali e materie prime, si ricorre ad acciai ad alto tenore di manganese che presentano strutture martensitiche al raffreddamento.

I difetti sin qui descritti sono presenti ed aggravati nei getti, per la presenza di geometrie meno semplici, che rendono più difficoltose l'alimentazione e le modalità di raffreddamento. Il disegno di un pezzo realizzato di getto è vincolato a queste condizioni, che comportano, ad esempio, l'assenza di brusche riduzioni di sezione. È fondamentale l'utilizzo delle materozze, che localizzano in una zona aggiuntiva del pezzo, da asportare a fine solidificazione, i difetti che si concentrano nelle parti che solidificano per ultime. Le materozze vengono alimentate dal metallo fuso, costituiscono un serbatoio che alimenta a sua volta il getto attraverso la continuità fluidodinamica e ad una opportuna coibentazione che ne rallenta i tempi di raffreddamento e solidificazione. Alcuni dei difetti presenti nei lingotti, come le segregazioni o la cristallizzazione grossa, nei getti diventano più pericolosi, perché non sono previste lavorazioni per deformazione plastica che modificano la forma del solido e le dimensioni dei grani. I getti sono in genere sottoposti a piccole lavorazioni meccaniche di asportazione di truciolo e ad eventuali trattamenti termici. Nei getti possono aumentare i rischi di inclusioni esogene, dovute ad eventuali trasciamenti delle terre o dei materiali con cui sono fabbricate le forme. I difetti superficiali, ai quali deve essere aggiunta la insufficiente alimentazione e l'inglobamento di sabbie, possono essere asportati. Alcuni difetti di superficie dei lingotti sono suscettibili di riparazione, sia a freddo per asportazione, con modesti interventi di scalpellatura, o di molatura, sia a caldo, per fusione localizzata con sfiammatura o scarfatura. Interventi più impegnativi, purchè concordati, possono essere fatti sui getti a condizione che le parti modificate o, eventualmente, riempite con riporti di saldatura non abbiano funzione strutturale.

PROCESSI SPECIALI DI RIFUSIONE DELL'ACCIAIO

Le applicazioni per le tecnologie più avanzate hanno spinto a sviluppare leghe a base di ferro di caratteristiche elevate, particolarmente per il campo delle costruzioni aeronautiche, missilistiche ed aerospaziali (turbine a gas, turbogetti, cuscinetti per motori aeronautici, ingranaggi, strutture di aeromobili e per costruzioni missilistiche). Il campo dei materiali per queste applicazioni è molto ampio: va dagli acciai da costruzione a basso tenore in elementi di lega ad elevata resistenza, agli acciai per cuscinetti di rotolamento, contenenti il 2-4% di elementi di lega, sino agli acciai austenitici di elevata resistenza per gli impieghi alle temperature più elevate, contenenti sino al 40-45% di vari elementi di lega, essendo il rimanente ferro. I requisiti richiesti per applicazioni severe di questo tipo riguardano principalmente un elevato grado di omogeneità di

analisi (massimo contenimento quindi delle segregazioni chimiche), ed un'elevata purezza (sotto gli aspetti del contenuto delle inclusioni non metalliche, delle varie impurezze inquinanti e dei gas inclusi). Sono richiesti sempre severi esami non distruttivi (mediante ultrasuoni) alte caratteristiche di resistenza a fatica, elevata insensibilità agli effetti d'intaglio.

Per la produzione di acciai e leghe ferrose che rispondano a tali esigenze si è fatto dapprima ricorso alla tecnica di fusione sotto vuoto in forno a induzione, colando sempre sotto vuoto un convenzionale lingotto. Le caratteristiche offerte da un processo di questo tipo sono legate all'eliminazione di azioni ossidanti da parte dell'atmosfera sul metallo, di assorbimento di gas (in tali applicazioni interessa talora un contenuto di azoto della lega particolarmente basso ed all'ottenimento di una composizione chimica della lega particolarmente basso), ed all'ottenimento di una composizione chimica controllata entro limiti ristretti. Ma non possono venire evitate reazioni indesiderate con i refrattari del crogiuolo né si può realizzare un processo di desolfurazione. Soprattutto restano insoluti i problemi originati dai fenomeni che si svolgono durante la solidificazione del lingotto: segregazione chimica, formazione di addensamenti di inclusioni nelle zone più segregate di ultima solidificazione. Se sono prescritti elevati livelli di qualità, come nel caso del fucinato delle Tab. 7.1 e 7.2, i trattamenti termici di omogeneizzazione possono non essere sufficienti a cancellare le segregazioni, tanto degli elementi di lega, quanto di eventuali impurezze.

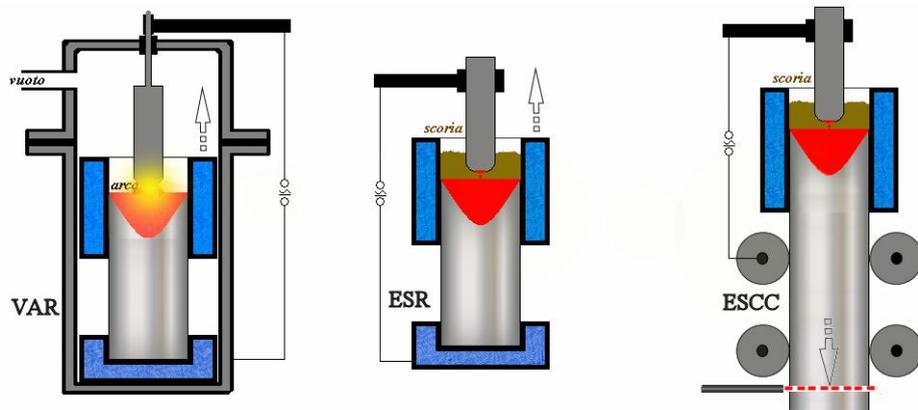


Figura 10.17 - Schema di funzionamento dei processi di rifusione del lingotto per produrre un altro lingotto (VAR, ESR) o un semilavorato in colata continua (ESCC)

I nuovi metodi di rifusione consistono nel portare allo stato liquido l'estremità di un lingotto primario, opportunamente sagomato, già di elevata qualità, e nel farlo solidificare in un lingotto secondario con caratteristiche metallurgiche e strutturali ulteriormente affinate, che presenta in misura minima disomogeneità analitiche, segregazioni ed inclusioni non metalliche. La macchina si sviluppa in verticale e consta di una fonte di calore che agisce sul lingotto primario, portandone a fusione l'estremità così da far colare il metallo che viene raccolto e raffreddato, immediatamente al di sotto, con modalità che permettano un controllo accurato dei parametri di solidificazione (fig.10.17). La fusione e la risolidificazione del metallo non vengono svolte in un recipiente refrattario, ma in contenitori metallici opportunamente raffreddati, così da evitare ogni effetto indesiderato sulla purezza della lega che il contatto con il refrattario può comportare. I nuovi procedimenti di fusione sotto vuoto di un elettrodo consumabile (processo VAR: *vacuum arc remelting/refining*), di fusione sotto vuoto con un forno ad induzione (processo VIM: *vacuum induction melting*), di fusione di un elettrodo consumabile sotto scoria protettiva (processo ESR: *electro-slag remelting/refining*), hanno costituito un passo avanti nella produzione di acciai di altissima qualità e di superleghe, sia a base di ferro, sia non ferrose. Vi è infine il procedimento di fusione e trattamento sottovuoto, con riscaldamento per bombardamento elettronico, detto EBR (*electron-beam remelting/refining*). Fasci elettronici, provenienti da emissione termoionica, sono opportunamente focalizzati ed accelerati e forniscono l'energia per la fusione di un elettrodo della lega da produrre; questo viene fatto avanzare in una disposizione catodica anulare sotto vuoto, essendo così assoggettato al bombardamento elettronico. La fusione, svolta sotto vuoto spinto e con elevata superficie di metallo esposta, determina una superaffinazione,

con eliminazione pressoché completa di inclusioni non metalliche, di gas e delle impurezze metalliche indesiderate presenti, che vengono allontanate dal metallo liquido per evaporazione. La sigla con cui sono conosciuti questi trattamenti ha una doppia lettura perché la lettera R sta per *remelting* o *refining* a seconda se vengono evidenziati i vantaggi relativi alla rifusione e solidificazione controllata o quelli dell'ulteriore affinazione della composizione chimica. Il costo di questi trattamenti speciali di rifusione è giustificato solo dalla migliore qualità del prodotto finale.

Processo VAR - Consiste nel rifondere sotto vuoto un elettrodo prefabbricato, costituito della lega da produrre, mediante un arco elettrico a corrente continua. Il metallo liquido va a formare direttamente il lingotto, entro una lingottiera a pareti di rame raffreddate ad acqua. La flangia superiore del crogiuolo-lingottiera va a costituire chiusura della camera a vuoto. In tal modo il lingotto, che generalmente è di sezione circolare, cresce lentamente verso l'alto, via via che la fusione dell'elettrodo procede. Si realizza una solidificazione del metallo con velocità molto bassa, controllabile ed uniforme, che progredisce a spese di una pozza di liquido di dimensioni contenute, mantenuta nella parte superiore del lingotto dall'elettrodo che l'alimenta con continuità. Tale procedimento determina una struttura del lingotto solidificato regolare ed uniforme, praticamente esente da disuniformità analitiche ed inclusioni, dovute a segregazione di solidificazione. Operando a pressioni basse si ottiene anche un controllo efficace sul tenore dei gas nel prodotto finale.

Il processo VAR è comunemente usato nella metallurgia di metalli particolarmente reattivi, come Ti e Zr. Non vengono utilizzati in siderurgia i forni nei quali la fusione avviene mediante plasma PAR (*plasma arc remelting*), o fascio elettronico EBR (*electron beam remelting*).

Processo ESR - Anche questo procedimento prevede la rifusione per effetto Joule di un elettrodo consumabile, il cui materiale va direttamente a formare il lingotto secondario entro una lingottiera-crogiuolo raffreddata ad acqua (analogo quindi al procedimento VAR già descritto). Nel caso del processo ESR la fusione non è condotta sotto vuoto: l'elettrodo viene fatto fondere immerso in una scoria sintetica elettro-conduttrice; questa costituisce protezione per il sottostante metallo liquido ed esercita una energica azione affinante sulle goccioline di metallo liquido che l'attraversano. I movimenti relativi di elettrodo/cristallizzatore/lingotto devono prevedere la presenza di un'altezza dello strato di scoria elettroconduttrice in grado di fornire la resistenza elettrica idonea alla produzione di calore. Per la fusione si impiega corrente alternata ad alta densità e bassa tensione, che attraversando la scoria conduttrice genera in seno ad essa, per resistenza, il calore necessario alla fusione dell'elettrodo immerso. Il circuito si chiude, attraverso il bagno metallico, tra la placca inferiore e l'elettrodo consumabile. Questo procedimento, a differenza di quello VAR, prevede un'azione affinante, svolta mediante l'intervento di una fase non metallica; le modalità di solidificazione del lingotto sono abbastanza simili fra i due procedimenti. Il processo ESR è d'altro canto meno efficace di quello VAR per ottenere un acciaio a basso contenuto d'idrogeno.

Sostituendo la placca inferiore con delle guide conduttrici mobili che permettono di asportare tanto acciaio solidificato quanto se ne rifonde, ed inserendo un sistema di taglio del prodotto più in basso mediante una fiamma o con la lancia ad ossigeno, la rifusione sotto scoria elettroconduttrice può essere fatta funzionare senza soluzione di continuità ESCC (*Electro-slag continuous cooling*).

Anche dal punto di vista della solidificazione i processi di rifusione rivestono una grande importanza perché è possibile controllare con precisione le modalità di raffreddamento ed alimentare in continuo con metallo fuso la zona che solidifica, così da eliminare i problemi della cavità di ritiro, della segregazione, delle inclusioni e delle soffiature.

In fig. 10.18 è schematizzato il profilo del bagno metallico in un processo ESR, con diversi regimi termici di funzionamento, dati dalla combinazione della potenza di fusione/ modalità di asportazione del calore/ velocità di salita del cristallizzatore. Il profilo di sinistra è caratterizzato da un modesto bacino di metallo fuso, ottenibile con raffreddamenti energici ed elevati gradienti

termici: la cristallizzazione sarà colonnare orientata sempre perpendicolarmente al profilo del confine solido/liquido, che, in questo caso, tende a disporsi trasversale alla direzione di crescita del pezzo. Il profilo di destra presuppone gradienti termici meno severi con un bacino più ampio e cristallizzazione più grossa del caso precedente. E' schematizzato, per entrambe le situazioni, l'andamento dello sviluppo della crescita colonnare. La cavità di ritiro si localizza alla sommità del pezzo ed è ben gestibile attraverso le condizioni di funzionamento dell'ultima parte del processo.

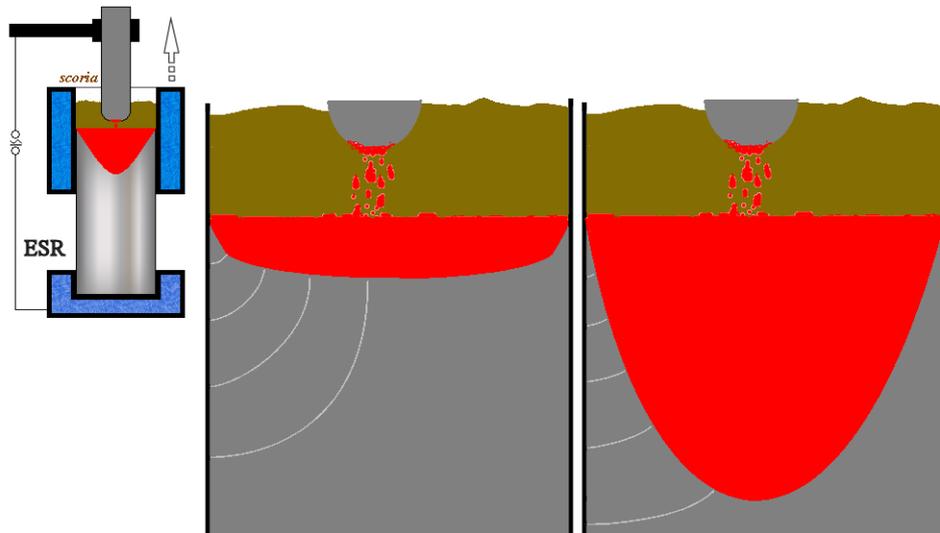


Figura 10.18 – Profili di solidificazione in ESR con schema di andamento dello sviluppo colonnare in varie condizioni di raffreddamento.

Gli impianti ESR possono essere fatti funzionare in atmosfera controllata, per migliorare ulteriormente la qualità del prodotto finale. Operando a pressione ridotta, si ottengono i vantaggi del VAR. Nel processo PESR *pressure electro-slag remelting* invece, si può operare con una sovrappressione di gas, ad esempio azoto, nella zona fusa per favorire l'alligazione con questo elemento gammageno, come suggerito dalla legge di Sievert.

I processi di rifusione debbono essere adattati per fabbricare lingotti di elevata qualità, ma di profilo non snello, perché destinati alla fucinatura di manufatti di ridotto sviluppo longitudinale (fig.10.19). Rotori di turbina sono stati rifusi con sistemi ESR progettati ad hoc, con un solo bagno, ma alimentati da più elettrodi consumabili che lavorano in parallelo. Si può anche ricorrere alla colata in lingottiera in sorgente, applicando sulla testa del lingotto una volta munita di elettrodo consumabile, tipo ESR, che controlla i parametri di raffreddamento e solidificazione, riducendo i danni della parte alta del lingotto, nella quale si sarebbe localizzata la cavità di ritiro.

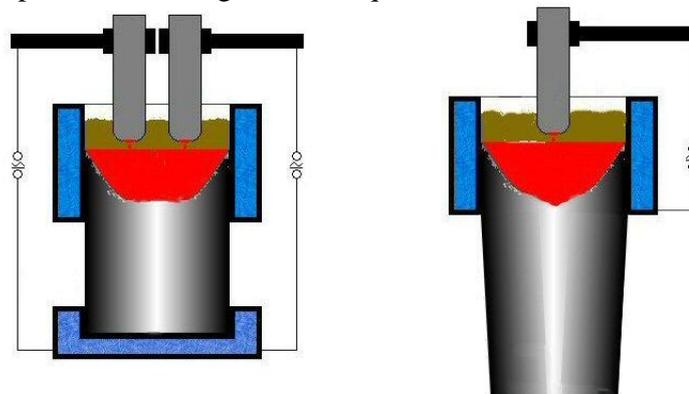


Figura 10.19 – Sistemi ESR per la fabbricazione di grezzi per fucinatura. A sinistra: elettrodi multipli. A destra: rifusione della testa di lingotto a conicità inversa.

Capitolo 11 LA COLATA CONTINUA

Le prime applicazioni all'acciaio del principio della colata continua risalgono agli anni 1950-1955, benché, l'idea di colare in continuo i metalli liquidi e le leghe sia molto antica. Una svolta decisiva nell'evoluzione dei concetti per realizzare il principio della colata continua si ebbe con l'idea, brevettata da S.Junghans nel 1933, di impiegare una lingottiera dotata di un movimento oscillatorio verticale non armonico in grado di evitare l'incollamento (*sticking*) della pelle solidificata alle pareti della lingottiera. Nel primo decennio di vita, sino al 1962 circa, il procedimento ha subito una lenta evoluzione dalle dimensioni degli impianti pilota sino ad una piena dimensione industriale, limitatamente ad impianti di modeste dimensioni e potenzialità. Dopo il 1963 l'esperienza accumulata ha consentito una svolta verso impianti di maggiori dimensioni e potenzialità, per grandi siviere e per la produzione di bramme di elevate sezione trasversale (figg. 11.1 e 11.2).

Oggi la colata continua ha completamente sostituito, sul piano sia tecnico che economico, il colaggio tradizionale dei lingotti di piccole dimensioni destinati alla laminazione diretta nei laminatoi finitori, sia nel campo dei lingotti di grandi dimensioni destinati ai treni sbozzatori per la laminazione ai semiprodotto intermedi siderurgici (billette e blumi per la fabbricazione dei prodotti lunghi, profilati e travi; bramme per la fabbricazione delle lamiere e dei lamierini sottili in rotoli). I vantaggi della colata continua sul colaggio dei lingotti si possono così sintetizzare :

1. Maggior resa in ferro, tipicamente da 85-87% a 95-98%;
2. Semplificazione impiantistica e minori oneri finanziari di investimenti;
3. Maggiori produttività ed uniformità qualitativa dell'acciaio.

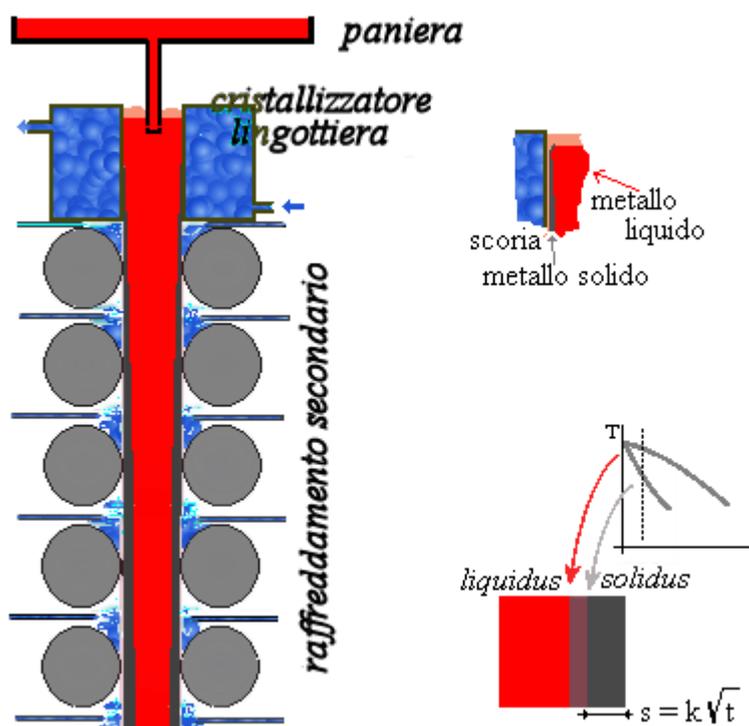


Figura 11.1 – Schema di un impianto di colata continua a sviluppo verticale

Uno dei principali vantaggi offerti dal procedimento della colata continua è quello di consentire di ottenere barre di sezione limitata e di forma appropriata per la diretta utilizzazione da parte dei treni di laminazione finitori, senza dover procedere alle operazioni preliminari di sbozzatura per laminazione, cui dovevano essere sottoposti i lingotti, particolarmente quelli di dimensioni maggiori. Con la tecnica della colata continua si ottengono direttamente all'atto della colata e solidificazione dell'acciaio, semiprodotto a sezione quadra o semiquadra (le billette e i blumi), destinati alla produzione di laminati, quali.: profilati, barre, tondi. Le billette ed i blumi

possono avere, ad esempio, sezioni di 100x100 mm, 150x150 mm, 180x220 mm, e così via. Oppure si possono colare semiprodotto piatti (bramme), destinati alla produzione di lamiere: ad esempio, di sezione 1000x150 mm, 2200x250 mm, che vengono tagliati a lunghezze da 6 a 10m.

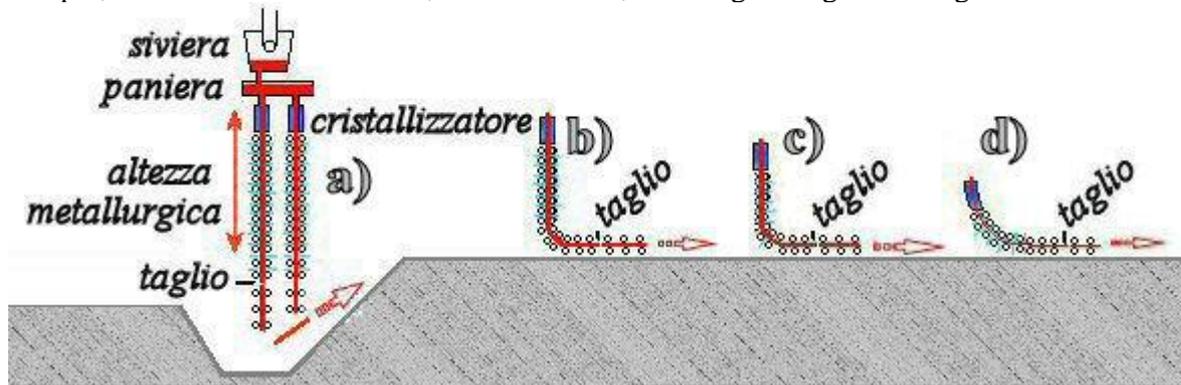


Figura 11.2 – Evoluzione dell'ingombro verticale degli impianti di colata continua riferito al piano di campagna: a) c.c. verticale; b) con curvatura a cuore solido; c) con curvatura a cuore liquido; d) con lingottiera curva.

Macchine di colata continua - Un impianto di colata continua è costituito dalle seguenti parti principali:

1. Un recipiente equalizzatore e ripartitore intermedio (paniera, *tundish*), rivestito in refrattario, destinato a ricevere il getto di acciaio, che cade dalla sovrastante siviera. Ha il compito principale di mantenere un battente ferrostatico costante e quindi un deflusso regolare e controllabile dell'acciaio liquido alla sottostante lingottiera attraverso gli scaricatori sommersi (SEN, *submerged entry nozzle*) che proteggono la superficie del flusso di acciaio liquido e ne controllano la turbolenza. Nel caso di macchine a più linee (*strand*) disposte in parallelo ha anche il compito di ripartire l'acciaio fra le diverse linee. Per un miglior controllo sull'efficienza degli scaricatori, che sono disturbati dalla presenza di inclusioni non metalliche allo stato solido, si possono inserire dei filtri che trattengono meccanicamente le inclusioni di maggiori dimensioni. La capacità della panierina varia da una decina a 80-90 t di acciaio. L'acciaio in panierina è ricoperto da uno strato sottile di scoria fusa che ha gli obiettivi principali di evitare reazioni con l'atmosfera, di inglobare inclusioni e di ridurre il raffreddamento.

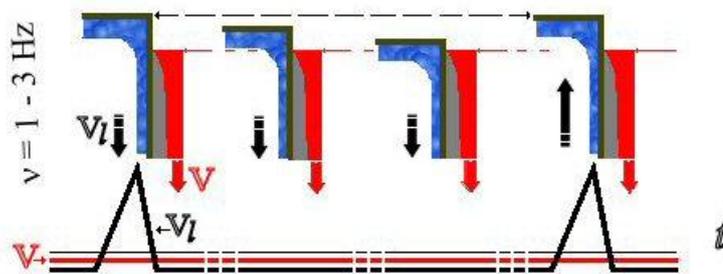


Figura 11.3 – Cinematica della oscillazione della lingottiera di colata continua con livello di acciaio costante

2. Zona di **raffreddamento primario**, costituito da una lingottiera in lega di rame, raffreddata con circolazione forzata di acqua (detta anche cristallizzatore, *mould*). La lingottiera, di altezza h_l , è priva di fondo ed è dotata di un limitato movimento oscillatorio verticale. Essa deve assicurare la veloce solidificazione dell'acciaio, nel breve tempo t_c che essa impiega ad attraversarlo, dimodochè la barra abbia formato un guscio esterno prima di abbandonarla. Con il suo moto oscillatorio, (fig. 11.3) la lingottiera accompagna il metallo nella sua discesa verso il basso; in seguito risale verso l'alto al punto morto superiore, con velocità generalmente maggiore di quella di discesa, scorrendo quindi rispetto alla barra, che prosegue il suo moto uniforme verso il basso (fase di estrazione della barra dalla lingottiera). Le frequenze adottate sono di 1-5 Hz e le

ampiezze di oscillazione di 5 – 10 mm. Il raffreddamento primario presenta notevoli problemi ingegneristici per la necessità di garantire elevati scambi termici e per le sollecitazioni meccaniche molto elevate su un materiale che si è appena solidificato.

3. Una successiva zona di **raffreddamento secondario** della barra, generalmente realizzata mediante spruzzi di acqua in pressione. La barra è inizialmente costituita da una pelle solida che contiene il metallo ancora fuso che progressivamente completa la solidificazione. Nella sua discesa attraverso questa zona il metallo deve essere opportunamente sostenuto e guidato, per lo più da un sistema di rulli di appoggio. Il raffreddamento del metallo avviene quindi per opera dello spray acqua + aria, ma anche per irraggiamento, convezione e per contatto con i rulli. Portata e pressione dell'acqua di raffreddamento influenzano fortemente le condizioni di scambio termico.

4. Un assieme di cilindri motorizzati, destinati a contenere, afferrare e trascinare la barra, determinandone il movimento e l'avanzamento lungo la linea.

5. Dispositivi per il taglio a lunghezza delle barre e per la evacuazione dei pezzi. Eventuali piani di raffreddamento, ove le barre soggiornano per un raffreddamento finale. Nel caso delle macchine a linee curve sono previste anche macchine raddrizzatrici a rulli, all'uscita di ogni linea e prima del taglio.

Per iniziare le operazioni di colata si fa uso di una "falsa barra" o "barra oziosa". Questa è articolata e si distende lungo la linea sino ai cilindri estrattori. La sua estremità superiore, introdotta all'interno della lingottiera dal basso, ne costituisce una chiusura mobile sul fondo, contro la quale si viene a saldare il primo acciaio liquido colato. Il moto impresso alla falsa barra lungo la linea determina il trascinamento della barra colata e consente di dare inizio alle operazioni in condizioni di transitorio.

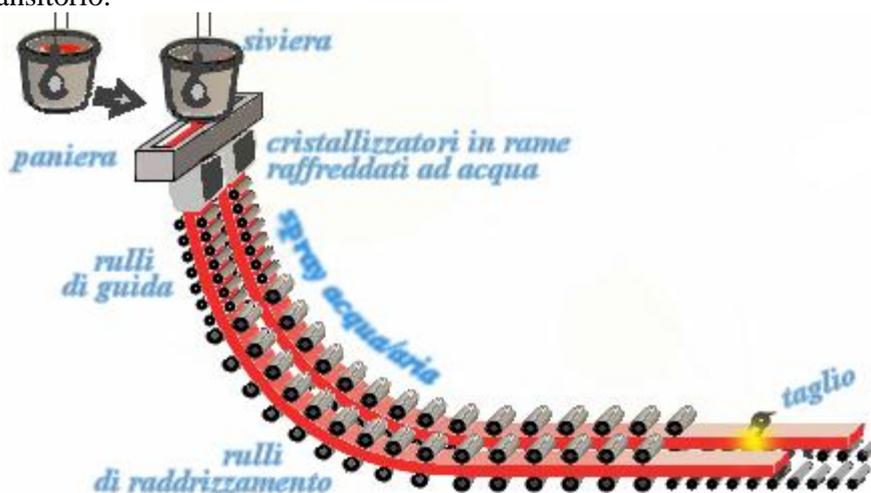


Figura 11.4 – Modalità di alimentazione, raffreddamento, estrazione e taglio di bramma colata in continuo su due linee

Le macchine di colata continua (fig. 11.4) possono essere a 1, o più linee in parallelo (ve ne sono in pratica fino ad un massimo di 8 linee) alimentate da una stessa paniera. La scelta del numero di linee dipende principalmente dalle dimensioni della siviera ossia dalla quantità di acciaio che va colato entro un determinato tempo (il tempo massimo consentito per le operazioni di colata e per lo svuotamento delle siviere più grosse di 200-300 t è di circa 1 ora e 30 min.); dalla velocità di avanzamento della barra, che è una caratteristica della macchina e che dipende anch'essa dalla sezione che si cola. La macchina di colata continua è quindi concepita per un flusso delle operazioni ed un movimento della barra continuo dall'alto verso il basso. Le prime macchine erano tutte a sviluppo continuo e verticale (fig. 11.2); ciò determinava alcuni problemi, principalmente in relazione ad elevati costi di impianto, per il notevole sviluppo in altezza di macchine di grandi dimensioni, poi sono state concepite e costruite macchine di altezza molto ridotta, a linee curve.

Nelle macchine di tipo curvo, la barra, alla sua uscita dalla lingottiera quando al suo interno l'acciaio è ancora liquido, viene subito curvata dai cilindri di guida in direzione orizzontale (curvatura a cuore liquido); cosicché l'uscita della barra dalla linea avviene orizzontalmente a piano di campagna. In altri tipi di macchine, infine, per lo più per la colata di billette di limitata sezione, la barra viene fatta solidificare completamente lungo il percorso verticale prima di effettuare una piegatura a 90° in orizzontale e quindi le operazioni finali di raddrizzatura, taglio e uscita verso i piani di raffreddamento. L'evoluzione più recente porta a far iniziare la solidificazione dell'acciaio in una lingottiera curva, così da limitare le piegature alla sola raddrizzatura.

La macchina di colata continua effettua il colaggio dell'acciaio con continuità e senza interruzioni, sino allo svuotamento completo di una siviera. Il suo funzionamento può essere concepito come destinato ad assolvere un ciclo di operazioni intermittente e ripetitivo, come segue: completata la colata, la macchina viene allestita per quella successiva, ripetendo il suo ciclo di utilizzazione dopo una interruzione di durata variabile. Allo scopo di ottenere uno svolgimento del colaggio sempre più continuo e senza intermittenza, viene normalmente adottato il cosiddetto continuo-continuo. Si tratta di non interrompere le operazioni di colaggio ed il funzionamento della macchina dopo il completo svuotamento della siviera di acciaio, sostituendola completamente con una seconda siviera piena. Ciò può essere realizzato in vari modi, purché il cambio avvenga abbastanza rapidamente, in modo che l'acciaio contenuta nella paniera di alimentazione delle linee di colata non scenda eccessivamente di livello. Ricorrendo a tale accorgimento è possibile assicurare il funzionamento della macchina senza alcuna interruzione per sequenze di alcune colate, sino a giungere, nel caso di macchine particolarmente studiate e attrezzate, a sequenze di un numero di colate rilevante, condizionate solo dalla resistenza della paniera e degli scaricatori ai fenomeni di usura e di danneggiamento da parte della scoria eventualmente presente. In fig. 11.5, a destra, è riportato l'andamento della temperatura del bagno metallico contenuto nella paniera. Per ovviare agli inconvenienti di un eccessivo abbassamento della temperatura si sono sviluppati sistemi di riscaldamento del bagno di tipo fisico, con l'uso di torce al plasma.

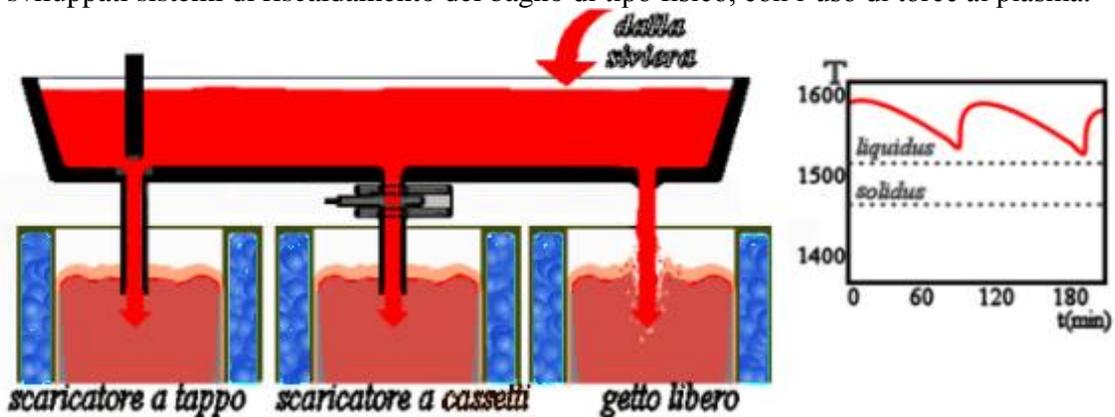


Figura 11.5 – Tre schemi di trasferimento del metallo dalla paniera alla lingottiera. A destra: andamento delle temperature dell'acciaio in paniera al cambio di siviera

È possibile inserire in paniera dei modificatori di flusso (FM, *flow modifier*) che creano dei percorsi tortuosi all'acciaio, prima di imboccare negli scaricatori, allo scopo di operare un'ulteriore pulizia dalle inclusioni non metalliche. Immergendo dei settori in materiale refrattario a poca profondità dal pelo libero del metallo, è possibile intercettare le inclusioni che hanno avuto tempo di decantare. È possibile anche colare in continuo-continuo acciai di diversa composizione chimica, tenendo conto di dover rottamare una parte del prodotto finale caratterizzato dalla transizione da una prima composizione alla seconda.

Nella produzione di acciai di elevata qualità si può provvedere alla copertura sia della paniera che degli scaricatori (fig. 11.5) ed alla inertizzazione dell'atmosfera con argon, così da evitare il rischio di formazione di ossidi. La presenza di inclusioni (endogene ed esogene) in siviera ed in paniera può portare ad incrostazioni (*clogging*) negli scaricatori sommersi, come mostrato in fig. 11.18, con effetto di intasamento della alimentazione di acciaio in lingottiera; negli acciai calmati all'alluminio è anche possibile la formazione di allumina, per reazione

dell'alluminio in soluzione con eventuali fonti di ossigeno. Per evitare che gli scaricatori sommersi costituiscano un punto debole del sistema di colaggio, vengono impiegati refrattari di elevata qualità, a base di ossido di zirconio (zirconia).

Processo di solidificazione e velocità di colata - La barra colata in continuo deve sviluppare durante la sua breve permanenza nella lingottiera (che è generalmente inferiore ad un minuto) uno spessore di pelle solida esterna, sufficiente a sopportare le sollecitazioni cui successivamente è esposta. Tali sollecitazioni sono dovute alla pressione ferrostatica, esercitata dal metallo che all'interno è ancora liquido, ed alle azioni meccaniche connesse all'avanzamento della barra (ad esempio per attriti a seguito di incipienti incollamenti fra le superfici della barra e quelle della lingottiera). Lo spessore della pelle solida necessario all'uscita della lingottiera dipende dalla forma e grandezza della sezione trasversale della barra; per piccole sezioni quadre di billette è sufficiente una pelle abbastanza sottile, mentre per le sezioni di grandi dimensioni (quelli delle bramme o di grossi blumi) è necessaria una pelle notevolmente più spessa e resistente. Principalmente in ragione di tali esigenze la velocità di colata varia secondo la sezione. Per velocità di colata (v_c) si intende la velocità di avanzamento della barra lungo la linea (da 0,8-2,0 metri al minuto per le bramme, fino a 2-5 m/min per le billette) negli impianti tradizionali. La lunghezza h_1 della lingottiera è per lo più inferiore al metro; assieme alla velocità di colata condiziona il tempo di permanenza dell'acciaio in lingottiera.

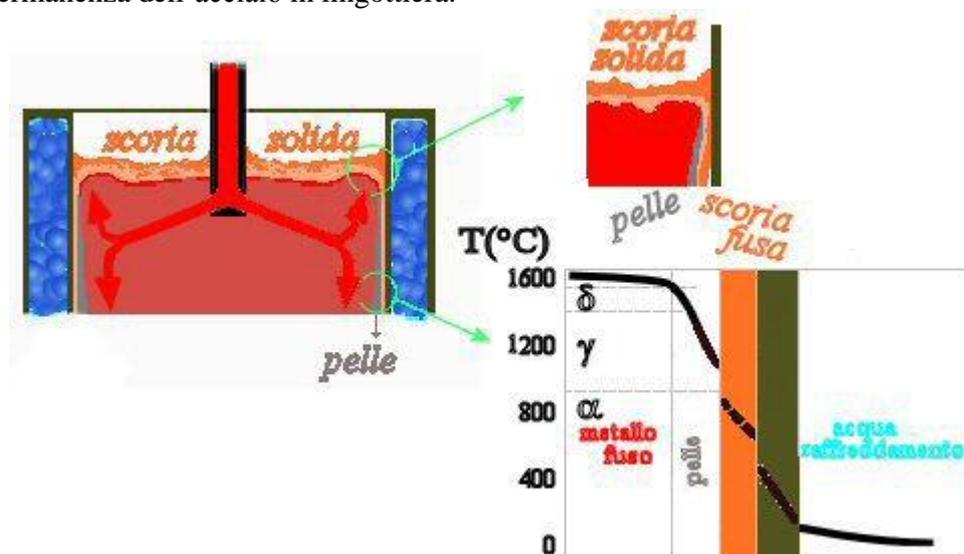


Figura 11.6 – Schema del flusso di alimentazione in lingottiera con scaricatore sommerso, formazione della pelle e distribuzione delle temperature ad una quota ben precisa

L'alimentazione della lingottiera viene effettuata per mezzo degli scaricatori cilindrici di refrattario che proteggono il metallo da ogni interazione con l'atmosfera circostante e lo immettono ad una profondità di 100 – 250 mm al di sotto dello strato di scoria in modo da evitare intrappolamenti e trascinatori di scorie e di gas nel metallo in fase di solidificazione (fig.11.6). Gli scaricatori devono essere dimensionati in modo da garantire il flusso di acciaio (Q^*), che per una bramma può arrivare a 4-8 t/min, ed avranno un diametro interno di 60-80 mm con uscite laterali che dirigono il flusso verso il basso in modo da non disturbare né l'interfaccia metallo/scoria né la formazione della prima pelle con un impatto di metallo ad alta temperatura. Per la colata continua di billette si hanno portate minori e alimentazioni a getto libero, eventualmente con protezione locale di gas inerte, per la difficoltà di utilizzare scaricatori di diametro molto piccolo, proporzionati alle dimensioni trasversali della lingottiera.

Durante il transito dell'acciaio, nella lingottiera si stabiliscono condizioni di regime stazionario, che determinano i processi di trasmissione del calore ed i gradienti di temperatura. La lingottiera è costruita in leghe a base rame, in grado di offrire un'elevata conduttività termica, una buona resistenza all'usura (aumentata da un eventuale strato duro di interfaccia), senza subi-

re cricature o trasformazioni nel tempo (ricristallizzazione, ingrossamento dei grani...). La conduttività termica del rame puro a temperatura ambiente è dell'ordine di $390 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, e diminuisce con la presenza di altri elementi in lega, che vengono aggiunti per aumentarne le prestazioni meccaniche alle temperature di servizio. La circolazione dell'acqua di raffreddamento, mantiene la superficie della lingottiera ad una temperatura di poco variabile, generalmente compresa tra 100 e 250 °C. La rapida sottrazione di calore da parte delle pareti della lingottiera (spessore da 40 a 60 mm per le bramme fino a 12-20 mm per le billette) trova il suo limite nelle condizioni del contatto fra le superfici della barra e quelle della lingottiera, che avviene per il tramite dello strato di scoria in parte solida ed in parte liquida, che ha una conducibilità termica inferiore a quella dell'acciaio stesso. Il flusso termico non è omogeneamente ripartito sulla superficie del cristallizzatore, ma ha un massimo nelle parti alte e diminuisce al diminuire della quota, come schematizzato in fig. 11.7.

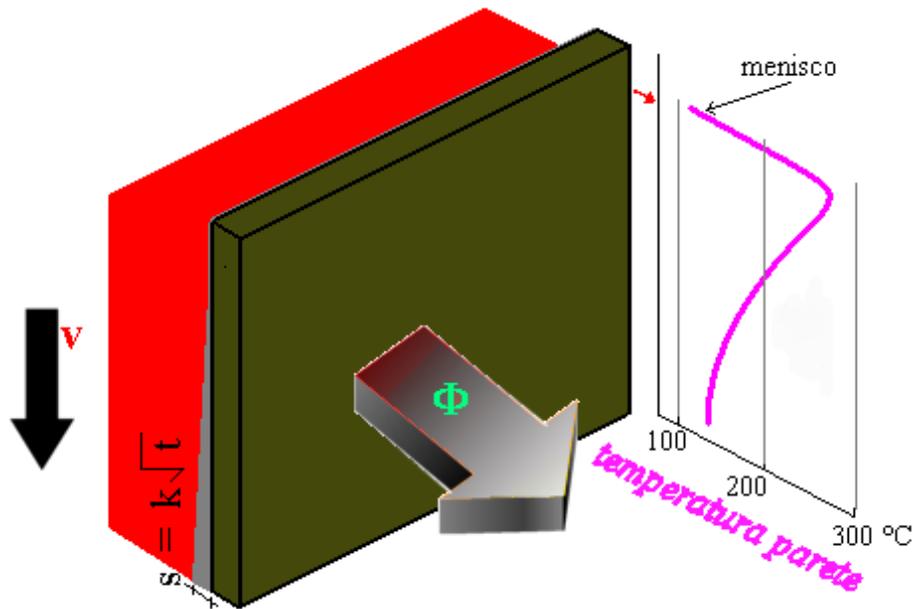


Figura 11.7 – Flussi termici, formazione della prima pelle e distribuzione della temperatura alla parete della lingottiera in colata continua

Il metallo fuso è coperto da polveri (in fig.11.6 indicate come scoria) facilmente fusibili che lo proteggono da fenomeni di ossidazione da parte dell'ambiente, inglobano le inclusioni eventualmente affioranti e, soprattutto, formano uno strato liquido sottile (0,1-1 mm) che s'interpone tra pelle e lingottiera e risolidifica man mano che si sposta verso il basso, garantendo un'azione lubrificante. Il meato che si stabilisce tra la parete della lingottiera e la superficie del metallo ha caratteristiche di estrema complessità perchè è costituito da uno strato di scoria solida nella parte a contatto con la lingottiera e da uno strato liquido, nella parte a contatto con il metallo in corso di solidificazione. La transizione tra i due strati rende ancora più complesso il quadro locale e, quindi, le condizioni tribologiche, schematizzabili con una componente di attrito solido/solido ed una componente fluida che scorre in condizioni geometriche continuamente variabili. Le polveri di copertura devono, quindi, essere alimentate con continuità per compensare le perdite per lubrificazione. Successivamente al formarsi della prima pelle metallica solida, a causa del ritiro che il metallo subisce, si può verificare il distacco della superficie della barra dalle pareti della lingottiera. Il formarsi di un'intercapedine di scoria e, dopo, di aria, riduce il flusso termico, rallentando il processo di solidificazione: per questo le lingottiere non hanno pareti perfettamente parallele ma leggermente convergenti verso il basso. Le polveri di copertura non devono creare dei grumi solidi in corrispondenza delle pareti fredde, fonti di disturbo nella formazione della prima pelle. Le condizioni di scambio termico sono difficili da modellizzare, per le diverse situazioni che si possono verificare localmente tra pelle solidificata e parete della lin-

gottiera. Definendo con h ($W K^{-1} m^{-2}$) il coefficiente di scambio termico, si possono verificare le due situazioni limite:

- contatto perfetto metallo/metallo, con trasmissione del calore per conduzione. Lo scambio termico risente favorevolmente della eventuale pressione di contatto P , che riduce gli effetti delle rugosità delle due superfici.
- Presenza di un'intercapedine di scoria solida, liquida e/o di aria, che modificano le condizioni di scambio termico per la presenza di meccanismi di conduzione attraverso gli strati interposti e di irraggiamento attraverso l'aria.

In fig.11.8 sono riportati gli andamenti di h in funzione dello spessore (t) di intercapedine di aria e della pressione di contatto P .

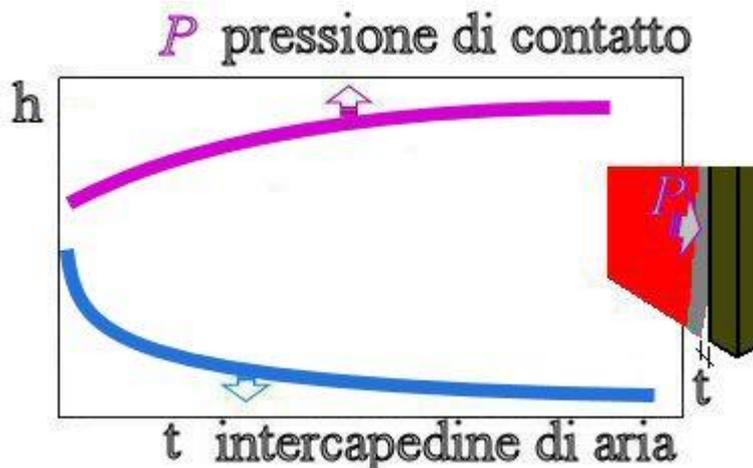


Figura 11.8 – Influenza della presenza di un'intercapedine e della pressione di contatto P sulla trasmissione di calore in colata continua.

Il fronte di solidificazione, è influenzato dalla velocità di colata e dalla sezione che si cola. La relazione fondamentale che lega lo spessore di metallo solidificato al tempo è come nel caso dei lingotti:

$$s = k \sqrt{t}$$

La velocità di solidificazione, ossia l'aumento della pelle solidificata nell'unità di tempo, si ottiene derivando rispetto al tempo la precedente espressione; vale quindi la relazione:

$$ds/dt = k / 2 \sqrt{t} = k^*/s$$

Mentre lo spessore solidificato cresce proporzionalmente alla radice quadrata del tempo, la velocità di solidificazione decresce inversamente ad essa, ovvero inversamente alle dimensioni dello spessore già solidificato. Esprimendo le lunghezze in millimetri ed i tempi in minuti, il coefficiente di solidificazione k viene espresso in $\frac{mm}{min^{1/2}}$. Il suo valore è influenzato da numerose

variabili. Per la solidificazione nella lingottiera in rame raffreddata ad acqua (nelle condizioni della colata continua), si può assumere: $k = 26-29$. I valori più alti sono per billette e blumi che hanno un'importante componente di asportazione del calore da parte delle pareti laterali. Il valore di k , nel caso della colata dell'acciaio in una lingottiera di ghisa a pareti spesse, ossia nel caso della colata tradizionale del lingotto, assume un valore di circa 20; la velocità di solidificazione iniziale del lingotto è approssimativamente del 40% inferiore a quella che si realizza nella colata continua, con la lingottiera in rame a raffreddamento forzato con acqua.

Un aspetto critico nella formazione della prima pelle dipende anche dal modesto livello di caratteristiche meccaniche resistenziali alle elevate temperature a cui si forma e permane. Solo in prima approssimazione si possono trascurare i comportamenti viscosi. In fig. 11.9 sono riportate le curve caratteristiche di tensione unitaria di rottura (σ_r) e di snervamento (σ_s) per un generico acciaio. All'aumentare della temperatura la differenza tra i due valori si riduce fino a scomparire e l'acciaio può essere considerato dapprima un solido a comportamento elastico-

perfettamente plastico, fino a che la duttilità si annulla, il comportamento plastico scompare e l'acciaio non è più in grado di tollerare deformazioni plastiche, ma insorgono fenomeni di cricatura che lasciano tracce sul prodotto solidificato. La situazione è complicata dall'intervento delle trasformazioni peritettiche, viste nelle figg. 10.6 e 10.13. Le migliori condizioni di scambio termico, che si ottengono per contatto diretto metallo/metallo in presenza di un'elevata pressione di contatto, sono quelle che rendono più difficile l'integrità della pelle appena formata perché le forze di attrito, alternativamente di trazione e di compressione (fig.11.9), possono facilmente superare la resistenza dell'acciaio, che è maggiore per l'austenite rispetto alla ferrite. E' ben nota l'influenza deleteria che hanno le oscillazioni del livello del metallo in lingottiera, sullo stato difettivo delle superfici. Analoghe considerazioni stanno alla base della frantumazione delle dendriti appena formate da parte di eventuali agitazioni elettromagnetiche.

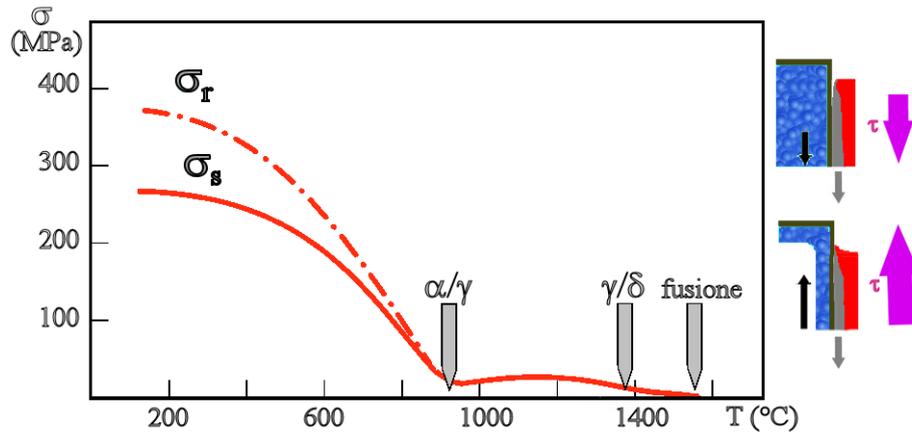


Figura 11.9 – Caratteristiche meccaniche di un acciaio ad alta temperatura e andamento delle tensioni tangenziali che agiscono sulla pelle nel cristallizzatore.

Dall'insieme di queste considerazioni si ricava il quadro dei fattori che limitano la velocità di colata, che è il parametro che condiziona la produttività della linea. Il tempo di permanenza in lingottiera (t_c) deve essere tale da assicurare la formazione di uno spessore di pelle (s_c) sufficiente a garantire l'autosostentamento della barra nel successivo tratto del raffreddamento secondario a spruzzi d'acqua. La trasmissione del calore in lingottiera è fortemente influenzata anche dallo strato di scoria lubrificante: all'aumentare della velocità di colata, a parità di sezione del semilavorato, aumentano i flussi termici da smaltire, come pure le sollecitazioni meccaniche. Se l'asportazione di calore non è sufficiente, diminuisce lo spessore della pelle che si forma ed aumentano le sollecitazioni meccaniche, con rischio inaccettabile di strappi e rotture.

Raffreddamento secondario - La zona di raffreddamento secondario riceve la barra con uno spessore di pelle solidificata dell'ordine di 10-30 mm ed ancora liquida al centro. La solidificazione viene completata nel tempo che la barra impiega a percorrerla; in effetti è questa la zona in cui avviene la solidificazione della maggior parte della sezione. In fig. 11.10 sono riportate le diverse zone di solidificazione, con le strutture ed i difetti caratteristici. Per garantire che la barra mantenga la sua forma ed evitare possibili rotture della sottile e debole pelle formatasi in lingottiera, è necessario che essa sia sostenuta, contenuta e guidata mediante rulli di appoggio. Ciò è particolarmente importante nel caso di sezioni piane e larghe (bramme), per le quali è notevole l'effetto della pressione ferrostatica interna, che si manifesta con tendenza al rigonfiamento (*bulging*) della sezione nella sua zona centrale.

Nella zona del raffreddamento secondario la sottrazione del calore avviene per irraggiamento, per contatto con i rulli di sostegno e mediante spruzzi d'acqua nebulizzata. Il raffreddamento deve essere il più regolare ed uniforme possibile lungo tutto il perimetro della barra, né si debbono determinare brusche variazioni nell'intensità del raffreddamento nel senso longitudinale della linea. E' importante il controllo del volume e della distribuzione dell'acqua, per una buona uniformità dei gradienti termici.

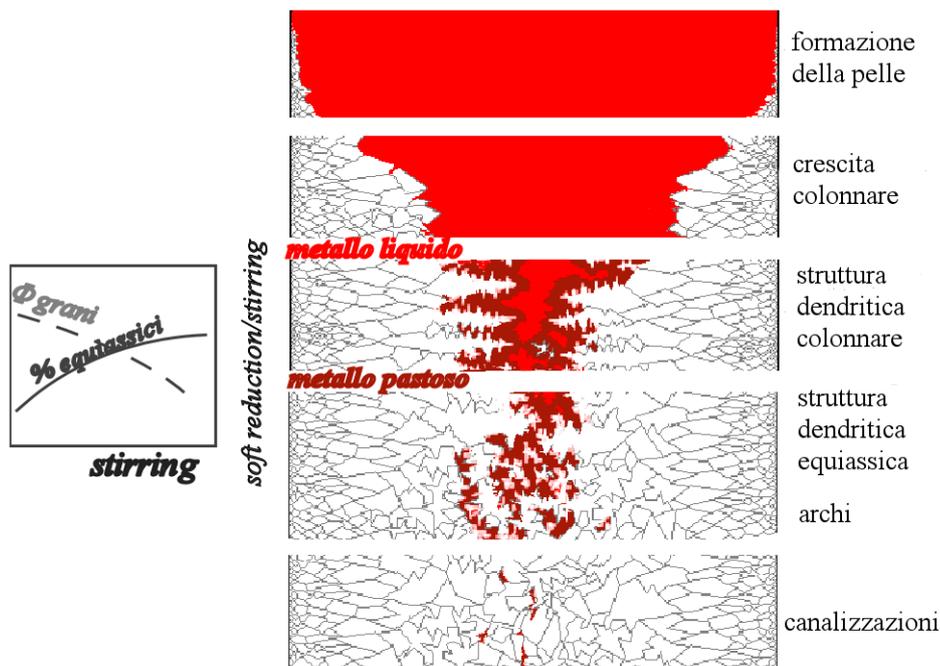


Figura 11.10 – Schema dei fenomeni di solidificazione in sezioni longitudinali poste a quote diverse

Le strutture finali di solidificazione variano lungo la sezione perpendicolare del semilavorato in corrispondenza ai diversi tempi ed alle diverse modalità con cui si è realizzata la sottrazione di calore. La prima pelle (*chill zone*) che si forma nel cristallizzatore è costituita da grani fini, equiassici, ricchi dell'elemento alto-fondente che, nel caso di un acciaio al carbonio, è il ferro. Man mano che la solidificazione procede si formano delle strutture colonnari che testimoniano le direzioni di asportazione del calore. In una fase successiva si formano strutture dendritiche equiorientate che caratterizzano la parte centrale del semilavorato, zona che solidifica per ultima. Al posto della cavità di ritiro si può produrre una canalizzazione assiale con piccole cavità nate come difetti di riempimento nonostante l'elevata pressione ferrostatica del metallo liquido sovrastante.

Nelle condizioni di regime stazionario in cui avviene la solidificazione dell'acciaio, l'interfaccia solido-liquido lungo una sezione longitudinale della barra assume la caratteristica forma a V. La lunghezza (o altezza) metallurgica, che è caratteristica di una determinata macchina, viene definita come la distanza fra il livello del metallo liquido nella lingottiera e la zona di fine solidificazione. Un criterio di progettazione generalmente seguito è quello per cui anche la massima sezione per la quale la macchina è stata progettata, abbia modo di solidificare prima dei primi rulli estrattori. Questo criterio è basato sul concetto di evitare di esercitare sulla barra le azioni di compressione dei rulli, quando essa sia ancor liquida al suo interno. In realtà, una precisa conoscenza della localizzazione delle ultime zone che solidificano permette di programmare degli interventi dall'esterno (fig.11.24). Lo *stirring* elettromagnetico permette di diminuire le dimensioni dei grani nella zona centrale della bramma mediante un'azione di rottura e rimescolamento delle dendriti appena formate da parte del flusso metallico indotto, come indicato in fig. 11.10. Una modesta compressione (*soft reduction*) mediante rulli esterni regolabili, permette di contrastare la formazione di canalizzazioni nella zona pastosa (*mushy*). La solidificazione deve comunque completarsi nel tempo che una sezione impiega a percorrere lo spazio dal menisco di acciaio liquido in lingottiera fino al taglio della barra.

Nel caso generale quindi la distanza fra la lingottiera ed i rulli estrattori (L_h , lunghezza metallurgica) è determinata dalla massima distanza cui può giungere il cuore liquido. La dimensione della sezione determina il tempo di solidificazione e la velocità di colata: pertanto la lunghezza della linea fra la lingottiera ed i rulli estrattori varia principalmente in funzione della massima sezione colata (può andare, da meno di 10 m a oltre 20 m, a seconda delle sezioni).

La quantità di acciaio Q^* (t/h) che può essere colata in continuo per unità di tempo è proporzionale al prodotto dell'area della sezione ($b \times w$) per la velocità di colata (v_c) e dipende dalla capacità del cristallizzatore a formare lo spessore s_c minimo per il corretto funzionamento. L'altezza metallurgica L_h può essere trovata applicando la legge di avanzamento della solidificazione nel tratto del raffreddamento secondario al mezzo spessore ($b/2$) della bramma:

$$Q^* = b w \rho v_c$$

$$L_h = b^2 v_c / 4k^2$$

La velocità di colata ammissibile è direttamente proporzionale al flusso termico Φ che il sistema è in grado di garantire.

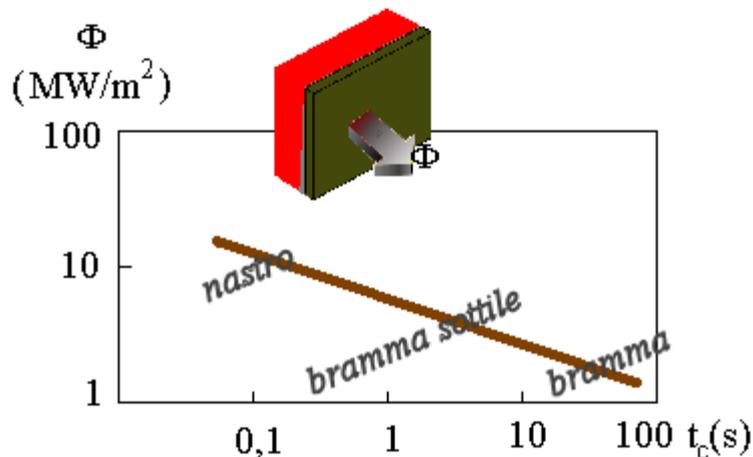


Figura 11.11 – Flusso termico alla parete della lingottiera di colata continua al variare del tempo di contatto, $t_c = h/v_c$

La portata di acciaio liquido (t/h per linea) caratterizza la capacità produttiva della macchina di colata continua, che risulta molto strettamente condizionata dalla sezione, sia dalla sua forma che dalle sue dimensioni. L'esigenza di aumentare la produttività dell'impianto e di ridurre i costi porta a continue modifiche nella gestione degli impianti. Una bramma da 200 mm di spessore viene colata con una velocità di estrazione di circa 1,50 m/min; una da 250 mm con 1,20 m/min. Con le velocità di formazione dello strato solido prima riportate ($k = 26-29$ mm/min^{1/2}), si ottengono valori intorno a 20 mm per una lingottiera alta $h_1 = 0,7$ m. Il flusso termico mediamente necessario per ottenere questo risultato è compreso tra 1000 e 2000 kW/m², aumentando coll'aumentare della velocità di colata (fig. 11.11).

Una recente evoluzione consiste nel rendere mobile una parete della lingottiera per poter fabbricare semilavorati di dimensioni diverse, secondo le esigenze della produzione. La faccia "lunga" della lingottiera si può spostare lentamente anche durante il colaggio così da ottenere bramme di diversi spessori a parità di composizione chimica, senza interrompere il processo. La qualità del prodotto è attualmente l'aspetto su cui convergono le attenzioni dei gestori degli impianti di colata continua; lo strumento per intervenire è l'automazione di tutte le fasi, attraverso sistemi di controllo on line, modelli di processo e strumenti di regolazione. Una volta definite le caratteristiche geometriche e qualitative richieste, tutto il sistema viene regolato sui parametri macroscopici. Durante la colata sono misurati e tenuti sotto controllo in continuo anche parametri come il livello del liquido sia in paniera sia in lingottiera per regolare il flusso in entrata, le temperature del liquido e delle pareti della lingottiera per gestire il flusso di calore durante la formazione della prima pelle solida, le forze di attrito tra pelle e piastre di rame per ottimizzare la qualità superficiale del prodotto finito. Una prima innovazione tecnologica punta ad ottenere bramme a spessore sempre più sottile così da ridurre l'onere delle successive laminazioni (fig. 11.12). Con la tecnica della "bramma sottile" (*thin slab casting*) si colano bramme dello spessore di 40-50 mm che vengono riscaldate in continuo all'uscita della colata e laminate a nastro dello spessore di pochi mm. Il ridotto spessore della bramma impone un'elevata velocità di colaggio, dell'ordine di 5 m/min, con notevoli problemi nel controllo di tutti i parametri di lavoro già visti,

dalla temperatura in lingottiera e nella bramma, alla misura del livello e della turbolenza del metallo liquido, alla misura degli attriti bramma/lingottiera, in modo da potere prevedere con continuità il profilo di solidificazione e ridurre al minimo i difetti. L'alimentazione di metallo liquido non può essere ridotta più di tanto, per cui la lingottiera non è più a pareti piane ma a forma svasata e deve prevedere una "tasca" (*funnel*) nella quale alloggiare lo scaricatore, come riportato in fig. 11.12.

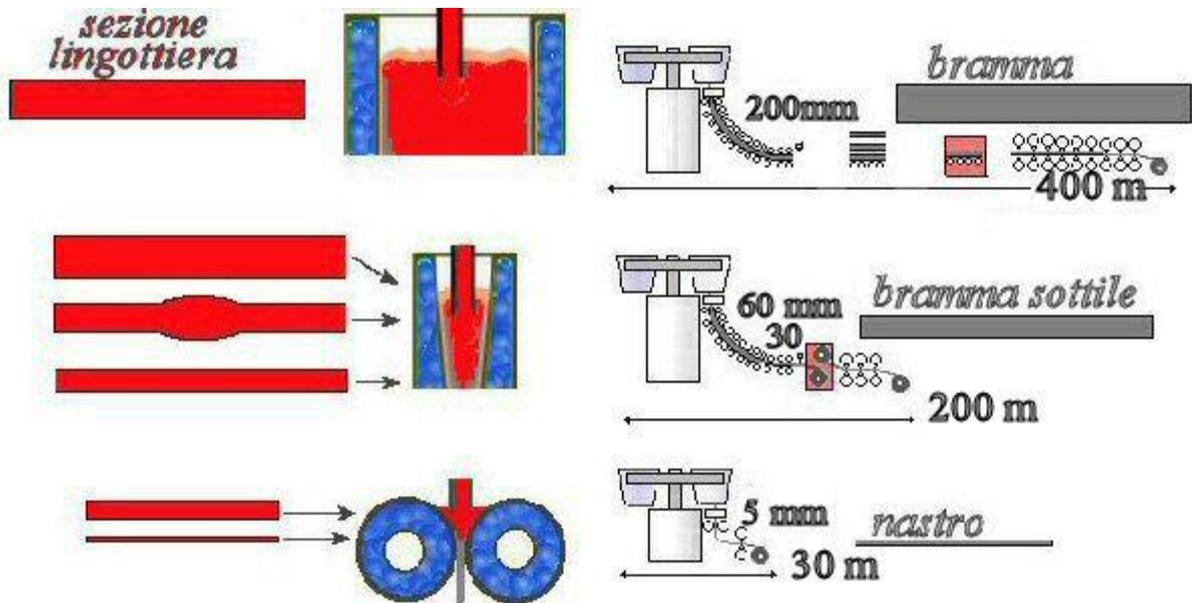


Figura 11.12 – Schema delle dimensioni del cristallizzatore visto lateralmente ed in sezione e dell'ingombro orizzontale degli impianti di colata continua convenzionale, in bramma sottile e in nastro

Lo sviluppo dei sistemi di colata continua con produzione dal fuso di semilavorati di spessore sempre minore, tende alla realizzazione di impianti di laminazione alimentati senza soluzione di continuità e con riduzioni sempre minori allo stato solido. Attualmente, partendo da una bramma di 50 mm di spessore, si procede in modo discontinuo alla omogeneizzazione della temperatura, alla laminazione fino a 2-12 mm di spessore, ad un energico raffreddamento ed avvolgimento finale in bobine (*coil*). Per adattarsi a diversi tipi di acciaio, a diverse velocità di colata e ad eventuali diverse sezioni del prodotto finale, tutta la linea di colata continua deve essere in grado di modificare i parametri geometrici (distanza tra i rulli, posizione del *soft reduction* ...) e cinetici (velocità di alimentazione e di estrazione ...) di funzionamento.

La bramma è tagliata (fig. 11.13) in base alle dimensioni del prodotto finale, prima di entrare nel forno di omogeneizzazione. La velocità di colata è ottimizzata sul processo di solidificazione; la lunghezza del forno dipende da tale velocità e dalla durata prevista del trattamento. All'uscita dal forno la bramma viene spinta a più alta velocità nel treno di laminazione; la lunghezza del tratto di raffreddamento dipende dalla velocità di uscita del laminato per raggiungere temperature di avvolgimento inferiori a 600°C.

Se il laminato è avvolto in bobine, infatti, le condizioni di raffreddamento a fine lavorazione possono essere molto diverse tra gli strati esterni e quelli interni, tra strisce laterali e fascia centrale. Una temperatura di avvolgimento troppo elevata provoca raffreddamenti molto lenti degli strati più lontani dal contatto con l'aria, con pericoli di ingrossamento grano, ossidazione prolungata, fragilità di rinvenimento e, quindi, decadimento delle caratteristiche sia meccaniche che morfologiche. Tale decadimento è disomogeneo e induce caratteristiche differenti da punto a punto di uno stesso prodotto. Durante la laminazione ad alta temperatura si forma rapidamente uno strato superficiale di metallo ossidato (scaglia, calamina) che, se non eliminato, può essere incluso nella superficie nei successivi passaggi, con grave danno alla qualità del prodotto finale.

Nella laminazione tradizionale, come si vedrà nel cap. 12, l'asportazione della scaglia potrà essere fatta dopo aver portato a temperatura il semilavorato. Nei processi continui, i sistemi di descaagliatura (*descaling*) devono agire in linea con efficienza in tempi tanto più brevi quanto maggiori sono le velocità di laminazione. Sono molto diffusi i sistemi idraulici che permettono di asportare la scaglia mediante l'impatto di getti d'acqua ad alta velocità (fino a 300 m/s). Il getto deve frammentare la scaglia sia per effetto meccanico (colpo d'ariete) che per produzione istantanea di vapore, staccarla dalla superficie metallica sottostante, per poi trascinarla fuori della linea prima del contatto con i cilindri di laminazione.

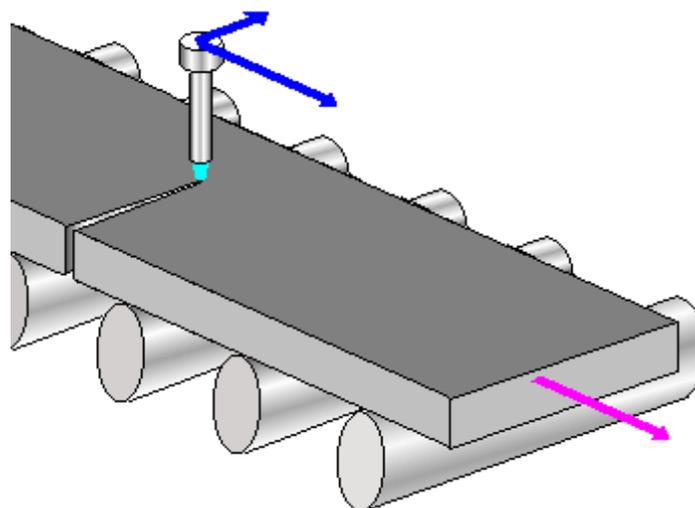


Figura 11.13 – Taglio finale trasversale di una bramma di colata continua

Nel sistema **ISP** (*In-line Strip Production*) il sistema *thin slab casting* è associato ad una riduzione a cuore liquido. La bramma esce dal cristallizzatore ad una velocità di circa 3 m/min con uno spessore di 60 mm, viene ridotta a 40 mm prima della completa solidificazione (*soft reduction*) e ulteriormente laminata fino allo spessore di 15 mm, riscaldata nel passaggio in un forno ad induzione prima dell'avvolgimento in bobine che vengono mantenute ad una temperatura di circa 1200°C per la successiva laminazione a nastro che viene effettuata su un treno finitore situato immediatamente a valle.

L'avvolgimento in bobine in un contenitore che funge da forno (*Cremona fornace/box*) in fig. 11.14 costituisce l'elemento di discontinuità tra solidificazione/prima laminazione e laminazione finale a nastro. La coppia di forni funziona alternativamente in avvolgimento dalla colata continua (con velocità limitate dai fenomeni di solidificazione) ed in alimentazione del laminatoio (con velocità imposte dall'eccessivo raffreddamento del laminato a spessore decrescente).

Durante tutto il processo si cerca di limitare il raffreddamento del prodotto in lavorazione per ridurre le spese dei successivi riscaldi. Dal punto di vista impiantistico si deve considerare anche l'effetto positivo della riduzione della lunghezza complessiva dei treni di laminazione (fig.11.12).



Figura 11.14 – Forni di avvolgimento Cremona box tra la colata continua ed il laminatoio

La linea di colata continua alimenta il laminatoio a valle con una portata che è condizionata dalla difficoltà di aumentare la velocità di raffreddamento sia nel cristallizzatore che nella zona di raffreddamento secondario, se non costruendo nuovi impianti ad hoc. Le portate caratte-

ristiche del laminatoio sono invece condizionate dalla necessità di evitare un eccessivo raffreddamento del prodotto in lavorazione per meccanismi di conduzione, convezione ed irraggiamento: un raffreddamento eccessivo del metallo richiederebbe infatti un aumento delle forze e delle potenze da impegnare nelle lavorazioni, o l'inserimento di cicli di riscaldamento intermedi per ripristinare le temperature volute. Ne deriva la necessità di flussi di materia che, a parità di spessore, sono di un ordine di grandezza superiori a quelli in uscita dalla colata continua, come riportato in fig. 11.15, e la difficoltà di realizzare delle linee continuo/continuo.

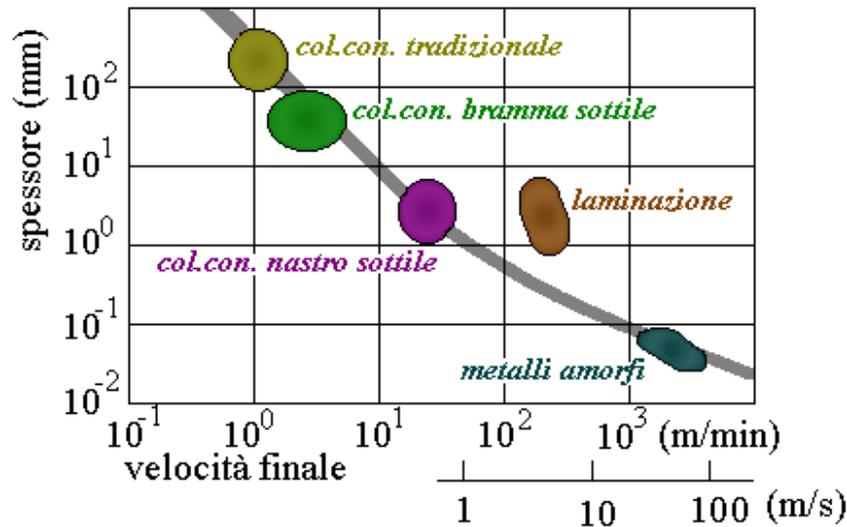


Figura 11.15 – Spessori tipici dei prodotti solidificati in continuo al variare delle velocità di estrazione. In figura è riportato anche il campo delle velocità di laminazione.

Il processo continuo/continuo **ESP** (*endless strip production*) senza possibilità di accumulo, è stato messo a punto presso lo stabilimento Arvedi di Cremona nel 2008, come evoluzione del ISP. Prevede una velocità di colata superiore a 6 m/min, collegata ad un controllo molto efficace della prima solidificazione in lingottiera ed un coordinamento perfetto tra le varie operazioni in successione. Le riduzioni di sezione (da 70-90 mm della bramma a 10-20 mm della prima riduzione, a 12,0-0,8 mm del prodotto finito) vengono effettuate in più fasi, intervallate da riscaldamenti per la messa a punto della temperatura, sistemi di descagliatura prima dell'ingresso nel treno finitore, da una raffreddamento a valle della riduzione finale ed avvolgimento in coils fino a 32 t.

Di più recente sviluppo è la colata a nastro, (*strip casting*), per la fabbricazione diretta di nastri da 2-5 mm di spessore, con l'auspicabile eliminazione di tutta la parte di laminazione a caldo e le conseguenti economie di impianto. Il processo di *strip casting*, per le elevate velocità imposte alla formazione della pelle ed al successivo raffreddamento, deve essere gestito da computer sulla base di modelli fisico-chimici molto sofisticati, essendo estremamente sensibile a fenomeni quali la turbolenza e l'oncosità del bagno, le disomogeneità termiche e la pulizia dell'acciaio. Il tempo t_c di contatto tra metallo e cristallizzatore si riduce a frazioni di secondo e la quantità di calore per unità di superficie Φ che deve essere sottratta al bagno per solidificare non più solo la pelle, ma l'intero spessore, aumenta molto rapidamente. Le velocità di raffreddamento coinvolte sono dell'ordine di 10^3 °C/s.

Nel processo di *twin-roll strip casting* (fig. 11.16) si fabbrica direttamente, con una velocità di uscita fino a 100 m/min un nastro largo oltre 1 m e di spessore 1-5 mm. L'acciaio liquido alimenta, tramite uno scaricatore sommerso, la lingottiera, costituita da una coppia di cristallizzatori cilindrici controrotanti, raffreddati ad acqua, rivestiti in rame, che strisciano su una coppia di fazzoletti (fissi) di contenimento laterale. Il flusso di calore che deve essere estratto nello strip casting è dell'ordine di 10 MW/m² per tempi di contatto di pochi decimi di secondo (fig. 11.11): nella zona di contatto con il fuso i rulli possono asportare calore al metallo e si raffreddano poi

da 400 °C a 100 °C (nel caso di superfici in rame) con una energica circolazione di acqua prima di concludere il giro e rientrare in contatto con il bagno.

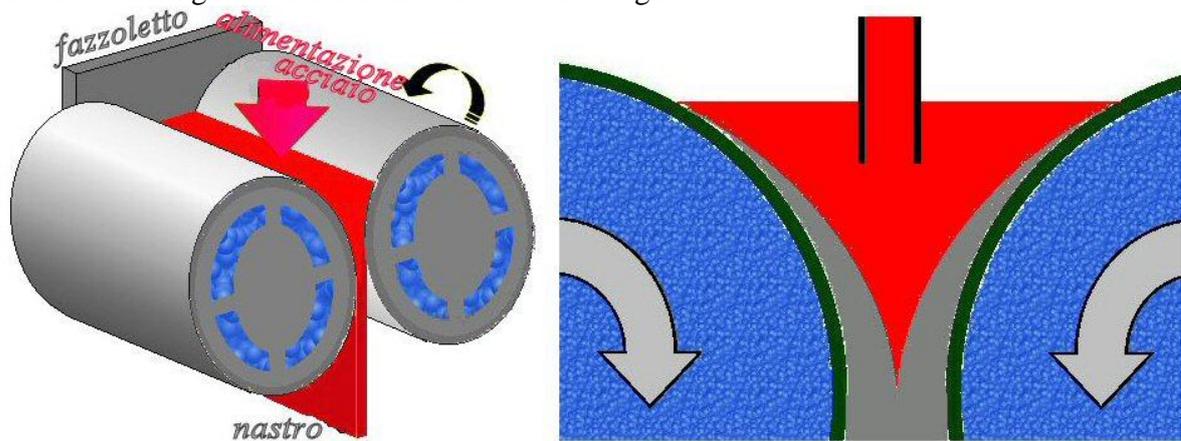


Figura 11.16 – Schema dell'impianto di colata a nastro twin roll con la formazione dello strato solido a contatto con i cilindri.

Le due pelli solide (fig.11.16) si formano al contatto con i rulli ruotanti e vengono convogliate al centro (*kissing point*) e forzate a costituire il nastro. Se lo spessore delle due pelli è maggiore della luce del *kissing point*, i due cilindri operano anche una “laminazione” del nastro riducendone lo spessore. I problemi che si sono dovuti affrontare per lo sviluppo del prodotto finito sono stati di anisotropia cristallografica, di insufficiente finitura superficiale e di variabilità dimensionali al di là delle tolleranze commercialmente accettabili. La struttura metallografica del prodotto solidificato rivela una pelle di cristallizzazione molto fine formata per il rapido raffreddamento al contatto del fuso con i cilindri, una zona colonnare intermedia e dei cristalli equiassici nella parte interna, associati a porosità eliminabili con una eventuale successiva laminazione. La pelle che si forma non scorre rispetto alla superficie del cilindro, ma se ne distacca al di sotto del *kissing point*, con una riduzione dello stato tensionale rispetto a quello che si ha nella colata tradizionale. Il processo deve essere gestito da un computer che, per ogni spessore di nastro voluto, controlla le velocità di alimentazione dell'acciaio, il livello del bagno metallico, la velocità di rotazione e le condizioni di raffreddamento dei cilindri, conoscendo preliminarmente le caratteristiche chimiche e fisiche del metallo e misurando temperature, livelli e spessori di liquidi e solidi. I fattori di disturbo sono molteplici e vanno dalla presenza di vibrazioni alla deformazione termica e tensionale dei rulli, con effetti locali tanto sul pelo libero del metallo fuso quanto sulla luce tra i rulli e, quindi, sulla regolarità dello spessore del nastro. I fazzoletti di contenimento laterale del metallo fuso costituiscono un altro punto critico per l'inevitabile strisciamento dei cilindri e del metallo in fase di solidificazione.

La maggior parte degli impianti a nastro sottile attualmente in servizio si orienta verso la colata di acciai di pregio, come, ad esempio, nastro di acciaio inossidabile per la limitata capacità annua di produzione, dell'ordine di alcune centinaia di migliaia di tonnellate, compatibile con quella caratteristica dell'inossidabile, per uno spessore attorno a 3 mm prima della rilaminazione a freddo. Il processo deve essere completamente automatizzato; le attese sulla redditività sono elevate sia per il basso investimento iniziale sia per i bassi costi di produzione rispetto ad un impianto tradizionale, anche se devono essere considerati i costi per il condizionamento finale delle superfici. Il processo EUROSTRIP®, coinvolge alcuni produttori europei in un impianto da 100 000 t/y di inossidabile di spessore 1,5-4,5 mm e larghezza fino a 1450 mm.

Per quanto riguarda l'aspetto economico, al diminuire dello spessore colato diminuiscono le lavorazioni di laminazione da prevedere a valle: questo comporta una riduzione dei costi, sia d'impianto che di gestione, calcolabili fin dalla progettazione in termini di ridotto numero e di minore robustezza delle gabbie di laminazione (figg. 11.12 e 11.17). A fronte di una riduzione nei costi d'impianto, che devono tener conto dei sofisticati sistemi di controllo della qualità e gestione del processo, bisogna considerare i maggiori costi di condizionamento delle superfici

(rugosità e formazione di scaglie), che diventano una voce sempre più importante nel costo del prodotto finale.

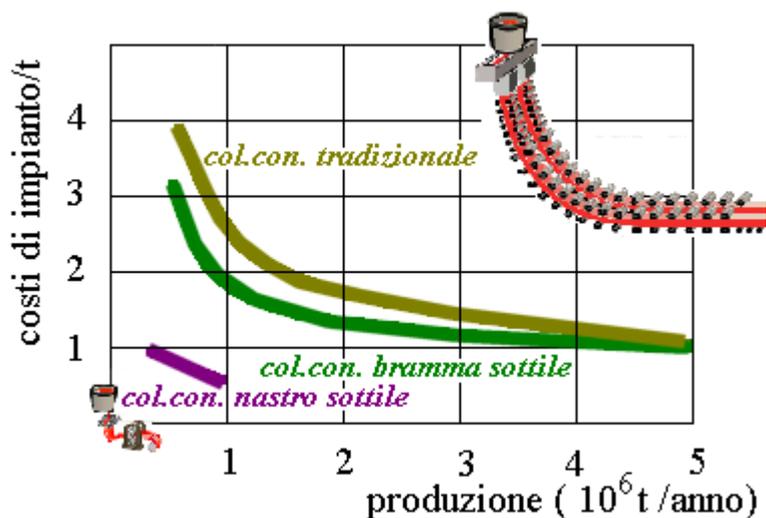


Figura 11.17 – Costi di impianto per tonnellata di acciaio prodotto per i diversi sistemi di colaggio dell'acciaio al variare delle dimensioni dell'impianto

DIFETTI DI COLATA

I difetti che possono presentare i semiprodotto di colata continua sono analoghi a quelli descritti per i lingotti, con alcune varianti. Tali difetti si possono classificare in esterni e superficiali, interni, di forma. Alcuni sono specifici di determinati tipi di sezione (ad esempio certe deformazioni romboidali per le billette ed i blumi o le ovalizzazioni dei tondi). Molti però sono comuni a diverse forme di sezione e verranno analizzati seguendo il flusso del metallo dalla panierina fino all'uscita dalla linea di colata continua.

Sempre con riferimento a regimi stazionari di funzionamento, i difetti per lo più dipendono da condizioni metallurgiche, quali il tipo e la temperatura dell'acciaio, la velocità e le condizioni di colata, la forma e le dimensioni della lingottiera, la sua lubrificazione e il suo movimento oscillatorio, le condizioni di raffreddamento primario e secondario, le modalità di guida e d'estrazione della barra.

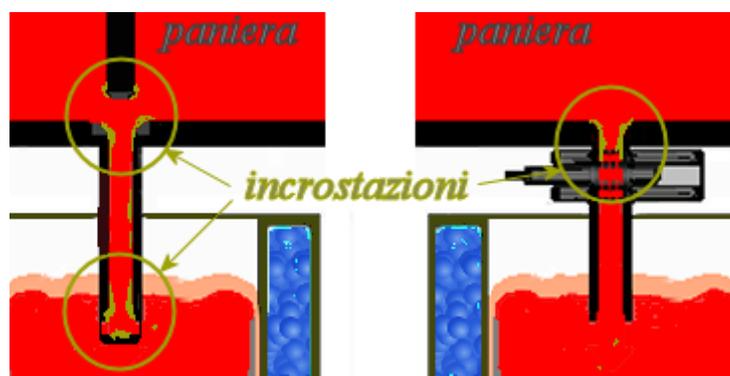


Figura 11.18 – Formazione di incrostazioni nella linea di colata continua

Durante le operazioni di travaso e di colaggio del metallo fuso si deve fare particolare attenzione all'eventuale trascinamento di scorie dovuto alla formazione di vortici ed allo svuotamento delle ultime quantità di liquido (fig. 10.2). Il grado di pulizia dell'acciaio può, quindi, deteriorarsi nel passaggio attraverso il sistema di colata, anche per l'accumulo di inclusioni

(*clogging*) esogene ed endogene in alcuni punti critici, indicati in fig. 11.18. Le incrostazioni che si creano rendono irregolare il flusso di alimentazione, riducendone la portata; gli eventuali vortici facilitano l'erosione dei refrattari ed il trascinarsi di inclusioni o delle incrostazioni stesse. Per evitare la formazione di inclusioni endogene e intercettare il travaso in lingottiera, si utilizzano paniere dal disegno sempre più accurato in termini di controllo sia dell'atmosfera che della fluidodinamica dell'acciaio, come schematizzato in fig. 11.19. La presenza di un flusso di argon stabile sulla superficie della paniera evita il contatto con l'ossigeno dell'aria sin dal travaso dalla siviera, mentre i setti refrattari immersi nel metallo fuso ne riducono la turbolenza e, allungando il percorso, favoriscono la separazione delle inclusioni. L'impiego di filtri ceramici, tipicamente di zirconia porosa, in grado di intercettare le inclusioni non metalliche di medie dimensioni (fino a 15-20 μm), può contribuire alla pulizia dell'acciaio colato.

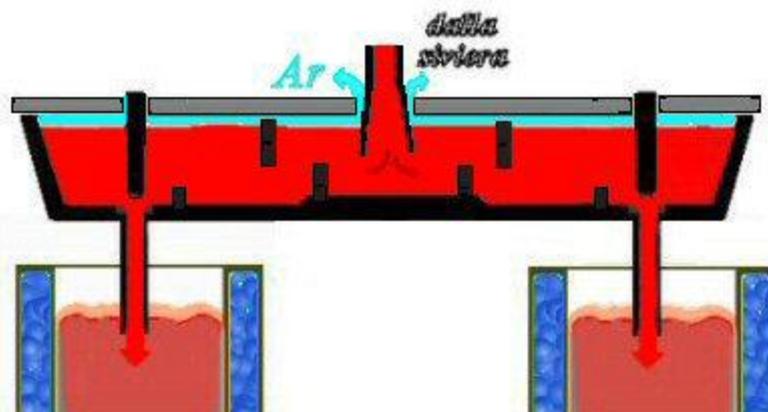


Figura 11.19 – Controllo ed intercettazione delle inclusioni in paniera

La lingottiera esercita una notevole influenza sulle formazioni di difettosità dei prodotti di colata continua, dovendo considerare non solo la sua forma e le sue dimensioni, ma anche le condizioni di usura e le eventuali distorsioni, le modalità del movimento oscillatorio, della lubrificazione, del raffreddamento. Durante la prima formazione della pelle si possono avere dei distacchi con introflessioni, piegature e incompleti riempimenti da parte di acciaio liquido, con formazione del difetto superficiale noto col nome di bande di oscillazione (fig. 11.20).

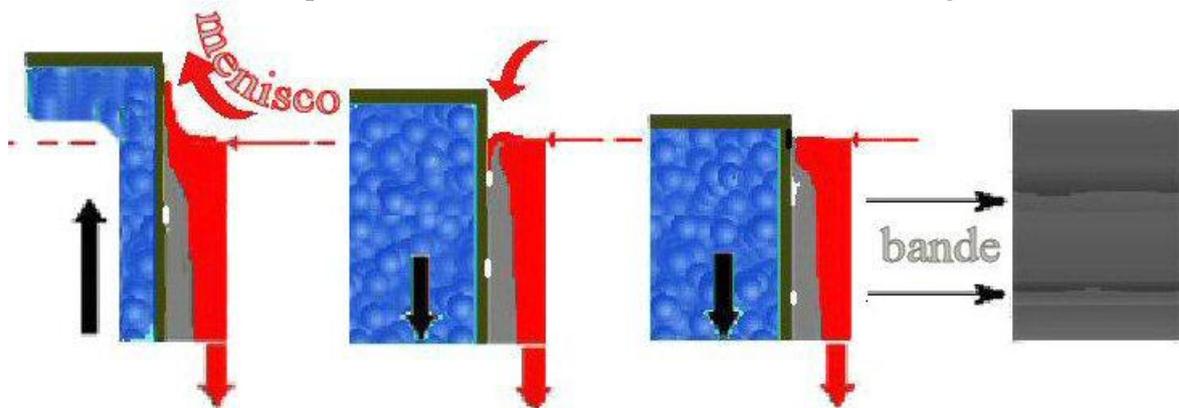


Figura 11.20 – Schema dei difetti di formazione della prima pelle per oscillazione del pelo libero del metallo. Si è omessa la scoria per semplicità di disegno. A destra è schematizzato l'aspetto delle bande sulla superficie del metallo.

Il movimento della lingottiera, che prevede una velocità di discesa maggiore di quella della bramma ed una rapida inversione del moto per la risalita, implica fenomeni di attrito a carico della prima pelle, costituita da metallo con caratteristiche meccaniche molto modeste e variabili da punto a punto (fig. 11.9). Nell'ambito del metallo fuso a contatto con la lingottiera, si crea un menisco che è spinto verso l'alto e successivamente viene forzato verso il basso con una velocità superiore a quella di discesa della pelle appena formata. Le bande di oscillazione, anche se pos-

sono essere cancellate nelle lavorazioni meccaniche successive, sono delle zone di localizzazione di altri ulteriori difetti. La difettosità dipende anche dalla composizione chimica dell'acciaio perché la trasformazione peritettica $\delta \Rightarrow \gamma$ al raffreddamento (solubilità massima del carbonio in ferro δ di circa 0,09% a 1495°C, come mostrato in fig. 10.13) comporta variazioni sia delle dimensioni del reticolo cristallino che delle condizioni di scambio termico. Un massimo di difettosità superficiale si presenta per composizioni attorno a 0,1 % di carbonio. Con il proseguire del raffreddamento e della solidificazione si verifica ben presto un distacco della superficie solidificata dalla parete della lingottiera. Ciò talvolta comporta, in uno stadio iniziale, un'inflessione verso l'interno ancor liquido di una faccia della barra, per un gioco di gradienti di temperatura. All'istante in cui il distacco avviene, le condizioni di sottrazione di calore ed il coefficiente della velocità di solidificazione si alterano sensibilmente. E' importante che si sia sviluppato per tempo un guscio solidificato autoportante e soprattutto di spessore uniforme lungo tutta la periferia. La rapida sottrazione di calore all'acciaio liquido in lingottiera trova il suo limite nella conducibilità termica dell'acciaio stesso. Per ridurre la difettosità della prima pelle si può indurre un'agitazione elettromagnetica anche in corrispondenza della lingottiera.

Le condizioni divengono via via più critiche al passare dalle sezioni quadre alle bramme ed all'aumentare della larghezza della bramma. Questa richiede dunque di essere adeguatamente sopportata e contenuta all'uscita dalla lingottiera. Nel caso delle billette possono essere ammesse maggiori velocità d'estrazione.

La formazione delle cricche è influenzata da una molteplicità di fattori, il peso di ciascuno dei quali può essere valutato solo caso per caso. Citiamo i principali: attrito tra lingottiera e pareti appena solidificate, effetto del raggio di raccordo agli spigoli della lingottiera, disuniformità nel raffreddamento e nella velocità di colata, temperatura dell'acciaio e velocità di colata troppo alte, influenza del tipo di acciaio, della forma e delle dimensioni della sezione. Un punto critico nella fabbricazione di semilavorati con la tradizionale sezione rettangolare o quadrata è rappresentato dagli spigoli (fig. 11.21), in corrispondenza dei quali l'asportazione di calore avviene con maggiore intensità. La disuniformità termica locale produce disuniformità nelle condizioni di solidificazione, che possono andare da un precoce distacco della pelle dalla lingottiera, alla formazione di cricche (*corner crack*). Un raffreddamento eccessivo degli spigoli induce gradienti termici e tensioni in grado di innescare cricche esterne. Il distacco della pelle dalle pareti della lingottiera produce un aumento dello strato di scoria fusa (fig. 11.21 a sinistra) e, paradossalmente, una riduzione locale del flusso termico. Gli spigoli, in questo caso, possono avere uno spessore dello strato solido inferiore a quello della parte piana e costituire una zona di debolezza. Tali problemi sono quasi assenti nel colaggio di profili circolari e suggeriscono, comunque, l'opportunità di ottimizzare i raggi di raccordo. Occorre sviluppare nella parte alta della lingottiera un profilo di solidificazione il più regolare ed uniforme possibile. Zone sottili e calde sono punti deboli, ove generalmente si innescano nella pelle solidificata cricche e rotture gravi. Intrappolamenti di scoria in superficie possono creare punti e zone calde. Una buona costanza della velocità di colata e del raffreddamento primario è fattore determinante al fine di sviluppare uno spessore di pelle uniforme e costante, con riguardo particolare al pericolo di formazione di cricche sugli spigoli.

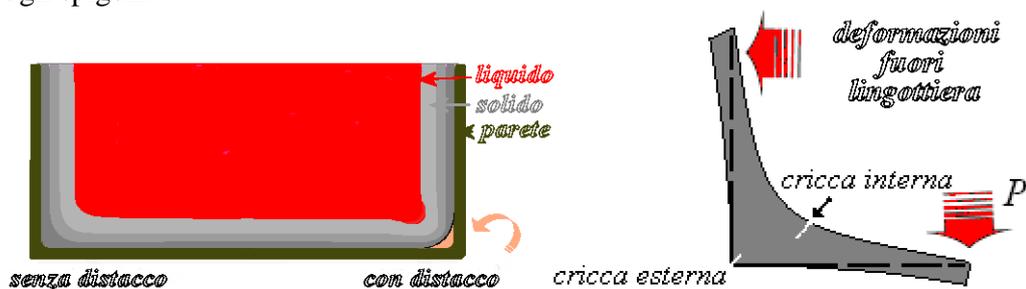


Figura 11.21 – Schema dei fenomeni di formazione di cricche e di difetti alla solidificazione in una sezione trasversale dentro (sinistra) e fuori (destra) lingottiera

Le deformazioni a losanga delle sezioni quadre vanno associate alla formazione di cricche interne. Dipendono principalmente da dissimmetrie nel raffreddamento primario fra le quattro facce e generalmente si aggravano all'aumentare della temperatura e della velocità di colata. Questi due fattori (velocità e temperatura di colata) esercitano sempre la massima influenza sulla formazione di cricche longitudinali, sia sulle facce che sugli spigoli ed in prossimità di essi. Gli incollamenti fra barra e lingottiera rendono più difficile il funzionamento dell'impianto e possono essere causa di strappi e di cricche trasversali.

Una zona critica per la formazione di difetti, quali le cricche superficiali ed interne e le deformazioni della barra, è anche quella del raffreddamento secondario. Tale zona, di lunghezza variabile tra i 3 ed i 12 m ed oltre, riceve la barra con uno spessore di pelle solidificata di 10-30 mm ed ancor liquida al centro. Al proseguire del raffreddamento ed all'aumentare dello spessore della zona solidificata è necessario ridurre l'intensità del raffreddamento, dato che la pelle solida è più spessa e meno deformabile e può criccare per eccessive sollecitazioni di carattere termico. Piegatura e/o raddrizzamento della bramma (fig. 11.22) sono possibili fonti di formazione di cricche o anche di evidenziamento di lesioni formate precedentemente. L'abbattimento del tenore di zolfo ai livelli più bassi economicamente compatibili è una delle migliori armi contro la criccatura del semilavorato.

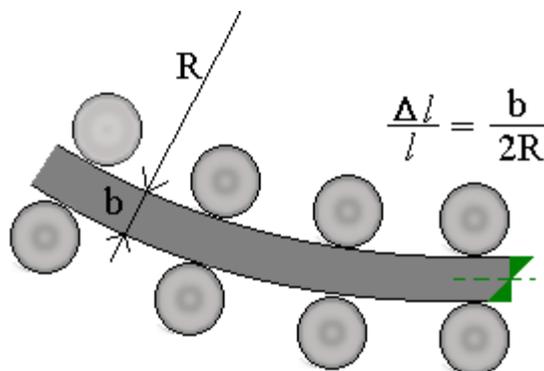


Figura 11.22 – Differenze nel percorso tra intradosso ed estradosso nella colata continua curva

Importante è il controllo del volume e della distribuzione dell'acqua per una buona uniformità del gradiente termico e della sottrazione di calore, sì che questa sia la più uniforme possibile su tutte le superfici. Il flusso di acqua deve essere proporzionato e regolato dalla velocità di colata, per seguire eventuali transitori dovuti a cambi di siviera o a fuori servizi incidentali.

Il grado di pulizia di un acciaio, come già detto, dipende dalla composizione chimica ottenuta alla fine dei vari trattamenti, ma anche dallo stato inclusionale, fortemente condizionato dalle operazioni di colaggio e solidificazione.

Una delle attuali frontiere nella ricerca siderurgica è rappresentata dalla previsione della pulizia inclusionale dell'acciaio quando è ancora allo stato liquido, così da ottimizzare le condizioni di fine trattamento ed evitare la rottamazione di una colata di qualità insoddisfacente. Si utilizzano per questo, in corrispondenza delle zone di efflusso del metallo fuso, sensori elettromagnetici ed accelerometri in grado di intercettare il flusso, sensibili gli uni al diverso comportamento elettromagnetico di metallo e scoria, gli altri alle vibrazioni indotte dai vortici fin dal primo formarsi e dalle condizioni di flusso di liquidi a diverse densità e viscosità. Per previsioni e verifiche sullo stato inclusionale, si usano anche gli ultrasuoni, con misure sia in riflessione che in attenuazione del segnale: le prime evidenziano le grandi inclusioni, le seconde sono sensibili al livello medio dello stato inclusionale allo stato liquido e, se la solidificazione avviene senza perturbazioni, a quello del solido finale.

Strutture di solidificazione - La velocità di solidificazione, maggiore nel caso della colata continua rispetto al lingotto, e la sezione di dimensione generalmente ridotta determinano le caratteristiche delle strutture di solidificazione dei semiprodotto di colata continua. Non cambiano i modi di sottrazione del calore, attraverso le pareti, come avviene del resto anche nel caso del lingotto, ma le cinetiche sempre più spinte richiedono molto lavoro di verifica in fase di

messa a punto del processo. Le strutture sono spiccatamente colonnari, con transcristallizzazione molto spinta nel caso di veloce raffreddamento secondario.

La porosità centrale di ritiro non causa in genere problemi, a meno che non sia veramente eccessiva e non contenga grosse inclusioni. Essa si salda bene nelle lavorazioni plastiche a caldo successive, con riduzioni relativamente modeste (da 3:1 a 6:1, a seconda del tipo dell'acciaio). Per ostacolare la formazione di un canale centrale di ritiro sul quale possono localizzarsi le segregazioni di elementi basso-fondenti e la presenza di grani grossi, si ricorre con successo allo *stirring* elettromagnetico ed alla *soft reduction*.

Però un eccesso di porosità centrale può causare inconvenienti, specialmente se la successiva riduzione, che può ricompattare il metallo, è limitata.

La segregazione, come già detto, è per i prodotti di colata continua molto limitata rispetto a quella dei semiprodotto ottenuti per sbazzatura dei lingotti. Ciò vale sia per la segregazione nella sezione trasversale che per quella in direzione longitudinale.

La curvatura a cuore liquido e, ancora di più la lingottiera curva, pongono dei problemi di simmetria nel prodotto che esce dalla colata continua. L'intradosso (lato superiore) ha una estensione inferiore a quella dell'estradosso (lato inferiore), sono diverse le geometrie per lo scambio termico e, all'atto del raddrizzamento, sono diverse le deformazioni da imporre. Una bramma di raggio di curvatura R e di spessore b ha una differenza di lunghezza tra intradosso ed estradosso che viene progressivamente compensata portando ad un allungamento dell'intradosso ed un accorciamento dell'estradosso. Considerando indeformato l'asse neutro della bramma, si ha che $\varepsilon = \Delta l/l = b / 2R$. Il raddrizzamento può essere eseguito anche in presenza di un residuo di fase liquida al cuore del semilavorato. La bramma deve uscire dalla linea di colata continua con una geometria piana, a questo provvedono i rulli raddrizzatori e la trazione operata dai rulli motori che controllano la velocità di uscita.

Un'altra conseguenza importante sulla qualità del prodotto è legata alla distribuzione disomogenea delle inclusioni che si accumulano preferenzialmente sul lato superiore nel caso di colata curva finché il cuore è ancora liquido. Le inclusioni non metalliche hanno una massa volumica inferiore a quella dell'acciaio liquido e tendono a decantare verso l'alto rimanendo intrappolate all'interfaccia liquido/solido che si sta formando, come illustrato schematicamente nella fig. 11.23. All'inverso, eventuali cristalli già solidificati, che hanno densità maggiore del liquido, tendono ad ammassarsi sul lato inferiore. Questo fenomeno non ha il tempo di manifestarsi per colate in nastro sottile. In fig.11.23 è evidenziato anche il fenomeno dello spanciamiento della bramma, che è più evidente nella parte di estradosso all'uscita delle lingottiere curve dove, a parità di sezione ortogonale, agisce un maggiore battente ferrostatico.

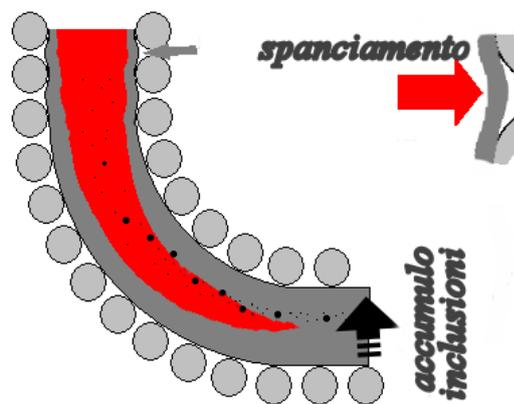


Figura 11.23 – Nascita di difetti in colata continua curva : spanciamiento (*bulging*) della pelle all'uscita del cristallizzatore e accumulo di inclusioni verso l'intradosso

Come già detto, per migliorare omogeneità ed isotropia del prodotto di colata continua, è possibile intervenire dall'esterno sull'acciaio nelle fasi finali di solidificazione, con l'agitazione elettromagnetica e la *soft reduction* (fig. 11.10). Questi interventi devono essere effettuati quan-

do la solidificazione sta per completarsi e perdono di efficacia se il metallo è ancora troppo liquido (intervento precoce) o troppo solido.

In fig. 11.24 sono riportati schematicamente due agitatori magnetici; uno agisce sull'acciaio liquido nella lingottiera, per controllare la formazione della prima pelle dell'acciaio, come già schematizzato in fig. 1.14, l'altro a fine solidificazione per garantire un flusso di metallo che frammenta le dendriti eventualmente formatesi, producendo un grano di minori dimensioni e minori rischi di cavità di ritiro, come schematizzato nell'ingrandimento a sinistra della figura. Il corretto posizionamento degli apparecchi (sia di *stirring* che di *soft reduction*) che agiscono a fine solidificazione può diventare critico negli impianti che permettono una elevata flessibilità delle sezioni ottenibili: al variare della geometria del semilavorato cambiano le condizioni di raffreddamento ed occorre individuare la posizione efficace per l'intervento.

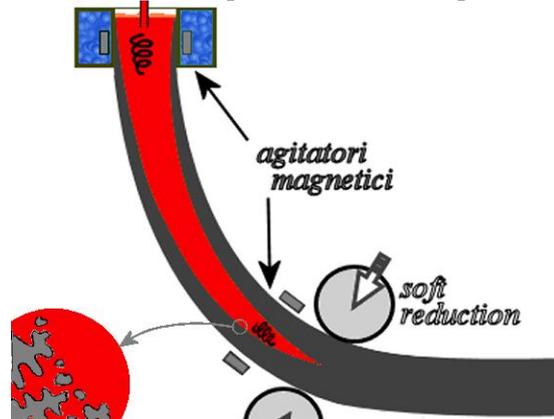


Figura 11.24 – Interventi esterni sull'acciaio in colata continua

L'insieme delle tecniche ora descritte, permette di migliorare la qualità dei prodotti di piccolo spessore; per i prodotti di grosso spessore, sono molto critiche le condizioni di difettosità (segregazioni, porosità, inclusioni ...) della zona centrale, che vengono evidenziate in particolare quando le sezioni trasversali sono destinate a costituire i lembi di eventuali strutture assiemate per saldatura. La rifusione di una zona difettosa può infatti creare condizioni critiche per la buona riuscita del cordone stesso: quelle che spingono a prescrivere tubi senza saldatura in alcuni campi di applicazione.

Difetti superficiali possono provenire da eventuali danneggiamenti dei rulli di guida dei semilavorati, prodotti dalle condizioni di stress termico (fatica termica) cui sono sottoposti al contatto ciclico con il metallo caldo e con il sistema di raffreddamento circostante.

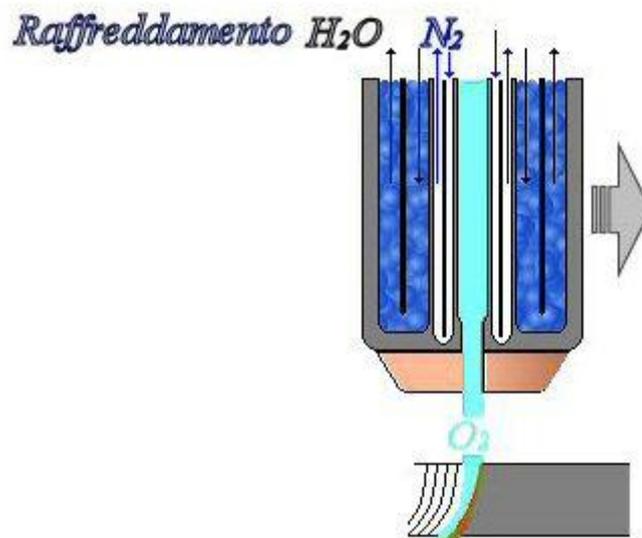


Figura 11.25 – Schema di funzionamento del taglio (da sinistra verso destra) con la lancia ad ossigeno

La bramma in uscita dalla linea di laminazione e/o di solidificazione in colata continua deve essere tagliata trasversalmente (per ragioni d'ingombro) e talvolta anche longitudinalmente (slittamento) con varie tecniche, come il taglio meccanico o quello alla fiamma o con la lancia ad ossigeno (*oxy-flame cutting*), illustrata nelle figg. 11.13 e 11.25.

Per realizzare in linea il taglio trasversale senza interferire con il moto di uscita del semilavorato, si utilizza un carrello mobile che si sposta con velocità longitudinale uguale e concorde a quella del pezzo da tagliare, mentre un movimento trasversale permette di agire su tutta la larghezza. Con la lancia ad ossigeno si produce una reazione esotermica di combustione del ferro che, sfruttando l'elevata temperatura a cui si trova ancora il semilavorato, porta alla formazione locale di ossidi liquidi che vengono trascinati via come "colaticci" dal flusso di ossigeno. La temperatura di fusione degli ossidi di ferro può essere, infatti, inferiore a quella del metallo, scendendo al di sotto di 1400 °C per una composizione prossima a FeO, come è illustrato in fig. 2.4, così che è possibile tagliare la lamiera con precisione se il getto è forte e ben indirizzato, facendo fuoriuscire l'ossido allo stato liquido, mentre l'acciaio, ormai completamente solidificato, ma ancora ben caldo, rimane prevalentemente allo stato solido.

La presenza di elementi di lega e la formazione di ossidi diversi da FeO può creare difficoltà nell'esecuzione del taglio, per le diverse caratteristiche delle reazioni di ossidazione e delle temperature di fusione dei prodotti che si ottengono.

COLATA CONTINUA DELLA GHISA

Le tecnologie prevalenti di solidificazione della ghisa prevedono la colata in getto. In alternativa, è possibile produrre semilavorati (barre) o prodotti finiti (tubi) in ghisa con sistemi di colata continua. Rispetto all'acciaio, la colata continua della ghisa offre notevoli semplificazioni, prima fra tutte la possibilità di lavorare a più basse temperature. I prodotti commerciali più richiesti sono quelli in ghisa grigia sferoidale: questo comporta un'attenzione particolare alle condizioni di raffreddamento durante la solidificazione per garantire la formazione e la corretta distribuzione degli sferoidi. La velocità di raffreddamento non può essere troppo elevata, ovvero bisogna modificare la composizione chimica della lega, aumentando gli elementi grafitizzanti e sferoidizzanti. Da un punto di vista impiantistico, la macchina di colata continua della ghisa è molto più semplice di quella dell'acciaio perché più basse sono le temperature di solidificazione e minori le quantità di calore da asportare. Le ghise hanno, inoltre, bassi coefficienti di attrito, così da ridurre i problemi di scorrimento tra pelle appena solidificata e superficie interna del cristallizzatore. In fig. 11.26 è mostrata una macchina orizzontale con paniera, cristallizzatore orizzontale in rame o in grafite, zona di raffreddamento secondario e taglio finale per ottenere la barra.

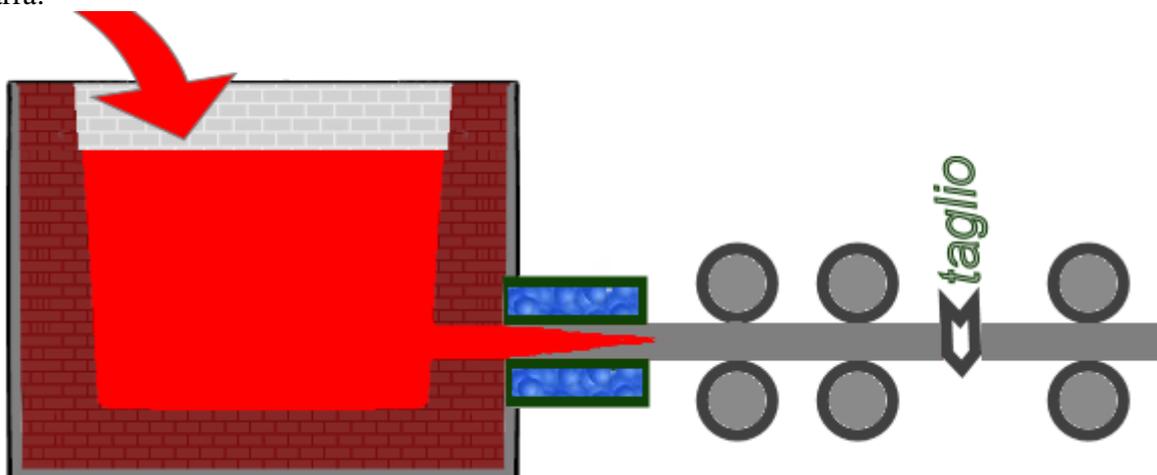


Figura 11.26 – Schema di impianto di colata continua orizzontale della ghisa

Rispetto all'acciaio ci sono minori rischi di interazioni con l'ambiente, ma occorre controllare il tempo di permanenza in panierina prima della solidificazione per evitare un indebolimento (*fading*) dell'effetto nodulizzante, che può compromettere le proprietà meccaniche finali del prodotto. Nella colata continua degli acciai non si riesce ad ottenere dei profili cavi a causa dei problemi di attrito e scambio termico legati all'estensione delle superfici di contatto metallo/cristallizzatore. Per le ghise, per i motivi sopra ricordati, questo è possibile.

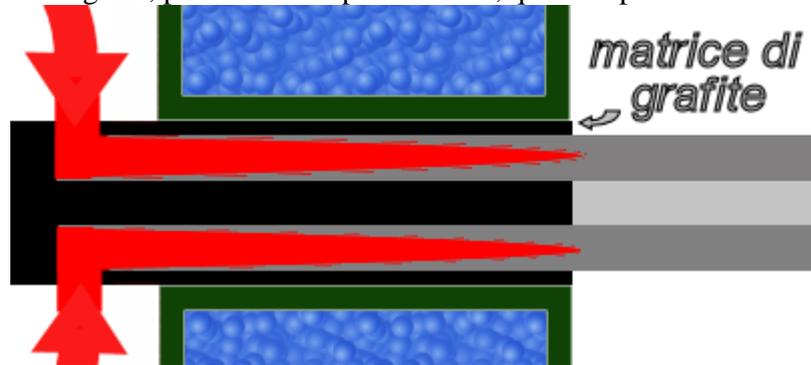


Figura 11.27 – Fabbricazione di un tubo di ghisa in colata continua

In fig. 11.27 è schematizzata la fabbricazione di tubi in ghisa colati in continuo mediante l'inserimento di una matrice in grafite che provvede alla formazione delle superfici interne ed esterne.

Capitolo 12 LA DEFORMAZIONE PLASTICA

Per descrivere i problemi metallurgici relativi alla formatura degli acciai per deformazione plastica che avvengono nell'ambito dello stabilimento siderurgico occorre richiamare alcuni concetti ed alcune definizioni di meccanica dei materiali. Per semplicità di trattazione, l'acciaio verrà considerato come un corpo omogeneo ed isotropo, avente, cioè, caratteristiche uguali da punto a punto ed indipendenti dalla direzione considerata. Questa semplificazione è ben lungi dalla realtà, come emerge soprattutto in un corso di siderurgia nel quale si evidenziano disomogeneità compositiva per elementi di lega e per elementi non desiderati, formazione di seconde fasi come le inclusioni non metalliche e difetti di solidificazione come cavità di ritiro, segregazioni, soffiature, dendritismo..., ma è una semplificazione che permette di impostare dei criteri di studio di facile approccio.

Si ribadisce che l'altra grande tecnologia di formatura dei materiali metallici è quella di fonderia, che permette di ottenere il prodotto quasi finito per solidificazione del metallo entro opportune forme. In questo settore trovano applicazione, tra i prodotti siderurgici, sia le ghise, che hanno peraltro trascurabili caratteristiche plastiche e non possono essere formate per deformazione plastica, sia alcuni acciai. L'impiego degli acciai per realizzare getti è molto limitato per le modeste proprietà di colabilità che hanno questi materiali.

E' ben noto che applicando a un provino prismatico di sezione trasversale A_0 e di lunghezza l_0 una forza F , si ottiene una tensione $\sigma = F/A_0$ cui corrisponde, per piccoli valori di F e per "basse" temperature, una deformazione $\varepsilon = (l-l_0) / l_0$; è altrettanto noto come i due parametri σ ed ε siano collegati tra loro dalla legge di Hooke tramite il modulo di Young $E = \sigma / \varepsilon$. Negli acciai al carbonio, a temperatura ambiente, $E = 210$ GPa; all'aumentare della temperatura il modulo di Young diminuisce progressivamente; il materiale, cioè, sollecitato in campo elastico, diventa sempre meno rigido.

Nelle applicazioni convenzionali di ingegneria l'acciaio è sollecitato nel campo lineare elastico e le deformazioni sono tipicamente reversibili: all'atto della eliminazione del carico applicato, la deformazione scompare del tutto. In una prova di trazione condotta aumentando il carico applicato in modo quasi-statico, il generico acciaio subisce una deformazione dapprima elastica (reversibile) e poi plastica (irreversibile) fino a raggiungere un valore massimo di sollecitazione R_m e poi rompersi. Riportando in un diagramma le deformazioni $\varepsilon = (l-l_0) / l_0$ in funzione degli sforzi $\sigma = F/A_0$ ed effettuando la prova a deformazione crescente fino alla rottura, si ottiene il grafico caratteristico nel quale è possibile definire sia il carico unitario di snervamento σ_y (o σ_s o R_s) che il carico unitario massimo σ_r (o R_m).

Per i materiali che non presentano uno snervamento ben definito ma una transizione continua dal comportamento elastico lineare, a quello plastico, come per gli acciai inossidabili, è utile definire un carico convenzionale di snervamento, come il carico unitario limite di deformazione permanente, che è il carico unitario in corrispondenza del quale rimane una deformazione permanente di $x\%$ a provino scarico, o come il carico unitario di scostamento dalla proporzionalità σ_p (o R_p), che è il carico unitario per il quale si ha una deformazione sotto carico che si scosta di $y\%$ da quella lineare elastica. Per x ed y si assumono valori di 0,2 o 0,02.

Una volta raggiunta la sollecitazione d'inizio della deformazione plastica, il materiale presenta vari comportamenti, che vanno dall'incrudimento (aumento della deformazione solo con l'aumento del carico applicato) con rottura più o meno rapida, allo scorrimento a carico costante o, addirittura, a carico decrescente. Lo schema di comportamento più semplice per la trattazione matematica è quello di materiale elastico-perfettamente plastico (fig. 12.1), per il quale ad un primo comportamento elastico lineare segue una deformazione plastica illimitata a carico co-

stante (senza incrudimento). La presenza di incrudimento non è trascurabile se non per applicazioni a temperature elevate.

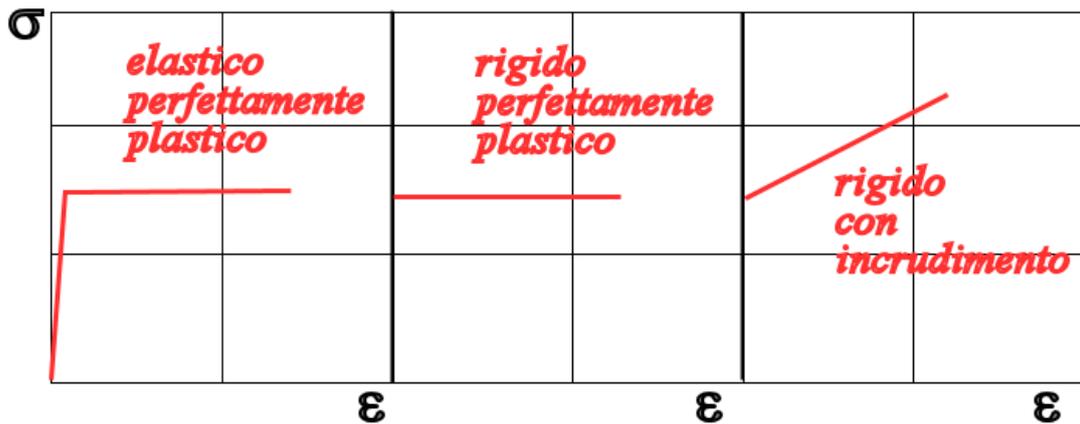


Figura 12.1 Schemi semplificativi di modellizzazione del comportamento di un acciaio in fase di lavorazione per deformazione plastica

I parametri finora definiti ed i relativi diagrammi fanno riferimento alle condizioni iniziali del provino o della generica struttura; nello studio delle deformazioni plastiche, nelle quali lo stato iniziale viene modificato di continuo, è invece necessario riferirsi alle condizioni istantanee. Nel caso delle lavorazioni per deformazione plastica assume, inoltre, particolare importanza il comportamento a compressione, per il quale vale lo stesso modulo di elasticità ed analoghe condizioni di deformazione elastica, prima, e plastica, poi. Si definiscono una tensione razionale $\sigma^* = F/A$ come rapporto tra la forza e la sezione trasversale effettiva a cui tale forza è applicata, ed una deformazione razionale ϵ^* definibile in termini infinitesimi come rapporto tra incremento e lunghezza istantanea: $d\epsilon^* = dl / l$. Tensioni e deformazioni razionali sono anche indicati come tensioni e deformazioni vere.



Figura 12.2 Diagramma reale e curva razionale nella prova di trazione di un acciaio

Il diagramma razionale di trazione non è ricavabile immediatamente dalla registrazione di una prova di trazione, ma occorre intervenire con opportune elaborazioni. Per quanto riguarda la valutazione della sezione vera, durante la deformazione plastica, e finché non interviene la strizione, non si ha variazione del volume del provino e, pertanto, si può scrivere che $A_0 l_0 = A l$.

Per valutare la deformazione razionale ε^* , dall'integrazione si ottiene $\varepsilon^* = \ln(1 + \varepsilon)$. La tensione razionale diviene allora $\sigma^* = \sigma(1 + \varepsilon)$. Finché la tensione rimane in campo elastico i valori convenzionali e quelli razionali sono praticamente confondibili; solo in campo plastico le differenze diventano evidenti, con valori di σ^* di poco superiori a quelli di σ finché non interviene la strizione che, a causa della riduzione locale della sezione, porta ad una netta divergenza tra i due valori. Sia le curve convenzionali che quelle razionali variano molto al variare dello stato metallurgico del materiale (trattamenti termici, termo-meccanici...), della temperatura di prova e della velocità di deformazione. Una tipica relazione tra tensione e deformazione razionali, nel campo delle deformazioni plastiche, è espressa da:

$$\sigma^* = k (\varepsilon^*)^n$$

nella quale n assume valori compresi tra 0,1 e 0,5. Per $n = 0$ si ha un corpo perfettamente plastico, privo di incrudimento (inserto in fig. 12.2). L'esponente n dipende dalla velocità di deformazione, dalla temperatura di prova e, se del caso, da ogni trasformazione di fase indotta dalla deformazione stessa, come negli acciai in cui l'austenite metastabile subisce una trasformazione austenite \rightarrow martensite.

- Per piccoli valori di ε : $\ln(1 + \varepsilon) \cong \varepsilon$

$$\varepsilon^* \cong \varepsilon$$

$$\sigma^* \cong \sigma$$

- Quando intervengono la deformazione plastica e la strizione:

$$\sigma^* > \sigma$$

$$\varepsilon^* < \varepsilon$$

ma la curva tradizionale non tiene conto della strizione e delle forti deformazioni localizzate che portano a valori di $\varepsilon^* \gg \varepsilon$.

In linea di massima un acciaio si deforma plasticamente tanto più facilmente quanto più alta è la temperatura e quanto più lenta è la velocità di deformazione (o, in prima approssimazione, la velocità di applicazione del carico).

Passando dalle prove e dai calcoli in stato di sollecitazione uniassiale o, al più, biassiale, ad un generico stato di sollecitazione e deformazione triassiale, i sistemi da risolvere sono sempre più complessi. Uno strumento utile per rappresentare per via grafica lo stato tensionale in un punto di un generico corpo, comunque sollecitato, è il cerchio di Mohr. Riportando sul piano σ - τ le componenti normali e tangenziali dello stato di tensione agente su una generica giacitura del punto considerato, si dimostra che, al variare della giacitura, i valori di σ e τ descrivono un cerchio che ha centro in un punto dell'asse delle σ . Esistono, quindi, due giaciture, posizionate ortogonalmente tra loro, nelle quali la tensione è solo normale e vengono chiamate direzioni principali. Nel caso di condizioni di tensione triassiale, vengono individuati tre cerchi che hanno in comune, a due a due, i punti giacenti sull'asse delle σ e gli assi del sistema principale.

Le deformazioni plastiche sono di gran lunga maggiori di quelle elastiche e, nelle condizioni di temperatura in cui normalmente si sviluppano i processi di lavorazione, queste ultime possono essere trascurabili. Occorre definire le condizioni tensionali che individuano l'instaurarsi dello stato plastico. Nel caso della prova di trazione con carico monoassiale questo è individuato dalle condizioni di snervamento; più complessa è la situazione nel caso di stati tensionali pluriassiali. Si deve ricorrere ai sistemi di riferimento principali definibili punto per punto in un corpo comunque sollecitato. I tre assi di un sistema principale individuano le tre direzioni lungo le quali le tensioni, dette principali, sono solo normali e sono nulle le tensioni tangenziali.

$$\tau_{12} = \tau_{21} = \tau_{23} = \tau_{32} = \tau_{13} = \tau_{31} = 0$$

I criteri di plasticizzazione più utilizzati sono quelli di Tresca e di Von Mises. In base al criterio di Tresca la deformazione plastica si manifesta solo se le tensioni principali non sono tutte uguali tra loro e quando la differenza tra la maggiore e la minore raggiunge un valore critico, indipendentemente se siano di trazione o di compressione. Gli stati tensionali "idrostatici", sia in trazione che in compressione, non producono deformazione plastica, per la quale c'è invece bisogno di tensioni tangenziali.

$$\begin{aligned}\sigma_1 - \sigma_2 &\geq 2 \tau^*, \text{ oppure} \\ \sigma_2 - \sigma_3 &\geq 2 \tau^*, \text{ oppure} \\ \sigma_3 - \sigma_1 &\geq 2 \tau^*\end{aligned}$$

Che, nella prova di trazione monoassiale diventa:

$$\begin{aligned}\sigma_2 = \sigma_3 &= 0 \\ \sigma_1 = \sigma_y &= 2 \tau^*\end{aligned}$$

Il criterio di plasticizzazione di Von Mises, sempre relativo a materiali isotropi, fa riferimento ad un valore critico del lavoro di deformazione elastica legata a variazione di forma e non di volume.

$$\sigma_{vm} = \left\{ \frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] \right\}^{1/2}$$

Che, nella prova di trazione monoassiale diventa:

$$\begin{aligned}\sigma_2 = \sigma_3 &= 0 \\ \sigma_{vm} &= \left\{ \frac{1}{2} [2 \sigma_1^2] \right\}^{1/2} = \sigma_y\end{aligned}$$

E' opportuno ricordare che la deformazione elastica, anche se trascurabile per semplicità di trattazione, è reversibile e viene recuperata alla fine di ogni ciclo di trattamento plastico. Nel caso di lavorazione per deformazione plastica, tale recupero può generare un profilo diverso da quello desiderato (distorsioni, imbarcamenti...) ovvero può rimanere confinato nell'interno del pezzo generando tensioni residue, che agiscono poi, con il loro segno algebrico, assieme alle sollecitazioni esterne applicate al pezzo in servizio. Le tensioni residue possono essere particolarmente pericolose per la sicurezza di funzionamento di un componente se vengono ignorate, mentre dovrebbero essere sommate algebricamente alle tensioni esterne. La loro eliminazione avviene con trattamenti termici di distensione che consistono in permanenze più o meno lunghe a temperature da 100 a 500°C.

Per individuare il legame tra tensioni e deformazioni nel campo plastico alle temperature di interesse per le grandi deformazioni, si ricorre non solo alle prove di trazione, ma anche a prove di compressione o di torsione che meglio rappresentano le condizioni delle sollecitazioni prevalenti durante le lavorazioni plastiche. La prova di torsione a caldo viene eseguita applicando un momento torcente ad una barra cilindrica portata alla temperatura di prova e misurando, per varie velocità di deformazione, la deformazione angolare, come riportato in fig. 12.3.

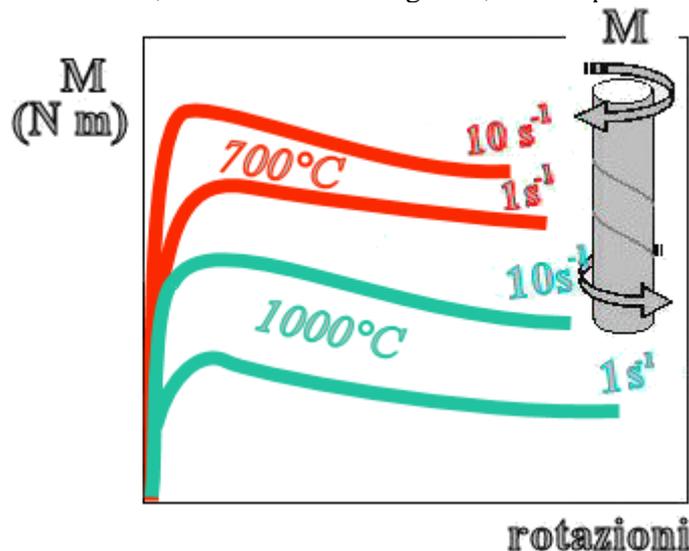


Figura 12.3 – Prova di torsione a caldo

Il comportamento di un materiale, in particolare quello meccanico, varia con la temperatura perché intervengono fenomeni, come trasformazioni allotropiche, formazione o dissoluzione di seconde fasi, variazioni di grandezza dei grani cristallini, variazioni delle proprietà meccani-

che (E, R_s, incrudimento...), interazioni metallo / ambiente..., che si sviluppano a varie temperature con cinetiche proprie, così da modificare sia in modo progressivo, sia in modo discontinuo, le caratteristiche di ogni singolo componente del materiale prima durante e dopo i trattamenti. Le caratteristiche di un materiale possono quindi variare da punto a punto in funzione di gradienti di composizione, di tensioni, di deformazioni, di temperature e, soprattutto, in funzione del tempo, che diviene così l'altro parametro indispensabile per descrivere la situazione complessiva. Una prima idea sull'effetto della temperatura si può ricavare attraverso la temperatura omologa θ , definita come rapporto tra la temperatura che interessa e la temperatura di fusione del materiale, espresse entrambe in Kelvin. Per valori di $\theta < 0,3$ si possono trascurare ad esempio gli effetti dello scorrimento viscoso, cioè del progredire della deformazione ($d\varepsilon / dt > 0$) in condizioni di sollecitazione costante. Ma nel campo delle grandi deformazioni plastiche, lo scorrimento viscoso, con i suoi modelli, rappresenta solo una componente minima del processo.

In fig.12.4 sono riportate alcune curve caratteristiche tensioni/deformazioni razionali per prove eseguite a diverse temperature e con differenti velocità di deformazione. All'aumentare della temperatura di prova ed al diminuire della velocità di deformazione diminuiscono le tensioni di scorrimento (*flow stress*). Le curve a destra riportano l'andamento della tensione di scorrimento al variare della temperatura. Per deformare gli acciai inossidabili austenitici occorrono maggiori sollecitazioni rispetto a quelli ferritici e rispetto agli acciai al carbonio e basso-legati; esiste un campo di temperature, delimitato dalla transizione tra stabilità delle fasi ferritica ed austenitica, nel quale è più facile deformare a basse temperature piuttosto che ad alte.

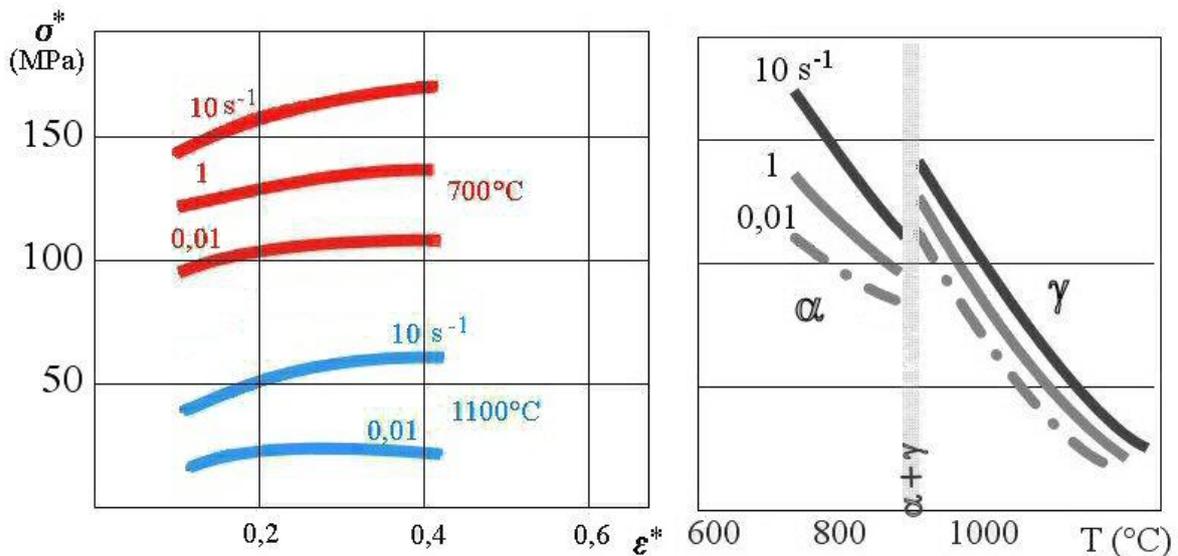


Figura 12.4 – Deformabilità di un acciaio ad alta temperatura a diverse velocità di deformazione ed in diversi campi di temperatura

Il legame tra tensioni e grandi deformazioni ad elevate temperature negli acciai non ha ancora dei modelli descrittivi validi ma fa ricorso a parametri empirici, come quello di Zener-Hollomon, definito come:

$$Z = \dot{\varepsilon} e^{Q/RT}$$

nel quale la velocità di deformazione $d\varepsilon/dt$ è correlata alla temperatura assoluta T attraverso l'energia di attivazione di processi di deformazione a caldo Q e la costante dei gas R . La relazione che lega una tensione, tipicamente quella di scorrimento o quella massima, alla deformazione è strutturata con leggi del tutto empiriche, come:

$$\sigma = \sigma(Z, \varepsilon)$$

Per Z sono state proposte relazioni, sempre empiriche, del tipo $Z = A (\sinh \alpha\sigma)^n$, nella quale A è una costante del materiale, α e n sono indipendenti dalla temperatura.

La relazione risultante è:

$$\dot{\epsilon} = A (\sinh \alpha\sigma)^n e^{-Q/RT}$$

In fig. 12.5 è riportata, in coordinate doppie logaritmiche, una curva caratteristica della tensione media di deformazione a caldo per un acciaio a basso tenore di carbonio, con i parametri sopra definiti.

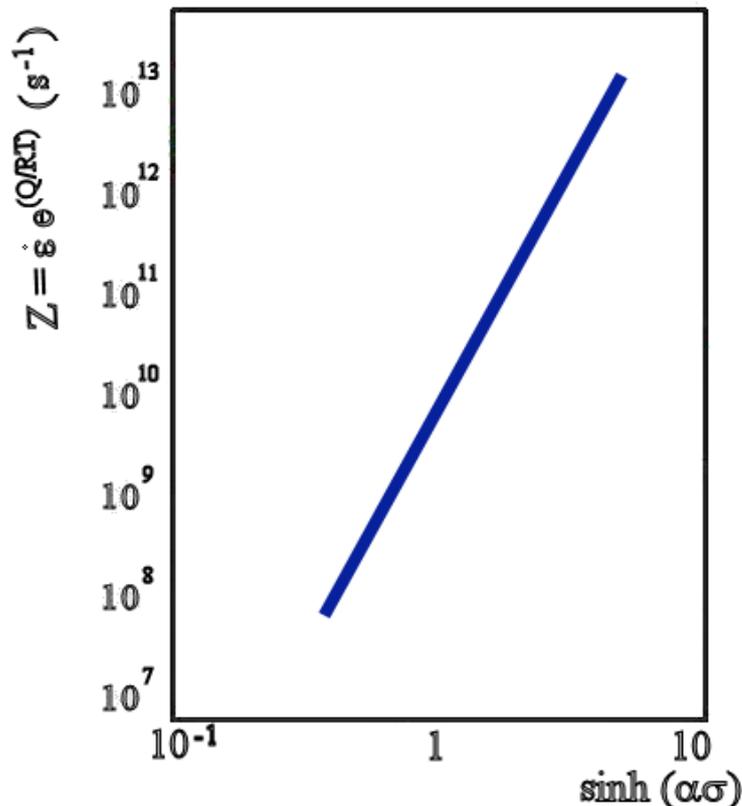


Figura 12.5 – Comportamento di deformazione a caldo per un acciaio a basso carbonio

Il comportamento di un materiale reale è ulteriormente complicato dalla presenza di fenomeni di ricristallizzazione, che possono avvenire durante la deformazione stessa (ricristallizzazione dinamica), che modificano le geometrie dei grani e, quindi, la risposta alle sollecitazioni esterne.

Dalla deformabilità si passa alla lavorabilità, definita come la capacità di assumere forme diverse sotto l'azione di sollecitazioni meccaniche, in assenza di fenomeni degenerativi, come la frattura o la formazione di strutture non compatibili con l'utilizzo del pezzo realizzato. Un materiale ben lavorabile sarà quello che presenta elevate deformazioni per basse sollecitazioni. Le sollecitazioni in gioco possono essere sia di trazione (ad esempio nella trafilatura), che di compressione (ad esempio nella fucinatura), per cui il materiale andrebbe caratterizzato nelle varie condizioni in cui può trovarsi ad essere lavorato.

Per quanto riguarda le velocità di deformazione $d\epsilon/dt$ applicate industrialmente, in fig. 12.6 sono riportate delle bande di valori caratteristici per lavorazioni a freddo, a caldo e per alcune prove sui materiali.

Una trattazione completa di quanto avviene nei processi di lavorazione per deformazione plastica è molto impegnativa per la molteplicità dei parametri che intervengono; in questa sede ci limiteremo ad esaminare alcuni aspetti didatticamente interessanti per la comprensione delle scelte e delle modalità operative durante le lavorazioni primarie in uno stabilimento siderurgico.

Verranno esaminati alcuni aspetti che condizionano la lavorabilità e le caratteristiche finali del prodotto, come l'anisotropia, la ricristallizzazione ed il raffreddamento a fine processo.

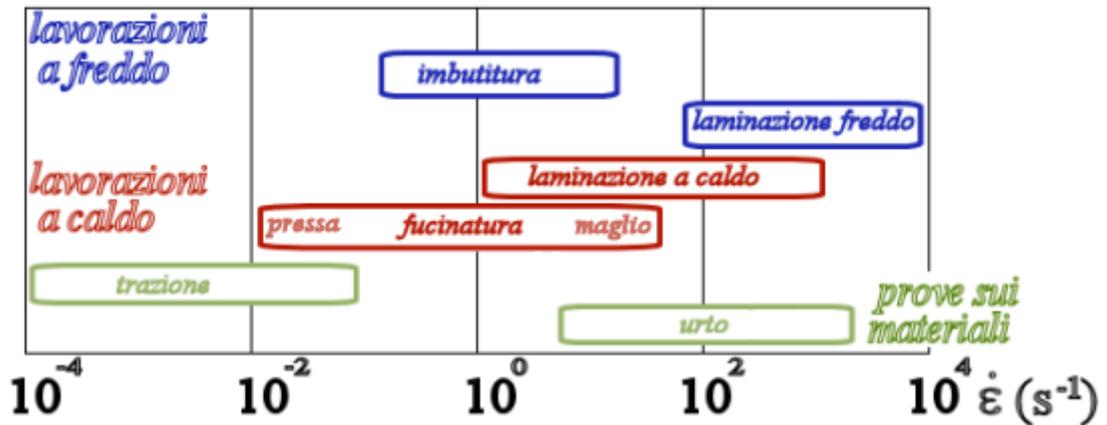


Figura 12.6 – Campi caratteristici delle velocità di deformazione

ANISOTROPIA DEL LAMINATO

La maggior parte dei prodotti siderurgici in commercio ha subito un trattamento di laminazione durante il ciclo tecnologico di lavorazione di cui rimane memoria, sia per la parte a caldo che per quella a freddo.

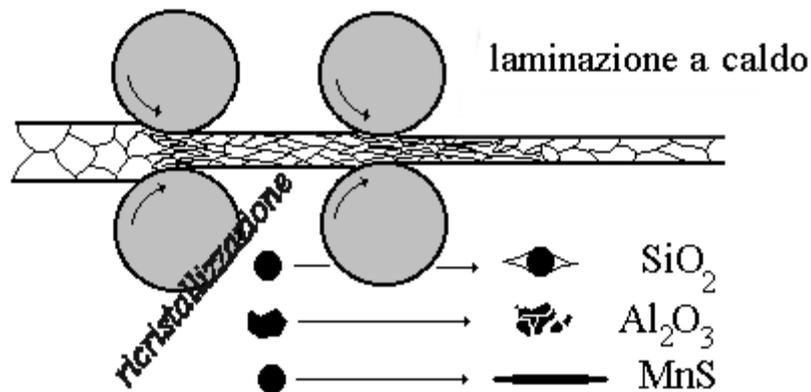


Figura 12.7 – Deformazione delle inclusioni e ricristallizzazione dinamica nella laminazione a caldo

La laminazione privilegia la deformazione del grezzo lungo una direzione principale di lavorazione, chiamata il lungo, ed, eventualmente nella direzione del largo (o trasverso) del laminaio piano, a scapito della terza direzione, che prende il nome di corto. Il materiale è, quindi, costretto ad una variazione di forma, con frantumazione dei grani cristallini formati all'atto della solidificazione e con la eventuale ricostituzione di una struttura cristallina dovuta alla ricristallizzazione.

Una considerazione va fatta per i difetti presenti nel solido, ed in particolare per le inclusioni non metalliche. Le inclusioni, che hanno proprie caratteristiche chimiche e fisiche, sono sottoposte alle tensioni ed alle deformazioni locali che si sviluppano durante il processo di lavorazione, reagendo in modo diverso dalla matrice metallica (fig.12.7).

Escludendo l'eventuale fusione durante la permanenza ad alta temperatura, che può comportare un danneggiamento irreversibile del materiale, le inclusioni non metalliche possono essere più o meno deformabili della matrice; il loro effetto può variare, al variare della temperatura, in funzione del contenuto, della distribuzione, delle dimensioni, della natura chimica e della orientazione. Solfuri e silicati di manganese, ad esempio, sono in genere basso fondenti e ben deformabili a caldo e seguono i processi locali di deformazione, si adattano alle forme che il

materiale va via via assumendo e conservano memoria incancellabile della storia del pezzo; gli ossidi sono in genere meno deformabili e durante le lavorazioni possono fratturarsi e frammentarsi, costituendo dei punti deboli per l'innesco e la propagazione di fratture nel prodotto finito. Anche l'interfaccia inclusione/metallo giuoca un ruolo fondamentale nel generare delle condizioni pericolose: la decoesione tra le due fasi e/o la diversa deformabilità relativa generano delle cavità assimilabili a cricche.

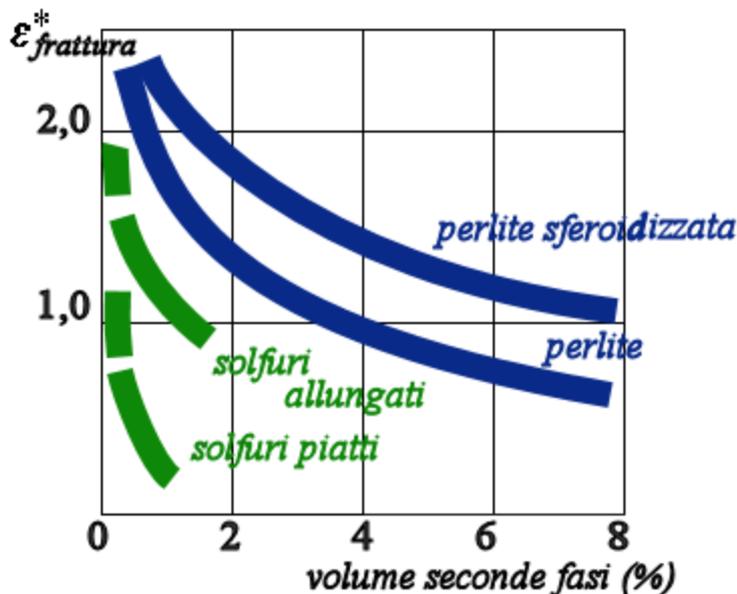


Figura 12.8 – Effetto della presenza di seconde fasi sulla duttilità dell'acciaio

Durante i processi di lavorazione ad alta temperatura possono sopraggiungere fenomeni di danneggiamento e rottura con meccanismi di tipo duttile di accumulo e coalescenza di vuoti, che dipendono dalla temperatura e dalle condizioni di applicazione del carico (σ , ϵ , $d\epsilon/dt$...), con grave danno non solo al prodotto, ma anche all'impianto. Seconde fasi, come inclusioni, nitruri e carburi, presenti nell'acciaio ne condizionano la capacità di sopportare sollecitazioni e deformazioni senza rottura. In fig. 12.8 è riportata, ad esempio, l'influenza del tipo e del volume delle seconde fasi sulla deformazione massima a rottura di un acciaio: l'effetto è simile, ma differenziato in base alla natura ed alla forma delle seconde fasi.

Le inclusioni molto dure, come quelle a base di allumina possono danneggiare gli utensili delle eventuali lavorazioni per asportazione di truciolo, mentre i solfuri possono facilitare la formazione del truciolo, con un effetto apprezzato nelle produzioni in grande serie, tanto da richiedere acciai risolforati, con $S > 0,1\%$, quando non siano prescritte elevate prestazioni meccaniche e fratturistiche.

Accanto alle caratteristiche meccaniche convenzionali (R_s , R_m , $A\%$, Z), è opportuno conoscere, per valutare il comportamento in servizio, la tenacità, desumibile da prove di meccanica della frattura (K_{Ic}) o da prove di resilienza (KU, KV, TT = temperatura di transizione duttile/fragile), quando non sussistono i requisiti geometrici per ricavare un provino valido. Anche queste caratteristiche "fratturistiche" dipendono fortemente dalle orientazioni tra superfici su cui avviene la frattura e direzioni di lavorazione. Le caratteristiche sul "corto", che comportano una superficie di frattura parallela ai piani di laminazione, sono tipicamente inferiori a quelle sul "lungo" o sul "traverso" e condizionano fortemente l'impiego di prodotti laminati in stati tensionali applicati nella direzione del corto, per il già citato rischio di *lamellar tearing*.

Le sigle S = corto (*short*), L = lungo (*longitudinal*) e T = traverso (*transverse*) di fig.12.9 individuano le orientazioni di prelievo dei provini rispetto alle direzioni di laminazione. L'orientazione del provino CT è individuata da una coppia di sigle: la prima indica la direzione di applicazione del carico, la seconda la direzione di propagazione della cricca, come mostrato in fig. 12.9. Considerazioni analoghe valgono per i provini prelevati su pezzi fucinati, trafilati,

estrusi, nei quali è possibile individuare delle direzioni longitudinali, radiali, tangenziali di probabile anisotropia.

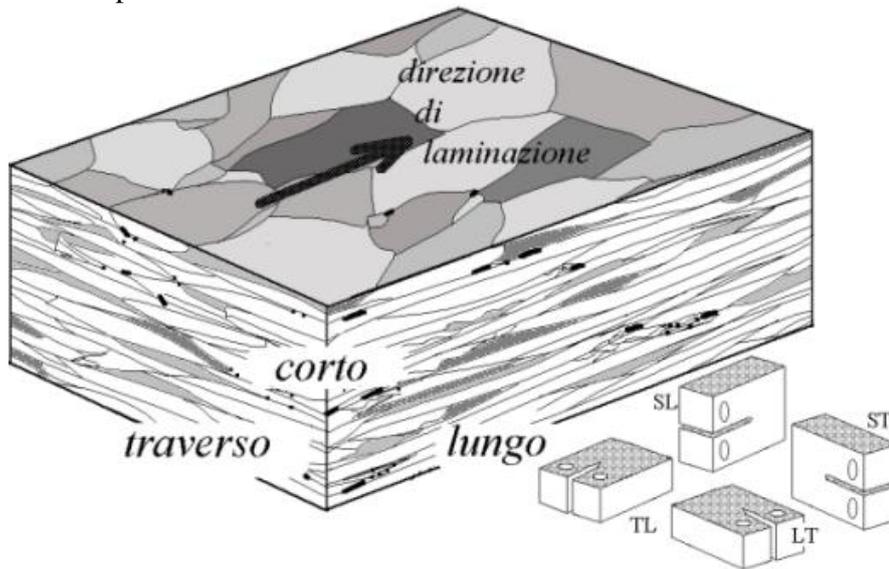


Figura 12.9 – Orientazioni e morfologie dei provini CT in un laminato non ricristallizzato

Della laminazione a caldo rimane traccia nella deformazione delle inclusioni non metalliche, allungate nella direzione di laminazione, che nessun trattamento termico riuscirà a cancellare; delle lavorazioni a freddo rimane traccia anche nella orientazione preferenziale dei grani, profondamente deformati nella direzione del lungo e del trasverso in una microstruttura detta *pan-cake*. Entrambe questi effetti portano ad una anisotropia del materiale che può essere non tollerabile, con comportamenti meccanici e tecnologici sul corto inferiori a quelli sul "lungo" sia in termini di duttilità che di tenacità (fig.12.10). Se il prodotto finito non ha sollecitazioni fuori del piano di laminazione, l'anisotropia del prodotto commerciale può essere accettabile, o desiderata per alcune applicazioni.

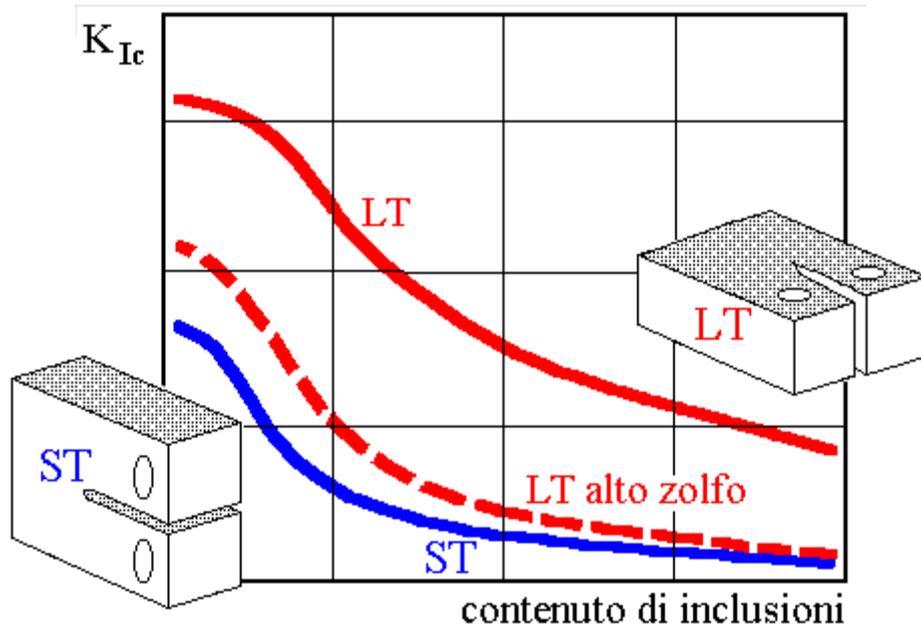


Figura 12.10 – Anisotropia nei laminati in funzione del contenuto di inclusioni e per diversi valori del contenuto di zolfo

Nei prodotti laminati commerciali, gli acciai al carbonio e basso-legati, assommano talvolta alle anisotropie dei grani e delle inclusioni, già evidenziate nelle figg. 12.9 e 12.10, delle strut-

Dispense di Siderurgia – edizione marzo 2013 12-205

ture a bande, ad esempio, di ferrite alternate con bande di perlite, allineate nel piano di laminazione. Eventuali disomogeneità compositive indotte dalla solidificazione possono permanere anche per tempi lunghi, ad alta temperatura, al di sopra di A_3 , quando l'acciaio è tutto austenitico, con zone più ricche di elementi di lega, sia gammageni, come Mn, Ni e C che alfaigeni, come Si, Mo e Cr. Se le permanenze ad elevata temperatura non sono sufficienti a cancellare, per meccanismi di diffusione, le disomogeneità, il processo di laminazione spalma nella direzione del lungo zone ricche di elementi segregati, alternandole a zone povere. Al raffreddamento lento, come illustrato in fig. 12.11 per un acciaio contenente C e Mn, la ferrite si forma prima della perlite e la trasformazione avviene prima nelle bande poco legate, che hanno le curve di trasformazione spostate verso sinistra: questo esalta la disomogeneità preesistente, perché l'elemento più facilmente diffusibile, il carbonio, tende naturalmente a segregare verso le zone ancora austenitiche o verso quelle perlitiche in formazione, abbandonando le zone ferritiche. Questo difetto si somma ai precedenti, creando situazioni di bassa affidabilità del materiale a seguito di trattamenti termici, perché le zone perlitiche hanno una maggiore temprabilità e sono naturalmente più dure di quelle ferritiche: si verrebbe a realizzare una struttura a sandwich di zone diverse per caratteristiche strutturali e di comportamento meccanico. Tale caratteristica, se controllata dall'operatore, può essere sfruttata, per la coesistenza di meccanismi diversi che possono favorire la formazione, ad esempio, di zone martensitiche dure e fragili, intervallate da zone perlitiche o bainitiche più tenaci.

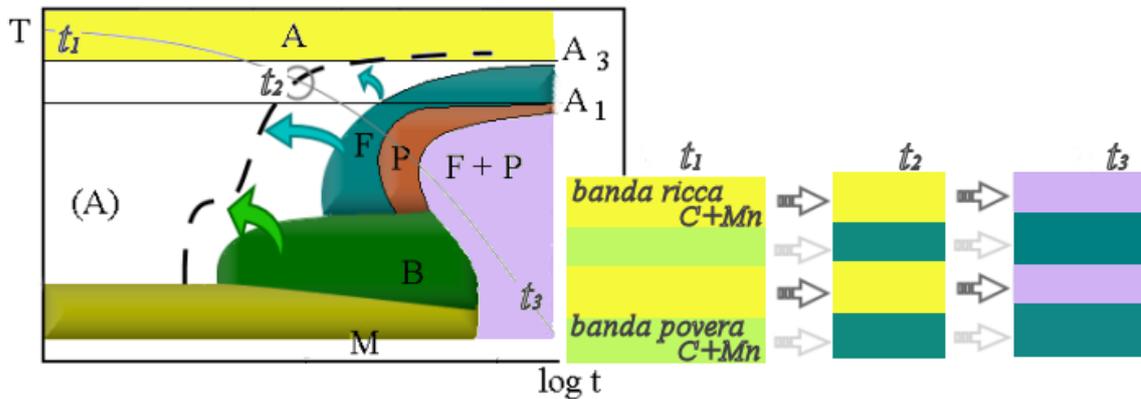


Figura 12.11 – Permanenza di strutture a band e in acciaio al carbonio. Le zone più povere di elementi di lega tendono a spostare le curve CCT verso sinistra, come indicato dalle frecce. Al raffreddamento lento da una condizione austenitica, queste stesse zone tendono a formare ferrite prima di perlite, espellendo gli elementi gammageni ed esaltando la disomogeneità iniziale.

Anche se non ci occuperemo dello stampaggio e del profondo stampaggio di laminati piani, tecnologie di grande interesse nell'industria automobilistica, l'elevato tonnellaggio di prodotti siderurgici destinati a subire tale lavorazione suggerisce l'opportunità di richiamare alcuni concetti sulla formabilità a freddo. La definizione di formabilità a freddo è associata alla capacità di un laminato piano di assumere concavità e convessità senza difetti sotto l'azione di una forza. Tale capacità dipende dalla geometria del sistema, dagli utensili (punzone, matrice e premilamiera) e dalla macchina impiegati; ma anche da parametri più locali, come le modalità di applicazione dei carichi, le velocità, le temperature, le condizioni tribologiche (lubrificazione, finitura superficiale) e, soprattutto, le caratteristiche del materiale, sia strutturali che di superficie.

Occorre ricordare che la deformabilità a freddo deve tener conto dei parametri già definiti come R_s , R_m e A_0 . Un basso valore di R_s permette una facile deformazione, purché A_0 sia elevato; in realtà queste caratteristiche sono state definite in condizioni di sollecitazione monoassiale e non sono sufficienti a definire il comportamento nelle condizioni di sollecitazioni miste tipiche dello stampaggio.

E' utile allora definire due nuovi parametri:

- il coefficiente di anisotropia, r
- l'esponente di incrudimento, n

Il primo (fig.12.12) misura la deformabilità di una lamiera attraverso il rapporto tra le deformazioni logaritmiche nella larghezza $\Phi_l = \ln(l_f / l_i)$ e nello spessore $\Phi_s = \ln(s_f / s_i)$ su un provino tirato monoassialmente:

$$r = \Phi_l / \Phi_s = \ln(l_f / l_i) / \ln(s_f / s_i)$$

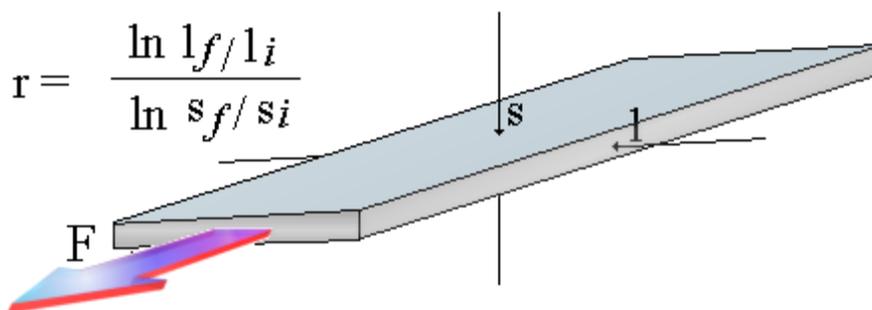


Figura 12.12 – Il coefficiente di anisotropia r

Ogni valore diverso da 1 testimonia un comportamento anisotropo tra il piano e lo spessore; in genere è presente anche una anisotropia sul piano, che si evidenzia variando la direzione del provino rispetto alla direzione di laminazione, e che suggerisce l'uso di un coefficiente r medio. Valori di r elevati sono in genere favorevoli per lo stampaggio profondo (fig.12.13); valori tipici per gli acciai sono compresi tra 1 e 2, per le leghe di titanio si arriva fino a 6. Una diminuzione di r può essere causata dalla presenza di elementi indesiderati, come Sn ed As, come già visto parlando dei clean steel.

Il parametro n valuta il comportamento all'incrudimento, simulando la curva $\sigma^* - \varepsilon^*$ in campo plastico, come già visto, con la formula:

$$\sigma^* = k [\varepsilon^*]^n$$

In genere si cercano alti valori di entrambe i parametri r ed n , mentre un basso valore di R_s permette di avere elevate deformazioni con poco sforzo. Un valore elevato di n permette una buona deformabilità in campo plastico prima dell'innescio di fenomeni di instabilità, come indicato in fig. 12.13 in basso a sinistra. Il materiale con basso incrudimento può subire una pericolosa riduzione locale dello spessore del prodotto stampato, con rischio di rotture del manufatto durante la lavorazione.

Per ottenere una buona stampabilità si ricorre ad acciai a bassissimo tenore di carbonio ed azoto, costituiti prevalentemente di ferrite e con grano cristallino di non piccole dimensioni. All'aumentare delle dimensioni del grano cristallino, infatti, secondo la legge di Hall-Petch diminuisce R_s e, secondo la relazione di Morrison, aumenta n :

$$R_s = R_{s*} + \beta^* d^{-1/2}$$

$$n = 5 / (10 + d^{-1/2})$$

Il grano ferritico non può però essere troppo grande perché c'è il rischio, in presenza di snervamento a caduta di carico, di deformazioni superficiali (bucce d'arancio, *orange peel*) commercialmente non accettabili. Alti valori di r possono poi essere raggiunti mediante un'opportuna scelta dei parametri di laminazione e di ricottura. Gli acciai da profondo stampaggio (*deep drawing quality*) saranno perciò a bassissimo tenore di interstiziali come C e N (individuati da sigle come *interstitial free IF* o *ultra low carbon ULC*, con tenori di carbonio inferiori a 0,010% fino a meno di 0,003% e di azoto al di sotto di 0,002%), degassati sotto vuoto per ridurre il tenore di ossigeno residuo. L'ottimizzazione dei parametri per lo stampaggio può, d'altra parte, portare alla fabbricazione di un prodotto con caratteristiche meccaniche troppo basse per le necessità di servizio: si ricorre allora, in contrasto con quanto appena visto, ad acciai con carichi di snervamento più elevati, ottenuti con incrudimento, grana fine, alligazione, trattamenti

termici, fino ad arrivare agli acciai ad alta resistenza per stampaggio indurenti per precipitazione di carburi di Nb e Ti o agli acciai dual-phase contenenti ferrite e martensite.

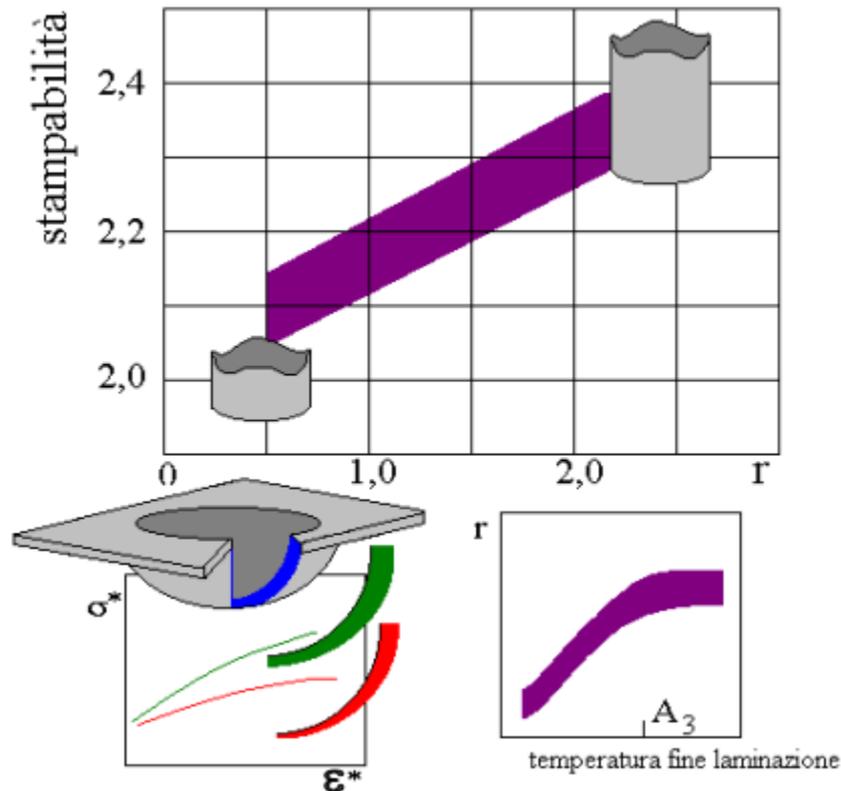


Figura 12.13 – Stampabilità di un acciaio

LA RICRISTALLIZZAZIONE

Le deformazioni a "bassa" temperatura su un materiale metallico producono un reticolo di dislocazioni con una densità che varia da 10^{12} m/m^3 fino ad un massimo di 10^{16} m/m^3 . Le distorsioni reticolari ad esse connesse provocano un immagazzinamento di energia che si rende disponibile per un riassetto della struttura. A "bassa" temperatura il processo si svolge con una cinetica molto lenta; prevede inizialmente una diminuzione delle tensioni interne residue dalla lavorazione meccanica e poi un movimento di dislocazioni in configurazioni di minor energia.

Aumentando la temperatura non si hanno fenomeni evidenti finchè si raggiunge un livello caratteristico, chiamato **temperatura di ricristallizzazione**, in corrispondenza della quale d'improvviso si libera l'energia disponibile con formazione e sviluppo di grani cristallini. Riassetto (*recovery*), ricristallizzazione (*recrystallization*) e crescita dei grani (*grain growth*), sono fenomeni termicamente attivati, che hanno bisogno di una *driving force* in grado di far superare le barriere energetiche che si oppongono al raggiungimento di una conformazione cristallina di minore difettosità. La ricristallizzazione avviene con un processo di nucleazione e crescita guidate dall'energia immagazzinata all'atto della deformazione, secondo direzioni privilegiate; il processo si sviluppa con il movimento delle dislocazioni che si riorganizzano o si annullano, diminuendo la difettosità del sistema (fig. 12.14). La ricristallizzazione ad alte temperature può avvenire durante il processo stesso di deformazione plastica, prendendo il nome di **ricristallizzazione dinamica**, oppure in tempi successivi, a seguito di lenti raffreddamenti o di trattamenti termici specifici.

La temperatura di ricristallizzazione non è univocamente definita ma è funzione dell'energia immagazzinata ed è quindi tanto più alta quanto minore è la deformazione preesistente. Negli acciai al carbonio e basso-legati le temperature di ricristallizzazione sono inferiori ad A_1 .

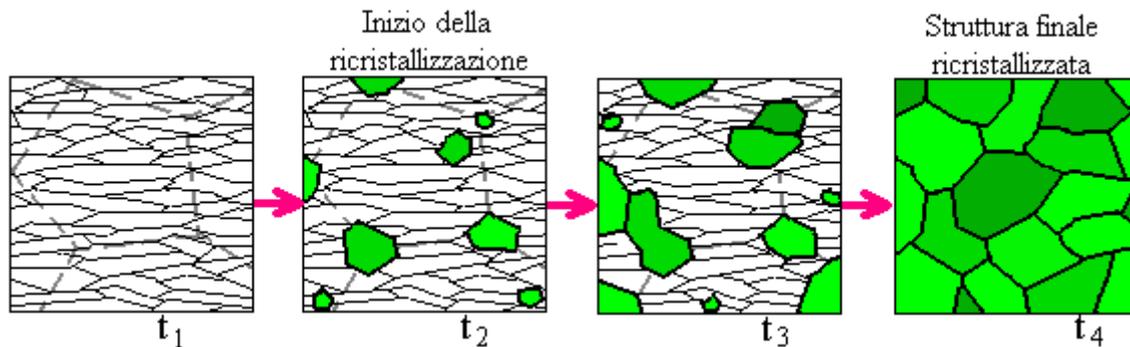


Figura 12.14 – Schema del fenomeno della ricristallizzazione. In tratteggio sono riportati i bordi dei grani austenitici primari

Il valore della temperatura di ricristallizzazione viene utilizzato per classificare convenzionalmente le lavorazioni per deformazione plastica tra quelle che avvengono ad "alta" e quelle che avvengono a "bassa" temperatura: chiameremo le prime " lavorazioni a caldo " e le seconde " lavorazioni a freddo ". Se la deformazione plastica avviene al di sotto della temperatura di ricristallizzazione, il prodotto finale è caratterizzato da una struttura fortemente distorta nella quale non è riconoscibile l'ordine a lungo raggio caratteristico dei singoli grani. La ricristallizzazione dinamica si sviluppa in tempi tanto più brevi quanto maggiore è la temperatura cui il materiale è mantenuto; un successivo soggiorno del materiale ad "alta" temperatura provoca solo il fenomeno dell'ingrossamento del grano (*grain growth*) per riduzione progressiva dei bordi di grano, per il quale alcuni grani si sviluppano a spese di altri. La *driving force* in questo caso è data dalla diminuita estensione dei bordi di grano, che sono zone intrinsecamente difettose e ad alto contenuto energetico.

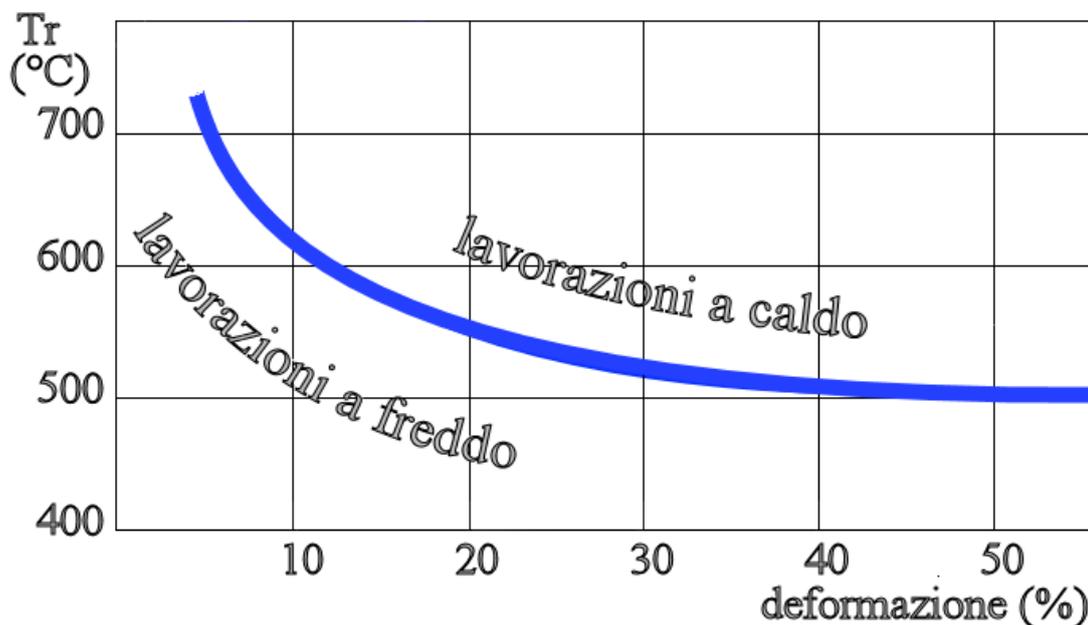


Figura 12.15 – Temperature di ricristallizzazione per un acciaio al carbonio in funzione della deformazione precedentemente subita

La crescita del grano può essere omogenea, con una distribuzione finale di grani di dimensioni uniformi, ma può degenerare in situazioni locali nelle quali alcuni grani si accrescono in modo abnorme, creando una situazione finale di disomogeneità strutturale e di comportamento. L'importanza della dimensione del grano cristallino è stata evidenziata dalla relazione di Hall-Petch: nel caso ideale l'obiettivo è di ottenere un grano fine cui corrispondono elevate caratteristiche tensili senza diminuzione di tenacità. Nel caso degli acciai la temperatura di ricri-

stallizzazione, funzione del tasso di deformazione, è dell'ordine di 500°C (fig. 12.15); quindi una lavorazione a caldo è decisamente condotta al di sopra della temperatura ambiente, mentre una lavorazione a freddo non significa necessariamente che il materiale non sia riscaldato. Le laminazioni con forti riduzioni di spessore sono eseguite a caldo così da avere condizioni meno onerose di sollecitazione meccanica sui cilindri e minore potenza impegnata. Per ottenere una forte riduzione di spessore lavorando a freddo, sarebbe necessario operare con passate di piccola entità, seguite da trattamenti di ricottura in grado di cancellare l'incrudimento prodotto.

Nella laminazione controllata, invece, la temperatura finale del laminato può entrare nel campo "freddo" così da poter affinare la struttura austenitica e guidare la trasformazione austenite \Rightarrow ferrite verso la formazione di grani di piccole dimensioni. La trasformazione $\gamma \Rightarrow \alpha$ avviene in modo diverso se parte da grani austenitici ricristallizzati o non: se le ultime passate sono effettuate a temperatura sufficientemente bassa da non permettere la formazione di grani austenitici, si ottiene una struttura finale a grani ferritici fini ed uniformi.

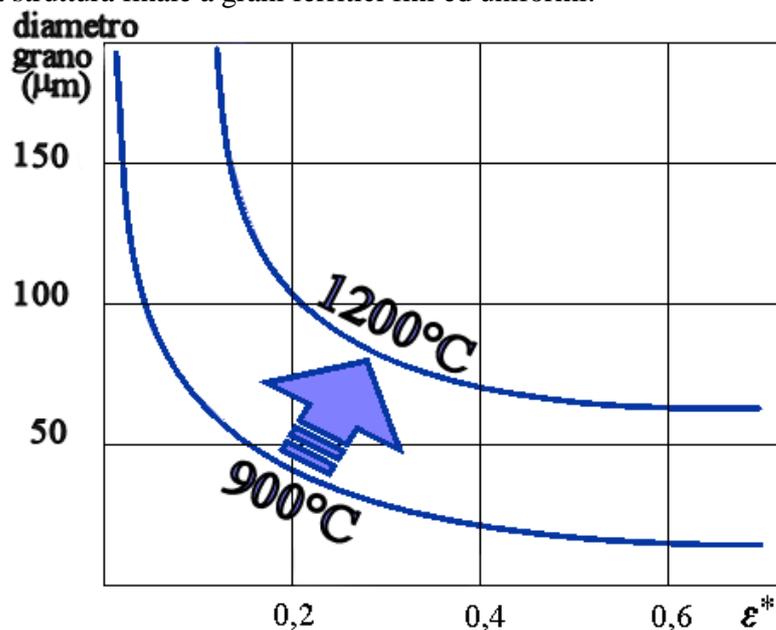


Figura 12.16 – Ingrossamento del grano di ricristallizzazione in funzione della deformazione iniziale e della temperatura di laminazione

Per prevedere le dimensioni finali del grano, si ricorre a formule empiriche basate sul parametro di Zener-Hollomon. Se sono soddisfatte le condizioni critiche di ϵ e di $d\epsilon/dt$, il diametro equivalente del grano D nella ricristallizzazione dinamica ed in quella statica, per una frazione prefissata di ricristallizzazione valgono:

$$D_{\text{din}} = A Z^m$$

$$D_{\text{stat}} = B \epsilon D_0^p Z^n$$

In fig.12.16 è riportato l'andamento caratteristico delle curve che rappresentano le dimensioni finali del grano ricristallizzato ed "ingrossato" in funzione del tasso di deformazione e della temperatura di laminazione, nel campo di stabilità dell'austenite. All'aumentare della temperatura di trattamento aumentano le dimensioni finali del grano. Un'elevata deformazione iniziale, creando numerosi germi di ricristallizzazione induce una dimensione più contenuta dei grani ricristallizzati anche per trattamenti ad elevate temperature. Se, invece, la deformazione è modesta, è difficile ottenere un prodotto a grana fine anche per basse temperature di ricristallizzazione, perché la crescita dei grani grossi è privilegiata rispetto alla nucleazione di molti piccoli grani.

L'efficacia di alcuni elementi nel controllo dell'ingrossamento del grano austenitico è individuata dalla temperatura di non ricristallizzazione: come si vede in fig. 12.17, il niobio appare molto efficace perché forma dei precipitati NbC e $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ ben al di sopra di A_{r3} purché sia alto il prodotto $\text{Nb} \times \text{C}$ e sia elevata la deformazione plastica dell'austenite. Le dimensioni finali del

grano ferritico sono controllate sia dalle ridotte dimensioni del grano austenitico di partenza che dalla successiva precipitazione di carbonitruri durante il raffreddamento. La velocità di raffreddamento deve essere ben controllata, perché un raffreddamento troppo veloce impedisce la formazione di precipitati ed uno troppo lento provoca la coalescenza di precipitati grossolani poco efficaci nel contenimento della grandezza del grano finale.

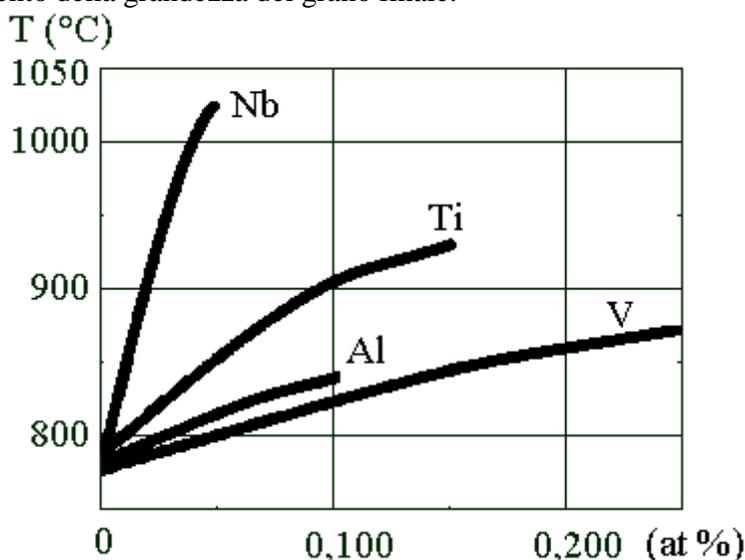


Figura 12.17 – Temperature di ricristallizzazione al variare della concentrazione di alcuni elementi di lega

INTERAZIONE CON L'AMBIENTE

Nel corso delle lavorazioni a caldo l'acciaio permane in contatto con l'atmosfera e con eventuali liquidi lubrificanti o refrigeranti ad una temperatura elevata, per tempi più o meno lunghi. Gli ossidi che si formano negli acciai non legati sono tipicamente strutturati in tre strati a contenuto di ossigeno decrescente dall'esterno verso l'interno. Ad uno strato esterno a base prevalente di ematite (Fe_2O_3) segue uno strato intermedio a base di magnetite (Fe_3O_4), mentre lo strato a contatto con il metallo consiste in una wüstite (FeO_x) a tenore variabile di ossigeno (fig. 1.10). Le cinetiche di ossidazione del ferro hanno andamenti ben noti.

Tipicamente la legge di accrescimento dello spessore s di ossido su una superficie piana di ferro, nel tempo t è del tipo:

$$s = k_0 t^n$$

nella quale l'esponente n assume spesso il valore $\frac{1}{2}$ e rappresenta in tal caso una legge parabolica. Lo spessore di ossido si forma velocemente, ma cresce con velocità sempre minore per un effetto protettivo della scaglia già formata sul metallo sottostante. Se la crescita è parabolica, la velocità di crescita è inversamente proporzionale allo spessore già formato, come già visto per la legge che regola lo spessore di solidificazione.

$$ds/dt = k_0 / 2 \sqrt{t} = k^*/s$$

Sperimentalmente è più facile misurare l'aumento di peso Δp per unità di superficie e di tempo, prodotto dallo spessore s di ossido e convertire il peso in spessore, anche con l'aiuto di sezioni metallografiche dei pezzi ossidati.

Nella ossidazione di acciai legati ed alto legati intervengono fenomeni più complessi, come la formazione di ossidi di elementi a maggiore affinità con l'ossigeno, come prevedibile dai diagrammi di Ellingham (fig. 2.1) e come mostrato in fig. 12.18 per quanto riguarda le costanti paraboliche di leghe Fe-Cr al variare del tenore di Cr. All'aumentare del tenore di cromo l'acciaio si ossida sempre più facilmente finché rimane al di sotto di 8-10%. Per contenuti superiori a 10-12% si entra nel campo degli acciai inossidabili. La formazione di una scaglia protettiva, molto ricca in cromo, riduce drasticamente l'aumento di peso per ossidazione.

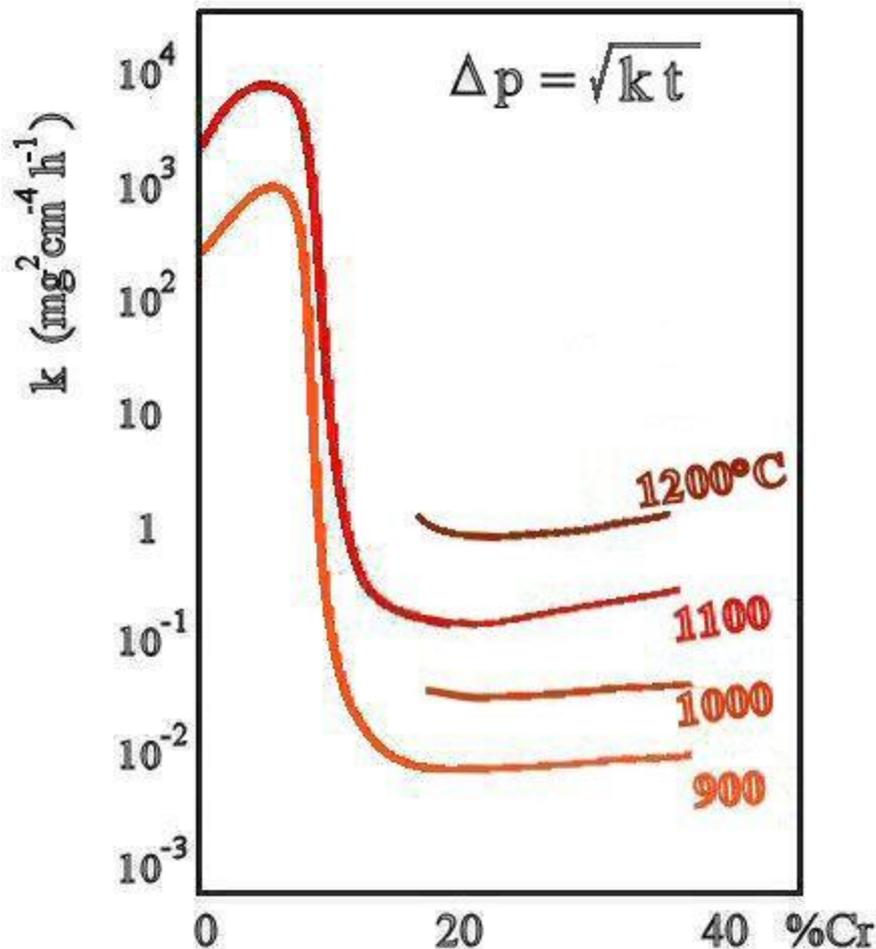


Figura 12.18 – Costanti paraboliche di ossidazione in aria per leghe Fe-Cr espresse come aumento di peso per unità di superficie

Il contatto con i cilindri di laminazione, o con altri eventuali strumenti, comporta una deformazione e/o rottura dello strato di ossido ed una cinetica di ossidazione più rapida di quella prevista in condizioni non perturbate, perché lo spessore già formato, frantumandosi, perde una parte della capacità protettiva.

Nella laminazione di una lamiera, si hanno dei forti scambi termici tra il metallo in fase di lavorazione e l'ambiente circostante più freddo, con fenomeni di conduzione (laminato/rulli), convezione (con aria ed eventuali liquidi refrigeranti) ed irraggiamento. Il fenomeno è di difficile soluzione anche trascurando le zone di deformazione plastica nell'interazione con i cilindri laminatori. L'evoluzione termica nel metallo, considerando x (spessore), y (larghezza) e z (direzione di laminazione) le tre direzioni ed q l'energia generata per unità di tempo e di volume, è definita da:

$$\frac{\partial}{\partial x}(K \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(K \frac{\partial T}{\partial z}) + q = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

Le condizioni iniziali ed al contorno sono definite dai meccanismi di trasmissione termica, prevalentemente, di irraggiamento e convezione per temperature maggiori di 600-800 °C e di sola convezione per temperature inferiori.

Durante la laminazione, la temperatura deve essere mantenuta nel campo previsto per le lavorazioni a caldo ed il raffreddamento deve essere limitato. A fine deformazione plastica, invece, il materiale deve spesso essere raffreddato energicamente, ad esempio con una lama o con getti d'acqua, se interessa favorire od ostacolare particolari trasformazioni strutturali, che vanno dall'affinamento del grano fino ad una vera e propria tempra. Nel caso di laminazione a nastro, il laminato viene avvolto in bobine a temperature dell'ordine di 550-750°C e lasciato raffreddare naturalmente per alcuni giorni. Macroscopicamente la geometria della bobina è quella di un tronco di cilindro cavo internamente. Per valutare cosa succede effettivamente al variare della

temperatura, non si può prescindere da una visione locale delle condizioni di scambio termico, come schematizzato in fig.12.19.

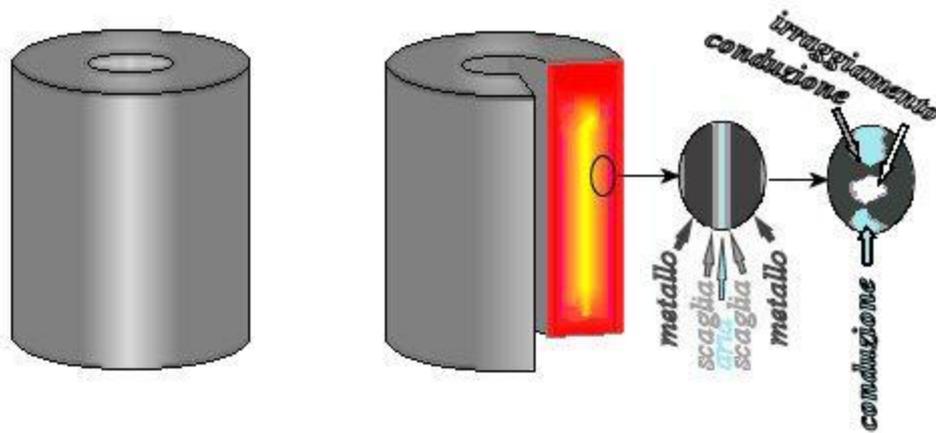


Figura 12.19 – Schema di raffreddamento naturale di un coil e ingrandimento sulle interfacce presenti.

Nelle bobine si produce un raffreddamento per conduzione, convezione ed irraggiamento, molto disomogeneo tra spire centrali e periferiche e tra cuore e bordi, con una maggior permanenza ad alta temperatura al raffreddamento del cuore delle spire centrali. Per una valutazione delle cinetiche locali di raffreddamento, a scala microscopica, occorre ricordare che il sistema è costituito dal nastro di acciaio, ricoperto su entrambe le facce da uno spessore di scaglia ed isolato ulteriormente da un sottile spessore di aria di dimensioni variabili da punto a punto. I meccanismi locali di trasmissione del calore (ovale a destra di fig. 12.19) avvengono per conduzione sui punti di contatto metallo-metallo e scaglia-scaglia, sempre per conduzione attraverso il gas quando è presente come strato intermedio, e per irraggiamento, quando sono presenti delle sacche di vuoto. Il meccanismo controllante della trasmissione del calore nei coils di acciaio è quello della conduzione attraverso lo strato di gas. Ricordando che la trasmissione del calore nei metalli è di alcuni ordini di grandezza maggiore di quella dei gas, ogni azione che promuove la compattazione delle spire, come la forza di serraggio, riducendo gli spazi occupati dai gas, migliora la conduzione.

Le tipiche velocità globali di raffreddamento all'aria della bobina sono dell'ordine di 20 °C/h alle più alte temperature, con valori di un ordine di grandezza superiore per le spire esterne. Il raffreddamento naturale di un acciaio lavorato a caldo che viene avvolto a temperature tra 550 e 750°C, ha, quindi, una durata di alcuni giorni. I tempi si allungano se i coils vengono impilati in due o tre livelli in verticale, per esigenze di spazio. Controllando accuratamente la temperatura di inizio avvolgimento e le modalità di scambio termico, si riescono a gestire trasformazioni allotropiche e precipitazioni di seconde fasi.

Problemi analoghi si incontrano al riscaldamento: gli eventuali trattamenti di ricottura o di ricristallizzazione, che servono a rigenerare la struttura cristallina, vengono effettuati sui coils in forni in ambiente controllato. I trattamenti termici vengono spesso eseguiti in atmosfera di idrogeno, che ha una conducibilità termica, Tab. 1.6, ($K_{H_2} = 0,168 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) ben maggiore di quelle dell'argon ($K_{Ar} = 0,016 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), dell'ossigeno ($K_{O_2} = 0,024 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) e dell'azoto ($K_{N_2} = 0,024 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), così da favorire una buona omogeneità termica in un ambiente sicuramente non ossidante.

Sul nastro laminato a freddo la ricottura può essere effettuata:

- in modo discontinuo (*batch*) in forni tradizionali, tipicamente a campana, inserendo più coils per volta, per la durata di molte ore (fig. 12.20);
- in continuo svolgendo il nastro e facendolo passare lungo un percorso tortuoso in un forno mantenuto a temperatura (fig. 12.21), per la durata complessiva di alcuni minuti. La continuità di alimentazione è garantita, in ingresso, dalla saldatura testa-coda in linea tra la parte finale di un coil e quella iniziale del coil successivo, con tecniche ad arco, a resistenza o ad

induzione ad alta frequenza. Per un'efficace giunzione occorre che i lembi siano accuratamente preparati ed allineati. All'uscita del processo una stazione di taglio reintroduce la discontinuità prima del riavvolgimento in coil.

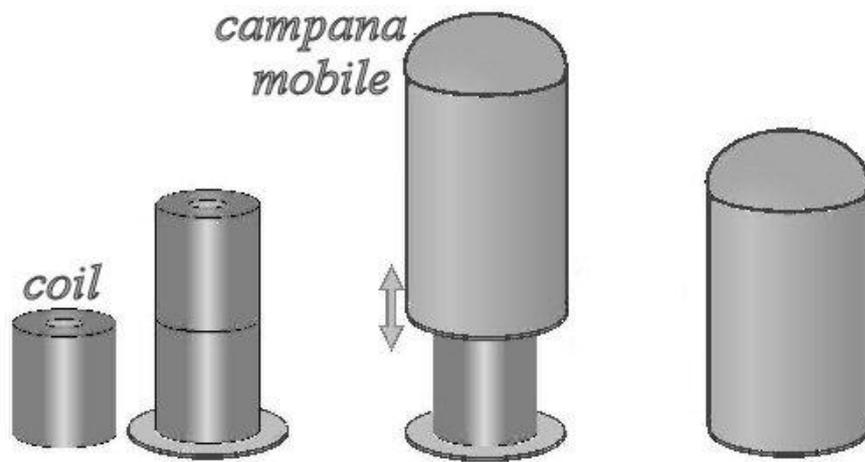


Figura 12.20 – Schema di impianto di ricottura in forno a campana con elemento riscaldante mobile in atmosfera controllata

In figura 12.21 è schematizzato un impianto di ricottura in continuo (*continuous annealing*) a monte dello *skin pass*; non è riportata la stazione di sgrassaggio ma solo quelle di accumulo (*looper*), che servono da polmone alla alimentazione in continuo, per compensare gli inevitabili rallentamenti durante la sostituzione dei coils in entrata ed in uscita dall'impianto. Il sistema di accumulo si basa sulla possibilità di variare la distanza tra rulli fissi e rulli mobili, così da allungare od accorciare il tragitto e permettere un'alimentazione costante nella parte riservata al trattamento termico anche se il nastro, in entrata o in uscita, è momentaneamente immobile.

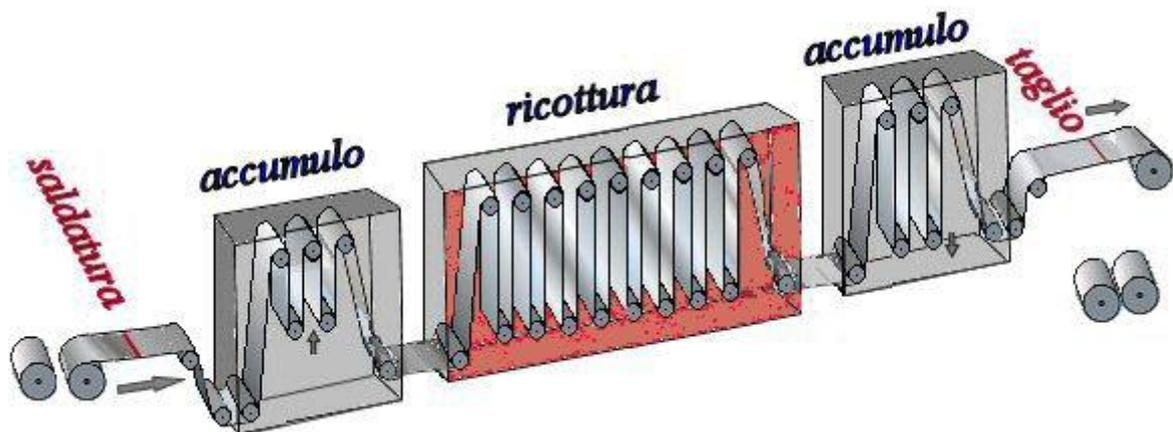


Figura 12.21 – Schema di impianto di ricottura in continuo prima della passata finale a freddo nella laminazione di prodotti piani

La permanenza in forno deve essere valutata mediante opportuni grafici che tengono conto della risposta del materiale al rapido riscaldamento, che non è leggibile dal diagramma di stato. Occorre definire le temperature A_{c1} e A_{c3} , dove *c* sta per *chauffage* (riscaldamento), che, rispetto alle analoghe A_1 e A_3 , si spostano verso l'alto all'aumentare della velocità di riscaldamento.

In fig. 12.22 sono riportate le curve che identificano le temperature di omogeneizzazione a varie velocità di riscaldamento costante. Al di sopra di A_{c3} si ha la formazione di una struttura totalmente austenitica, alla quale va dato il tempo necessario per far avvenire i fenomeni di omogeneizzazione, individuabile da un'ulteriore curva. All'aumentare della velocità di riscal-

damento si riducono i tempi di permanenza in forno per ottenere austenitizzazione ed omogeneizzazione, ma occorre raggiungere una temperatura più alta, per la quale si hanno, poi, maggiori problemi di ingrossamento del grano austenitico.

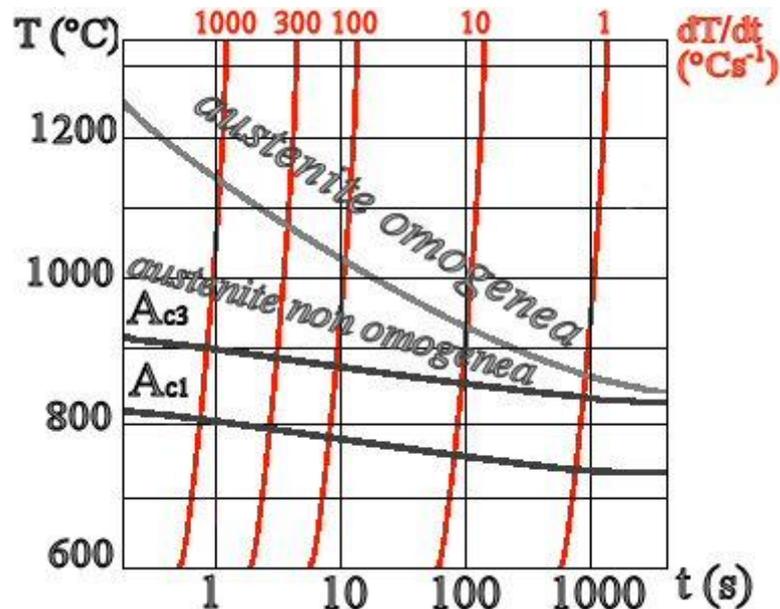


Figura 12.22 – Diagramma di trasformazioni al riscaldamento continuo per un acciaio da trattamento termico. Il diagramma si legge seguendo le curve $dT/dt = \text{cost}$.

Nel trattamento in continuo è utile inserire, a valle del forno, una stazione di raffreddamento controllato, con getti di gas e/o liquidi, per ottenere strutture diverse da quelle ottenibili nel raffreddamento naturale. La tecnica dei trattamenti termici in linea con raffreddamento controllato è particolarmente interessante anche per i nastri in acciaio inossidabile, suscettibili di sensibilizzazione, per i quali un lento raffreddamento nel campo di temperature intorno a 700°C può provocare una perdita di resistenza alla corrosione per fenomeni di sensibilizzazione (fig. 8.5). In tal caso bisogna prevedere una zona di rapido raffreddamento, a valle del forno, che impedisca la precipitazione dei carburi di cromo del tipo Cr_{23}C_6 .

Capitolo 13 LAVORAZIONI PER DEFORMAZIONE PLASTICA

LA LAMINAZIONE

La laminazione (*rolling*) è un processo di lavorazione per deformazione plastica nel quale si riduce la sezione trasversale di un pezzo forzandolo a passare tra due cilindri lisci od opportunamente sagomati (*rolls*). Durante quest'azione di "schiacciamento", nel caso più semplice di una lamiera, lo spessore del lavorato diminuisce mentre aumenta la lunghezza e, molto limitatamente, la larghezza in modo da conservare il volume. Il pezzo da laminare viene forzato dai cilindri stessi che ruotano in verso opposto, sono collegati ad un motore, generalmente elettrico, e per attrito provvedono all'alimentazione del laminatoio (*rolling mill*). Ogni coppia di cilindri è montata in una gabbia, che ne permette il moto rotatorio, gli aggiustamenti sulle luci e garantisce lo scarico delle sollecitazioni che dal pezzo sono esercitate sui cilindri. L'insieme di più gabbie costituisce un treno di laminazione.

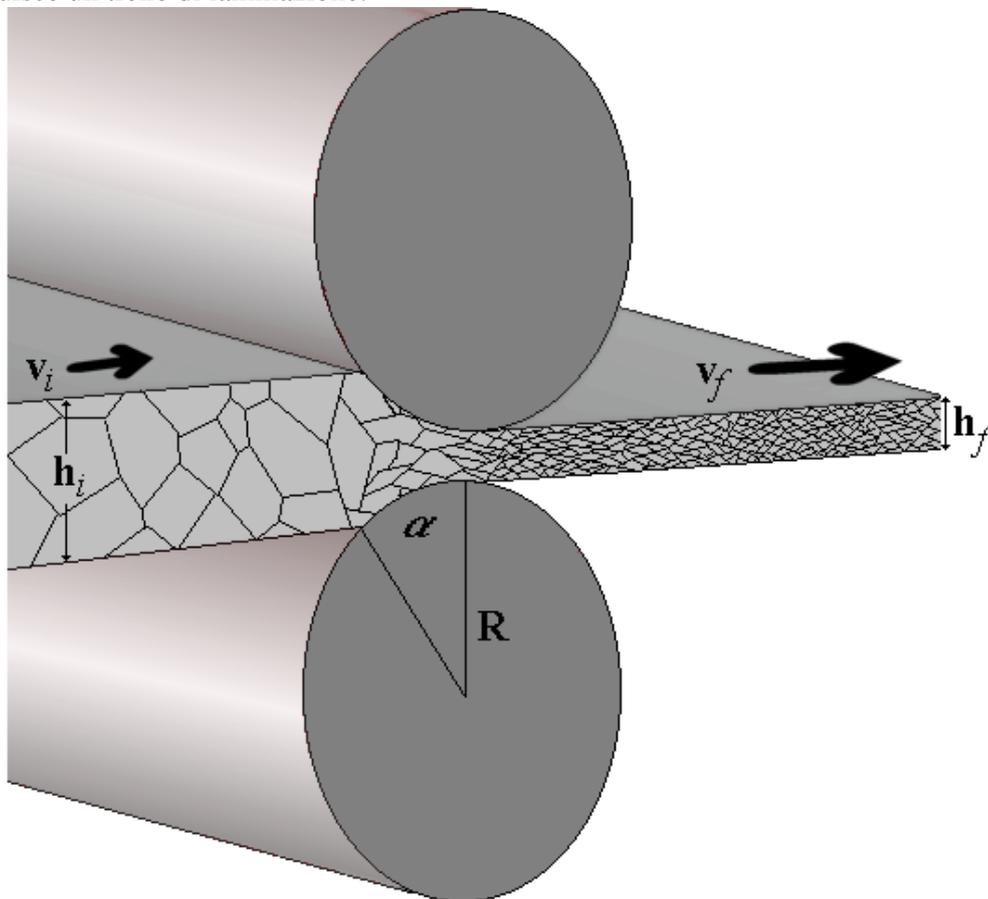


Figura 13.1 – Parametri geometrici e cinematici nella laminazione piana

Per laminazione si producono semilavorati e prodotti finiti sia piatti sia lunghi, come lamiere, nastri, barre, profilati, vergella, prodotti sia a caldo che a freddo. Con un'accorta gestione del processo di laminazione si può controllare la microstruttura e quindi le caratteristiche di impiego di un acciaio, senza dover ricorrere a trattamenti termici e/o meccanici a valle della laminazione.

Nel caso di una laminazione piana possiamo definire alcuni parametri geometrici (fig.13.1), come la riduzione $h = h_i - h_f$, il rapporto di riduzione (o riduzione percentuale) $H = (h_i - h_f) / h_i$, le lunghezze iniziali e finali l_i e l_f , il diametro dei cilindri $2R$, e parametri cinematici e dinamici, come la velocità media di una sezione v e la forza di laminazione F_l che si scambiano laminato e cilindro. Il diametro dei cilindri deve essere proporzionale alla riduzione

H in modo tale da non aumentare troppo l'angolo di contatto α (*angle of contact/bite*). Se v_i è la velocità di alimentazione e v_f quella di uscita dai cilindri, in assenza di "allargamento" (o trascurando l'allargamento che è valutabile in prima approssimazione a meno di 1/3 dello schiacciamento), per la continuità potremo scrivere la relazione $l_i h_i = l_f h_f$, ovvero la $v_i h_i = v_f h_f$, che comporta un aumento della velocità longitudinale media durante il trattamento. Ad ogni riduzione percentuale H corrisponde un analogo allungamento percentuale L ed un incremento percentuale di velocità V. Durante il passaggio tra i cilindri la riduzione di sezione provoca un aumento della velocità longitudinale; tale velocità, o meglio la componente tangenziale al profilo di contatto metallo/cilindro deve essere paragonata con la velocità periferica dei cilindri stessi, che è costante. Lo scorrimento da deformazione plastica avviene all'interno del materiale stesso; nella simulazione più semplice si ipotizza una conservazione delle sezioni trasversali, che permette di considerare la costanza del prodotto vh . Il pezzo da laminare viene trascinato dai cilindri ad opera delle forze di attrito che si sviluppano e per le quali è necessaria, al contatto tra laminato e cilindro, una velocità di ingresso inferiore alla componente tangenziale della velocità di rotazione. Si verifica uno scorrimento tra cilindro e laminato che è retrogrado per il materiale all'imbocco dei cilindri ed uno scorrimento in avanti del materiale all'uscita del cilindro (fig.13.2 a sinistra); esiste necessariamente una sezione neutra per la quale lo scorrimento è nullo e alla quale corrisponde il massimo delle sollecitazioni che laminato e cilindri si scambiano. Lo scorrimento retrogrado viene ostacolato dalla forza di attrito che nasce dalle forti pressioni di contatto materiale/cilindro e che è necessaria, come già detto, perché garantisce l'alimentazione del processo.

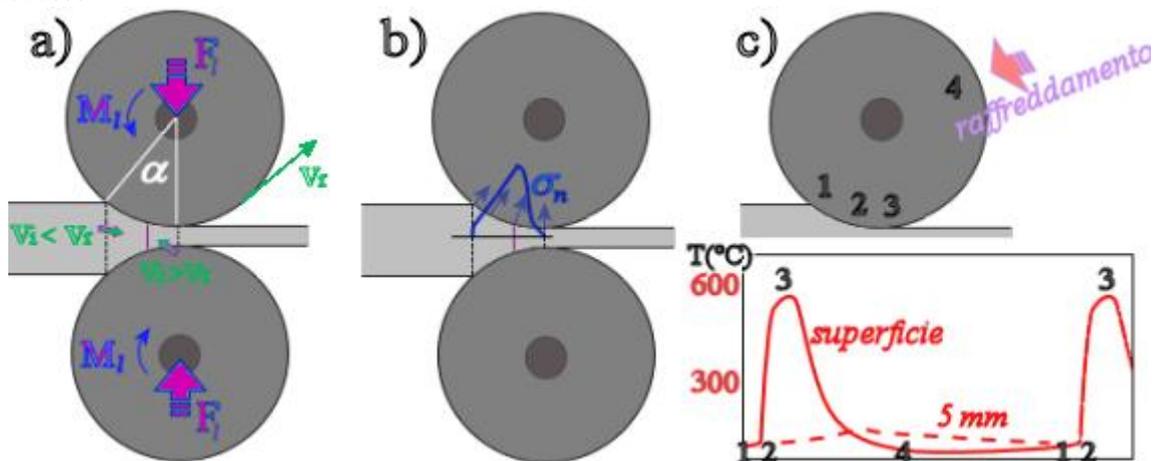


Figura 13.2 – Andamento schematico delle velocità (a), delle pressioni (b) tra laminato e cilindro e della temperatura del cilindro(c) in superficie e a 5 mm di profondità, nella laminazione piana a caldo

La pressione di contatto materiale/cilindro, integrata su tutta l'area di contatto fornisce la forza di laminazione F_l . Questa dipende dalla resistenza del materiale, dal suo incrudimento e dai modi di scorrimento, dalla velocità ed intensità della deformazione, dall'attrito. A causa della presenza delle forze di attrito, la risultante delle forze non passa per l'asse dei cilindri ma genera un momento, che deve essere vinto da un'opportuna coppia motrice M_l (fig.13.2). A parità di ogni altro elemento, si ha in genere un aumento di coppia motrice, e quindi di potenza spesa, all'aumentare delle dimensioni dei cilindri di laminazione. I cilindri di piccolo diametro sono quindi da preferire a quelli di grande diametro; ma in questo caso i rapporti di riduzione sarebbero più bassi (e quindi servirebbero più passate o più gabbie per ottenere la stessa riduzione) e non si potrebbe più trascurare la deformazione del cilindro stesso che diventerebbe troppo flessibile ed incapace di garantire una omogeneità del profilo del laminato nel traverso.

Una valutazione delle forze che si scambiano, in laminazione piana, il materiale e la coppia di cilindri, può essere condotta con lo schema dell'elemento sottile proposto in fig. 13.3.

L'integrazione della equazione di equilibrio dell'elementino piano di profondità dx , riportata in figura, permette di ottenere dei dati globali che dipendono dalle approssimazioni adottate sia nella risoluzione analitica che nei parametri adottati per descrivere il comportamento del materiale ad alta temperatura. Il segno \pm che compare nell'equazione tiene conto del diverso contributo delle forze di attrito nelle zone prima e dopo la sezione neutra.

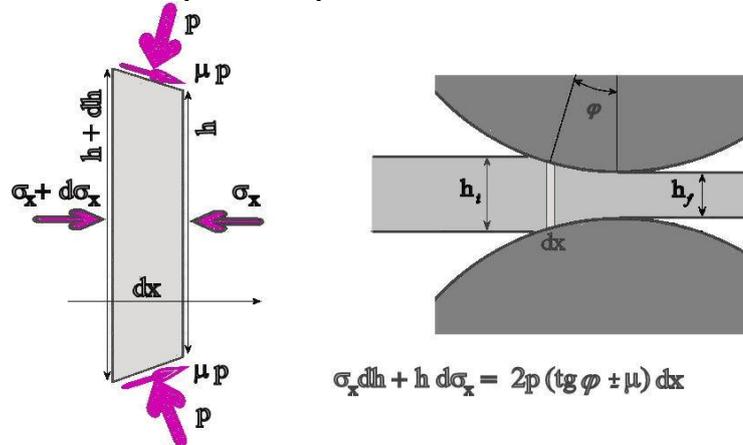


Figura 13.3 – Equilibrio dell'elementino sottile in laminazione piana

I cilindri devono sopportare elevate sollecitazioni sia di compressione che di taglio, mantenendo una finitura superficiale idonea a prevenire difetti sul laminato. I cilindri lavorano in condizioni particolarmente severe perché sono sottoposti a continui cicli termici che li portano da temperature prossime a quelle del pezzo durante il contatto, con picchi fino a 500-600°C, a rapidi raffreddamenti all'aria o da parte dei lubrificanti quando il contatto è cessato. Queste condizioni di “fatica termica” sono esaltate dal gradiente di temperatura che si instaura tra la superficie e le parti più interne che hanno cicli termici sempre meno accentuati (fig. 13.2 a destra). Durante l'esercizio si possono innescare cricche superficiali che si propagano, sotto gli elevati sforzi meccanici, sia in superficie che verso l'interno, con effetti di scheggiatura (*spalling*) o di formazione di reticoli di cricche che danneggiano la superficie. Si ricorre, secondo le condizioni operative, a getti in ghisa od in acciaio legato ad alto contenuto di carbonio (fin oltre il 2%). Nel caso dei cilindri per lavorazioni a freddo, sottoposti a sollecitazioni particolarmente severe e con prescrizioni di finitura superficiale elevata e costante nel tempo, si ricorre ad acciai fucinati medio od alto-legati. Le durezze superficiali più elevate sono ottenute con trattamenti termici di bonifica su acciai alto-legati al Cr, al V, al Mo.

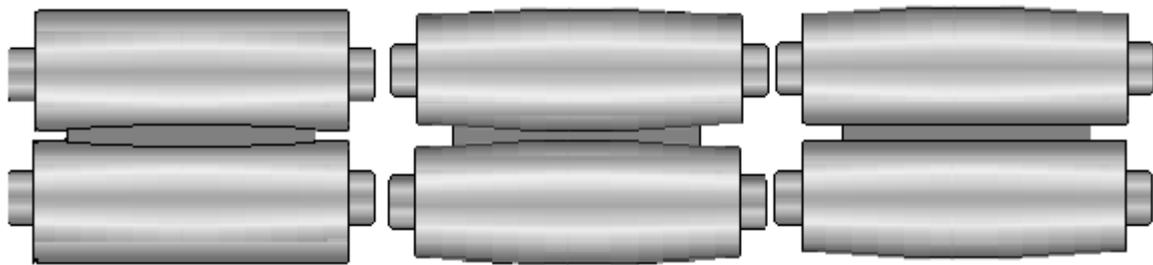


Figura 13.4 – Deformazione dei laminati e dei rulli nella laminazione piana

Il cilindro di laminazione, in prima approssimazione, è una trave vincolata ai due estremi e sollecitata in modo quasi uniforme nella zona centrale di contatto con il pezzo: la deformata genera un profilo “a botte” della sezione del laminato (fig. 13.4 a sinistra). Per ottenere un laminato dalla geometria corretta si adottano pertanto soluzioni costruttive con cilindri profilati a botte (fig. 13.4 a destra, *crowned rolls*) in modo da compensare la deformazione sotto carico o con cilindri di sostegno, che hanno lo scopo di controllare la deformazione del cilindro di lavoro, in gabbie multicilindriche. La deformazione deve essere controllata pure sui bordi del laminato, che devono essere ortogonali alla superficie principale, evitando concavità e convessità.

Il profilo esterno del cilindro viene spesso rinnovato durante la sua vita con asportazione dello strato che si deteriora ed usura durante l'esercizio, provocando una diminuzione progressiva del diametro iniziale del cilindro. La presenza di lubrificanti, sia a base acquosa che oleosa, permette di ridurre i fenomeni di usura.

Un impianto di laminazione consta tipicamente di una stazione di riscaldamento e di uno o più treni di laminazione. Il riscaldamento preliminare di bramme, billette o coils, necessario comunque per le lavorazioni a caldo, può avvenire in modo discontinuo in forni a pozzo (*pit furnace*) o a camera, in modo semi-continuo, o in modo continuo. Un forno di riscaldamento discontinuo o statico consiste in un ambiente coibentato nel quale i lingotti (10-20) o le bramme vengono scaldati in una decina di ore da bruciatori a gas che utilizzano gas d'altoforno, di cokeria o naturale, fino alla temperatura desiderata. I forni a spinta (*pusher furnace*) funzionano invece in modo semicontinuo: il singolo pezzo viene immesso ad una estremità del forno e spinge tutti gli altri contenuti nel forno e che hanno già subito il riscaldamento ed una adeguata permanenza a temperatura, provocando l'uscita del primo all'estremità opposta. I forni continui sono invece necessari per le grosse produzioni di lamierino (fig.12.21); il nastro, avvolto in rotoli (*coil*), viene svolto, fatto passare in un forno che si estende in lunghezza con un percorso tormentato per una durata di 2-3 minuti, e poi riavvolto con una velocità dell'ordine di 400-600 m/min o inviato direttamente alla lavorazione. Per realizzare la continuità dell'alimentazione è prevista la saldatura tra la coda di un rotolo e la testa del successivo, e la successiva separazione prima del riavvolgimento. Per riscaldare fino a 1200°C una tonnellata di acciaio a partire da temperatura ambiente servono circa 800 MJ; con un rendimento termico complessivo $\eta = 0,66$ si devono prevedere circa 1200 MJ/t.

La scelta dei parametri di riscaldamento è molto critica, sia per motivi economici, sia perché la permanenza dell'acciaio ad alta temperatura provoca fenomeni di interazione con l'ambiente come la formazione di scaglia di ossidi a base di ferro (calamina) o di altri elementi affini all'ossigeno (Si, Mn, Al) e la decarburazione di uno strato superficiale di alcuni decimi di mm. Il ferro, il carbonio e gli elementi di lega reagiscono con l'ossigeno con formazione di un prodotto ossidato, generalmente solido, o di un prodotto gassoso (CO , CO_2) che si disperde nell'ambiente. L'evoluzione delle reazioni dipende dal successivo contatto tra metallo e agente ossidante: se lo strato d'ossido che si forma è compatto e aderente alla superficie, all'aumentare dello spessore diminuisce la velocità di ossidazione; la reazione di decarburazione ha invece bisogno della diffusione del carbonio verso la superficie dove reagisce con l'ossigeno. Queste reazioni hanno cinetiche che aumentano con la temperatura e, in genere, con la radice quadrata del tempo. Calcolando una perdita totale per ossidazione di circa 10 chili di ferro per tonnellata di acciaio nell'intero ciclo di laminazione, il 60% si verifica nel forno (scaglia primaria) ed il restante nel treno (scaglia secondaria). I processi di formazione della scaglia di ossido proseguono durante il successivo raffreddamento del laminato: a temperature inferiori a 570°C la wüstite diventa instabile e tende a trasformarsi in magnetite con modalità strettamente legate alle condizioni operative. La scaglia d'ossido deve essere rimossa dalla superficie meccanicamente, fisicamente o chimicamente perché danneggia sia il prodotto finale che le superfici dei cilindri di laminazione con cui viene in contatto, aumentandone la rugosità superficiale con effetti deleteri sulla qualità del prodotto in lavorazione. Negli impianti moderni si investe la bramma con potenti getti d'acqua che rompono lo strato già formato e lo asportano, così da evitare pericolosi ristagni sulla superficie da laminare. Se il trattamento termico deve essere eseguito sul prodotto finito o nelle ultime fasi di lavorazione, si ricorre a costosi ambienti inerti o riducenti.

La permanenza dell'acciaio ad alta temperatura provoca inoltre una crescita del grano austenitico che, come già visto, può influenzare negativamente il comportamento del prodotto finito anche a temperatura ambiente, la solubilizzazione o la precipitazione di seconde fasi. Il raggiungimento di temperature eccessive in ambiente ossidante può provocare un'ossidazione locale con penetrazione profonda dell'ossido attraverso i bordi di grano (bruciatura, *burning*) ed un degrado irreversibile con sgretolamento spugnoso. Nel caso di acciai ad alto tenore di zolfo si

possono formare gocce per fusione di un eutettico FeS (fig. 10.10) che modifica totalmente la risposta dell'acciaio in sede di lavorazione, con conseguente messa a rottame del pezzo.

Laminazione discontinua – Nella lavorazione discontinua il pezzo da laminare viene fatto passare più volte attraverso la stessa gabbia, regolando la luce tra i cilindri ed invertendo, eventualmente, il moto. In fig. 13.5 sono riportati gli schemi più semplici di laminatoi per prodotti piani, dal duo, eventualmente reversibile con inversione del moto e regolazione della luce tra i cilindri ad ogni passata, al trio, al quarto.

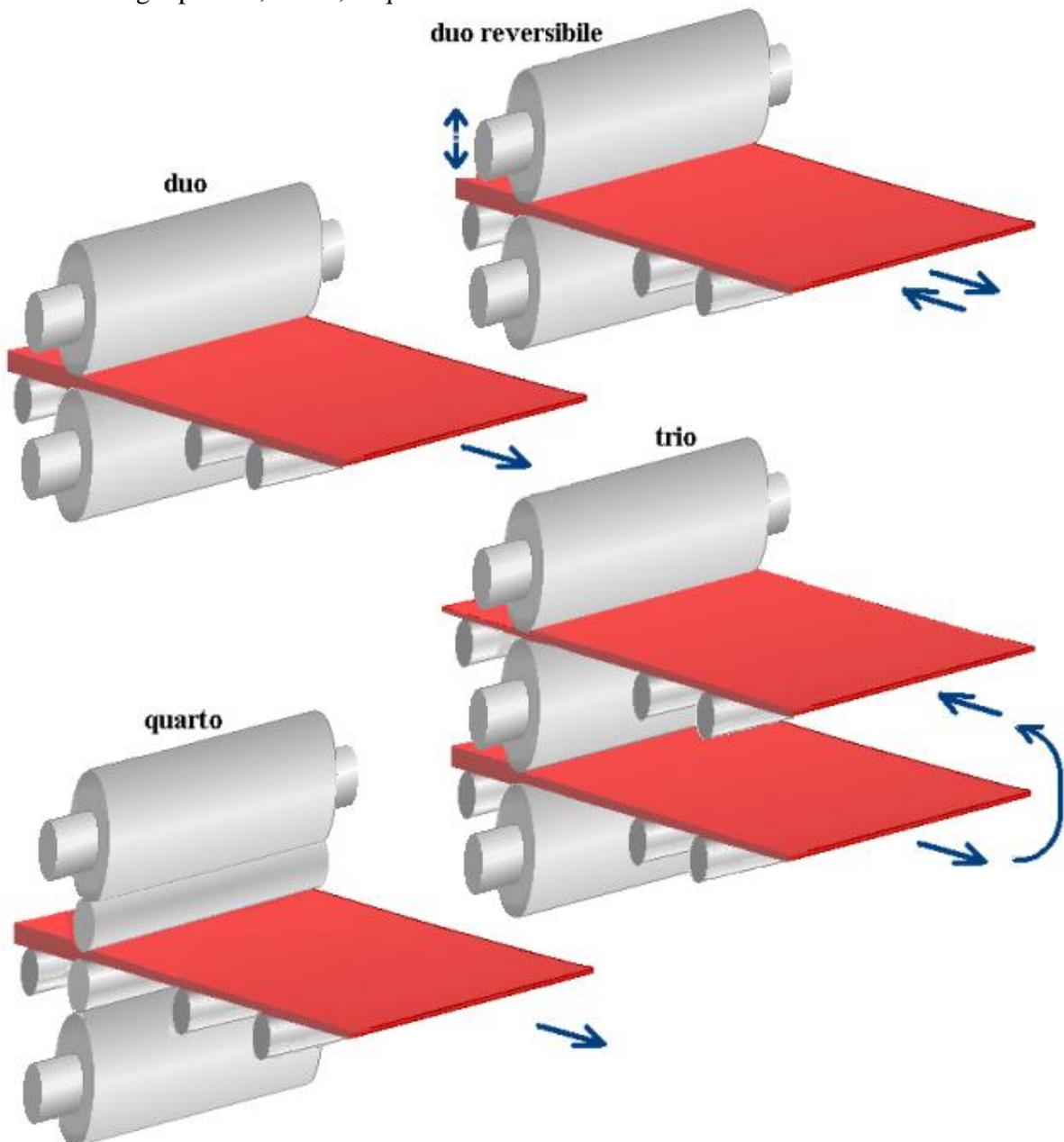


Figura 13.5 – Schemi elementari di laminatoi piani con cilindri di lavoro e vie a rulli di spostamento

Se il prodotto di partenza è il lingotto, la fabbricazione di blumi e bramme viene condotta in laminatoi primari, noti con i nomi rispettivamente di *blooming* e *slabbing*, costruiti secondo lo schema del duo reversibile (*two-high reversing mill*). Il lingotto preriscaldato scorre su una via a rulli (*roll table*) e viene fatto passare più volte sotto gli stessi cilindri invertendo il moto e regolando la luce di lavoro; la calibratura sulla larghezza viene fatta ruotando la bramma di 90° e lavorando di costa, oppure utilizzando coppie di cilindri verticali (*edgers*) che ricalcano il semi-

lavorato senza modificarne la posizione orizzontale. Nella produzione di billette si usano invece laminatoi trio con cilindri opportunamente calibrati. Il movimento del pezzo è continuamente invertito dopo ogni passata da tavole a rulli che provvedono anche allo spostamento verticale ed all'eventuale ribaltamento, senza inversione del senso di rotazione dei cilindri.

Le laminazioni ora descritte avvengono a caldo (*hot rolling*), a temperature che per gli acciai al carbonio iniziano intorno a 1200°C e terminano intorno a 900°C, con riduzioni dell'ordine di 20-40% per passata. Man mano che il pezzo si raffredda aumentano le forze necessarie a lavorarlo e la potenza impegnata, ma diminuisce la ricristallizzazione a fine processo.

Treni di laminazione – Nei processi di laminazione in continuo il prodotto non ha inversioni di moto, viene deformato successivamente in più gabbie e passa una volta soltanto attraverso le singole gabbie che costituiscono il treno. In fig. 13.6 sono riportati degli schemi di treni di laminazione per lamiera e per nastro.

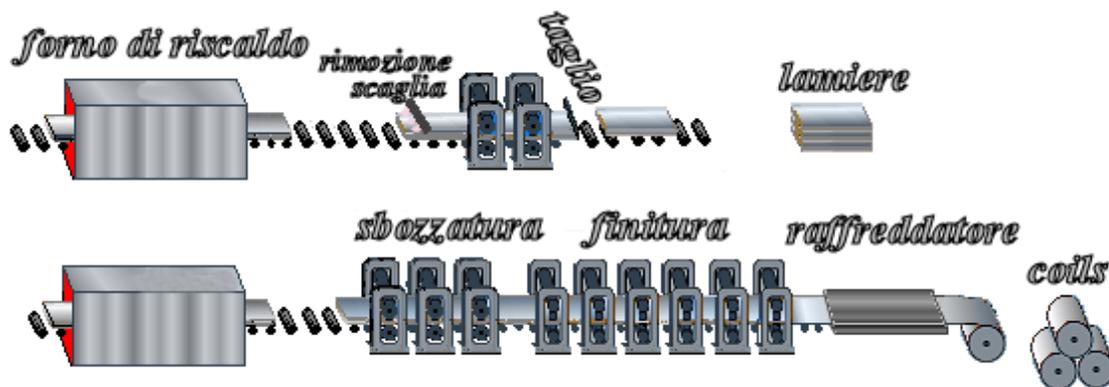


Figura 13.6 – Schema di treni di laminazione a caldo per prodotti piani (lamiera e coils)

La conduzione di una linea di laminazione in continuo ha bisogno di una programmazione iniziale e di controlli in tempo reale sugli spessori e sulle temperature del prodotto in lavorazione, per evitare di far lavorare una gabbia in condizioni diverse da quelle previste. Per le singole sezioni dell'intera lamiera, al di fuori della zona di abbraccio e in assenza di variazioni di larghezza, vale, a regime, la costanza del prodotto dello spessore h per la velocità v :

$$v h = \text{cost}$$

Ogni gabbia lavora in condizioni diverse dalle altre, con un aumento della velocità di rotazione dei cilindri, da monte a valle. Il cilindro "n" che si trova a valle deve garantire un "tiro" sulla lamiera che è uscita dalla gabbia precedente "n-1"; la sua velocità di rotazione deve essere tale da garantire una velocità periferica $v_{r,n} > v_{i,n} = v_{f,n-1}$ (fig.13.2 a sinistra). Se la velocità di rotazione del cilindro "n" fosse troppo bassa, ci sarebbe un'impuntatura della lamiera con il rischio di blocco della produzione. Al diminuire dello spessore si riducono i tempi di contatto t_c con i cilindri di laminazione.

Durante la laminazione a caldo la bramma si raffredda progressivamente per meccanismi di irraggiamento, di convezione ad opera dell'atmosfera e degli eventuali lubrificanti e di conduzione al contatto sia con i cilindri (fig.13.2 a destra) che con i rulli di scorrimento. La deformazione plastica, d'altra parte, e l'attrito tra cilindro e bramma, trasformano lavoro meccanico in calore. Il raffreddamento procede quindi per sottrazione di calore dalla superficie del laminato e s'instaura un gradiente termico tra cuore e superficie che è contrastato dalla conduzione nell'interno del metallo. Per una bramma spessa che esce dal forno di riscaldamento a 1200 °C e viene mantenuta su una via a rulli in posizione piatta, si può pensare ad una velocità di raffreddamento di 1-2 °C/s e ad una differenza di temperatura tra pelle e cuore che facilmente supera 100°C. Al contatto con i cilindri di laminazione, la pelle si può raffreddare di 400-500°C, per ritornare alla temperatura precedente per conduzione termica da parte del metallo più interno. Man mano che si riduce lo spessore aumenta la superficie di raffreddamento, così che a 900 °C per uno spessore

di 4 mm la velocità di raffreddamento vale circa 10 °C/s ed arriva a 20 °C/s per uno spessore di 2 mm. La misura della temperatura è ostacolata dalla presenza della scaglia, come già evidenziato in fig. 1.10.

In fig. 13.7 è riportato schematicamente l'andamento delle temperature a cuore ed a pelle del laminato: durante ogni contatto con i cilindri si ha un brusco raffreddamento della pelle, che diventa sempre meno evidente man mano che lo spessore diminuisce e, con esso, la durata del contatto. Il riscaldamento da deformazione plastica, dell'ordine di 10°C, è trascurabile rispetto alle perdite di calore. La temperatura media della bramma diminuisce globalmente di 100-150°C nel transito nel laminatoio per la produzione di lamiere.

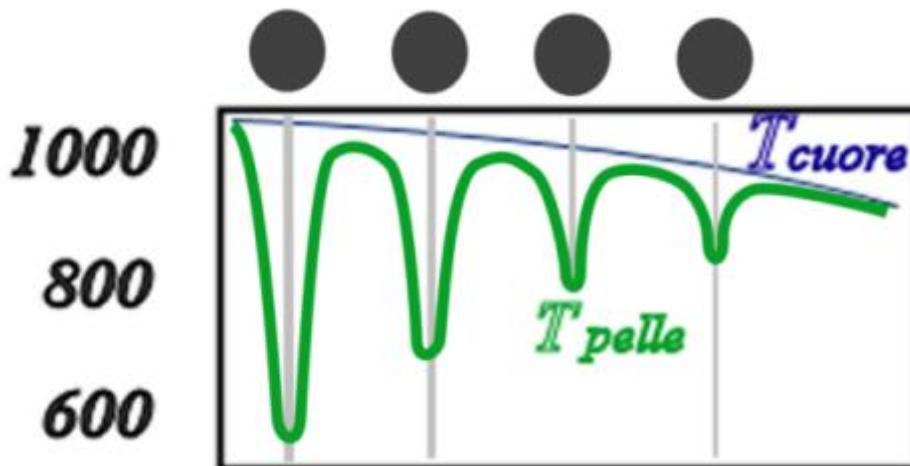


Figura 13.7 – Andamento delle temperature tra pelle e cuore durante il passaggio sotto i cilindri. I tempi di contatto cilindro/laminato diminuiscono al diminuire dello spessore

Nella fabbricazione del nastro il raffreddamento può essere così elevato da non permettere che le ultime riduzioni siano effettuate a caldo. Paradossalmente, prima dell'avvolgimento in coil, è spesso necessario raffreddare energicamente il nastro, perché si instaurano nuove esigenze nei meccanismi di raffreddamento e di formazione della scaglia. Per ostacolare una ricristallizzazione eccessiva occorre, infatti, ridurre la temperatura di avvolgimento procedendo ad un raffreddamento forzato con getti d'acqua a valle dell'ultima gabbia. Il raffreddamento del coil, come già visto, può essere assimilato a quello di un cilindro compatto con una cavità centrale coassiale: l'asportazione di calore avviene principalmente per convezione ad opera dell'atmosfera circostante. Il più efficace raffreddamento delle spire esterne e dei bordi superiori, induce una disomogeneità sia longitudinale che trasversale sul prodotto finito (fig.12.18).

Per quanto riguarda la scaglia, occorre considerare sia la decomposizione della wüstite a bassa temperatura, con formazione di magnetite e ferro metallico, sia la formazione di scaglie differenziate da zona a zona del coil a causa della diversa esposizione all'aria tra gli strati più interni e quelli esterni. Le lavorazioni a caldo possono proseguire con ulteriori fasi dopo la produzione di semilavorati, come la fabbricazione di lamiere, lamierini, vergella e profilati di varie sezioni. I treni di laminazione sono costituiti da più gabbie e sono alimentati in modo continuo o semi-continuo. Le operazioni di sbazzatura vengono condotte con gabbie distanziate in modo che non si abbia mai presa simultanea, mentre nelle operazioni di finitura si lavora in continuo, con un sistema di controllo e di regolazione che garantisce la regolarità del flusso: la velocità di uscita da un treno finitore di un lamierino da 2 mm di spessore è dell'ordine di 10 m/s. Durante la laminazione si deve provvedere ad un controllo automatico sulle dimensioni del laminato (spessore e larghezza), sul profilo e sulla planarità (*flatness*). Il rispetto della larghezza può essere ottenuto con rulli verticali che mettono a misura il semilavorato. I laminatoi per lamiere e nastri possono essere alimentati in continuo provvedendo alla saldatura di testa delle bramme all'uscita dei forni di riscaldamento e prima di iniziare il ciclo di riduzioni.

Il sistema di controllo deve essere in grado di agire in tempo reale sull'impianto (velocità di alimentazione, distribuzione delle riduzioni nelle singole passate) utilizzando modelli che

tengono conto della deformabilità del materiale attraverso la composizione chimica e la temperatura effettiva, e della deformabilità dei cilindri attraverso lo stato tensionale, la temperatura e la variazione del profilo nel tempo. Il mancato coordinamento tra le alimentazioni delle gabbie provoca un'instabilità nell'intero treno di laminazione e l'insorgere di difetti macroscopici sul prodotto finito.

Nella fabbricazione di profilati, come le travi a doppio T, le fasi di lavorazione diventano più complesse per la necessità di sviluppare la deformazione in varie direzioni e non più solo su un piano, come mostrato in fig. 9.3.

La laminazione a freddo (*cold rolling*) si situa a valle dell'impianto a caldo; un laminato può essere classificato " a freddo " se ha subito una riduzione di almeno il 25%. Un impianto di laminazione a freddo prevede, necessariamente, una fase di sgrassaggio (*degreasing*) e di decapaggio (*pickling*) per la rimozione degli ossidi formati durante le lavorazioni precedenti e che rimarrebbero inclusi nel prodotto finito alterandone sia le tolleranze dimensionali sia l'aspetto superficiale. Tale decapaggio può essere effettuato in ambienti di vario tipo; nel caso più diffuso consiste nella immersione in un bagno di acido solforico o cloridrico seguita da un accurato risciacquo in acqua. Sebbene i rapporti di riduzione siano più bassi di quelli ottenibili con le lavorazioni a caldo, le forze di laminazione sono elevate per la maggiore resistenza che oppone il materiale; si ricorre a cilindri di piccolo diametro in gabbie quarto o pluricilindriche con treni tipicamente continui. Si può prevedere una riduzione delle sollecitazioni sui cilindri sottoponendo il laminato a trazione durante la lavorazione; è inoltre da prevedere la possibilità di ricotture intermedie per ricostituire una struttura non incrudita nonché una passata finale a piccola riduzione per il miglioramento delle caratteristiche meccaniche, delle tolleranze dimensionali e dell'aspetto superficiale.

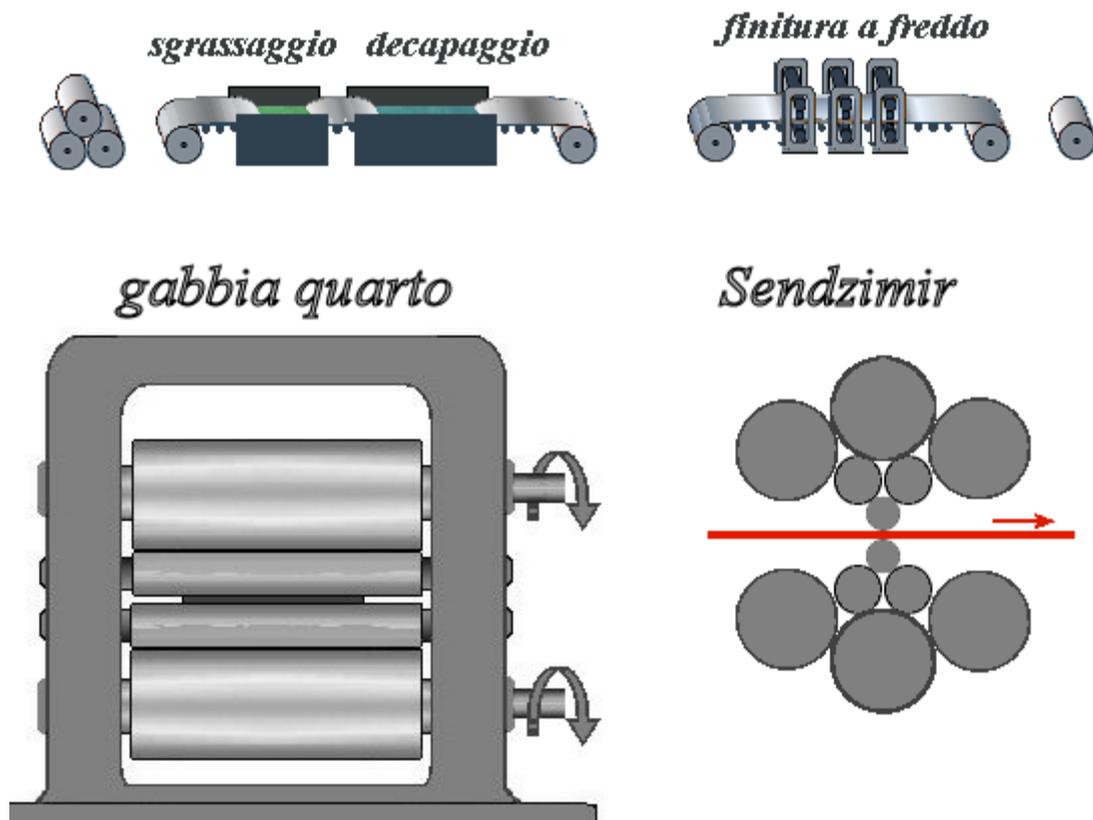


Figura 13.8 – Schema di laminazione finale a freddo con una gabbia quarto o con Sendzimir

Un tipico laminatoio per prodotti piani lavorati a freddo è il cosiddetto Sendzimir (fig.13.8), che è un'evoluzione del treno quarto perché i due cilindri di lavoro sono molto piccoli, fino ad un diametro di 50 mm, ma sono sostenuti da una cascata di altri cilindri, di maggior

diametro, che sono a contatto, ne reggono le spinte e ne controllano le deformazioni. L'uso di lubrificanti permette di ridurre l'attrito e l'usura. In alto, nella stessa figura, sono riportate le fasi di preparazione e di lavorazione.

Il nastro a freddo può subire un'ultima laminazione di 2-3% (*skin pass*) allo scopo di ottimizzare la finitura superficiale e creare uno strato superficiale incrudito utile per alcune lavorazioni di stampaggio. Il nastro a freddo può essere invece sottoposto a ricottura di ricristallizzazione per ridurre l'incrudimento e migliorarne la formabilità nelle successive lavorazioni: in tal caso la laminazione a freddo può fornire un laminato con tolleranze dimensionali più strette di un analogo prodotto fabbricato con ciclo tutto a caldo. Il nastro laminato a freddo dovrà avere uno spessore uniforme sia in larghezza che su tutta la lunghezza del prodotto finito, nonché un'elevata planarità ed integrità dei bordi.

Per armonizzare le varie esigenze delle successive fasi di lavorazione (a cominciare dalla fabbricazione dell'acciaio) si deve prevedere fin dalla fase di progetto dell'impianto, la gamma di prodotti da realizzare. Se questo è evidente nel caso di impianti di laminazione in continuo, anche nel caso di un impianto che lavori in discontinuo occorre proporzionare le attività dei singoli settori, dall'acciaieria (quantità e composizione dell'acciaio, temperatura finale in siviera) alle esigenze della colata continua, ai trattamenti termici, alla laminazione, per evitare un eccessivo accumulo di prodotti in magazzino. I laminatoi sono in grado di smaltire un flusso molto maggiore di quello in uscita dalla linea di colata continua (fig. 11.15), ma l'eventuale produzione di molti profili diversi lungo la stessa linea comporta delle soste di messa a punto degli impianti che diminuiscono tale capacità.

I trattamenti termici sui laminati possono essere eseguiti in forni "statici" o in linea, come già schematizzato in fig. 12.21.

DIFETTI INDOTTI DALLE LAVORAZIONI

Prima, durante e dopo la laminazione occorre provvedere ad un controllo sul prodotto che verrà poi usato sia con funzione strutturale (profilati, rotaie, costruzioni navali ..), sia come elemento di copertura, in funzione di protezione, di contenimento o semplicemente estetica (carrozzerie, mobili metallici, cantieristica civile ...).

Consideriamo prima i difetti macroscopici e quelli legati alla geometria dei prodotti, sia in quelli semplici, come lamiere o barre, sia in quelli più complessi come travi, rotaie, profilati. I prodotti commerciali prevedono tolleranze dimensionali ben precise su parametri macroscopici quali lunghezza, larghezza, spessore, planarità, ma anche su parametri microscopici, come la rugosità.

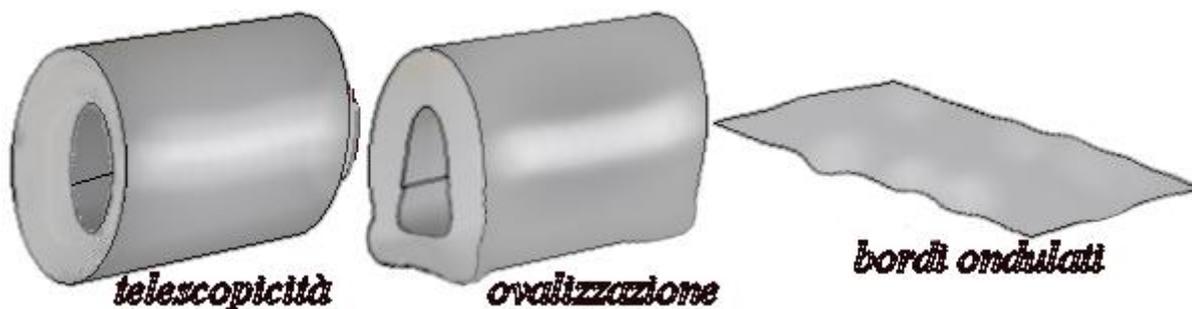


Figura 13.9 – Schema di difetti macroscopici tipici in coils industriali

Se il nastro (laminato a caldo o a freddo) è avvolto in coils, si deve evitare il danneggiamento della bobina sia durante l'avvolgimento che a seguito di spostamenti ed immagazzinamenti perché eventuali ammaccature, ovalizzazioni, ondulazioni e fenomeni di telescopicità (fig. 13.9) rendono difficoltose le operazioni successive di svolgimento per la lavorazione ed inutilizzabile il prodotto finito.

I difetti tipici di un laminato nascono facilmente su un preesistente stato difettivo metalurgico (porosità, cavità di ritiro, inclusioni non metalliche, ripieghe ...) e/o per cattiva conduzione dell'impianto. Un difetto che nasce nella lavorazione a caldo viene esaltato da fenomeni di interazione con l'ambiente e, ricoprendosi di uno strato di ossido, difficilmente potrà essere compensato nelle successive lavorazioni a freddo. Tra i principali difetti si possono ricordare: inclusioni di scaglie ed ossidi (*scale pits*) o di elementi estranei, soffiature (*blowholes*), spacchi laterali (*edge cracking*), strappi (*scratches*), sdoppiature (*alligatoring*), non planarità (*cross bow, coil set*), ripiegature. Alcuni difetti sono schematicamente riportati in fig. 13.10. Altri difetti geometrici sono stati commentati in fig. 9.7 Le operazioni di laminazione prevedono inevitabilmente una presenza di scarti, dovuti ai difetti sopra riportati, ma anche alla eliminazione di teste e code dei laminati, necessariamente difettosi perché operano in condizioni non di regime.

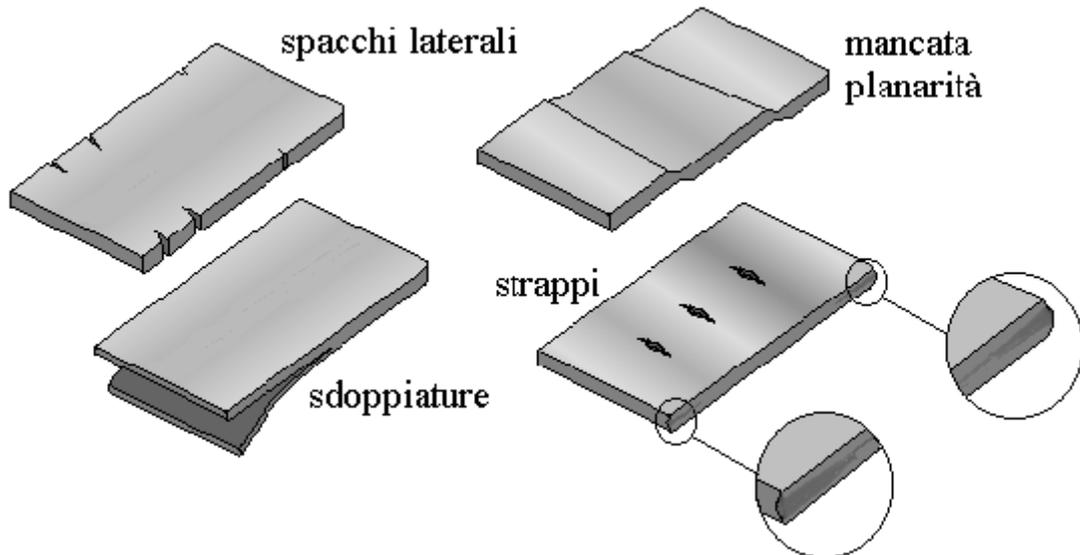


Figura 13.10 – Repertorio di difetti superficiali in laminati piani

In fig.13.11 è schematizzata la genesi degli strappi connessi con la presenza di cricche sulla superficie dei cilindri di laminazione, indotti dalle severe condizioni di fatica termica, che richiedono il condizionamento delle superfici a fine laminazione; se i difetti sono di piccole dimensioni, provocano un aumento della rugosità.

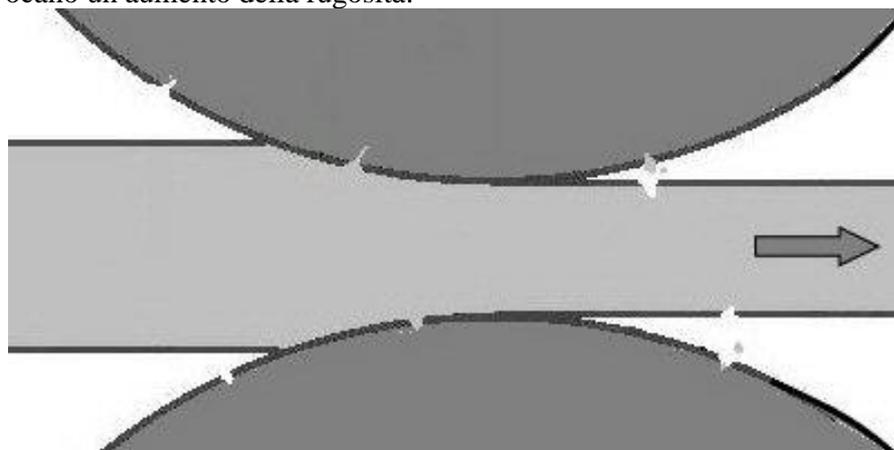


Figura 13.11 – Formazione sul laminato di strappi indotti da difetti dei cilindri

RICRISTALLIZZAZIONE E TRATTAMENTI TERMOMECCANICI

La ricristallizzazione e l'ingrossamento del grano (*grain coarsening*), già trattati nel cap. 12, sono due fenomeni attivi ad alte temperature, che devono essere tenuti sotto controllo sin

dalle operazioni in campo austenitico, in quanto sono in grado di influire su struttura e proprietà delle fasi che si formano a più bassa temperatura. Le dimensioni finali del grano possono quindi essere controllate nelle varie fasi di lavorazione, anche quelle ad alta temperatura per le quali è più facile e meno onerosa la deformazione. Durante la laminazione a caldo si hanno continue variazioni delle dimensioni del grano, con una frantumazione del grano originale quando il metallo subisce la deformazione plastica ed un successivo aumento per ricristallizzazione dinamica tra una coppia di cilindri e la successiva (fig. 12.7).

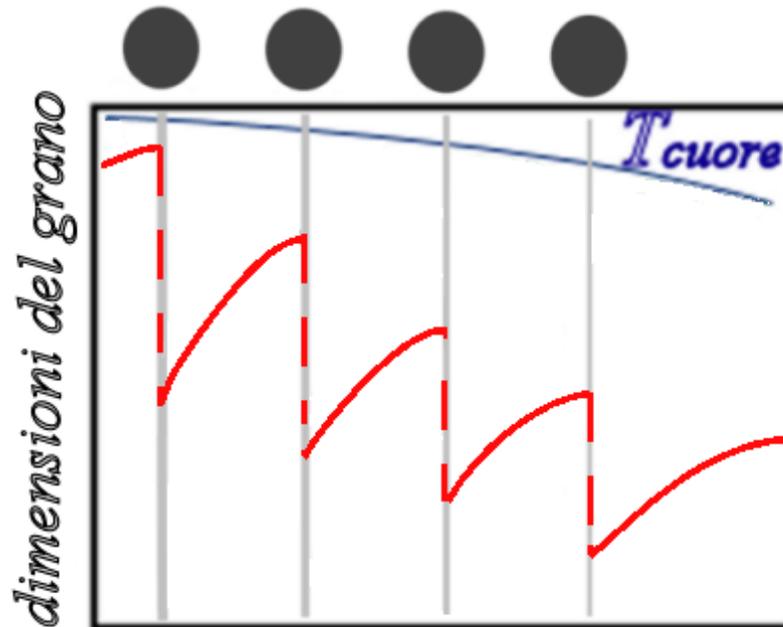


Figura 13.12 – Evoluzione del grano austenitico medio durante la laminazione

In fig. 13.12 è schematizzato l'andamento delle dimensioni medie del grano austenitico (prescindendo dai gradienti termici schematizzati in fig. 13.7). Durante la laminazione, il progressivo raffreddamento del laminato e la diminuzione dei tempi di contatto t_c , dovuta all'aumento delle velocità di alimentazione con il progressivo diminuire dello spessore, comporta una sempre minore ricristallizzazione dinamica. Il raffreddamento finale avviene in linea, con soffiaggi d'aria o flussi di acqua in pressione, con flussi laminari, turbolenti o a getti, in grado di realizzare velocità di raffreddamento dell'ordine di 100°C/s e flussi termici di alcuni MW/m^2 .

I trattamenti termomeccanici (TTM, *thermomechanical treatments*) consistono in una combinazione di deformazioni plastiche condotte con un efficace controllo della temperatura, dei tempi e delle velocità di raffreddamento, allo scopo di ottenere microstrutture di particolare interesse applicativo. La possibilità di ottenere acciai con grani fini (diametro medio del grano $3-7\ \mu\text{m}$) ed ultrafini (diametro medio del grano $1-3\ \mu\text{m}$, o sub-micrometrico) permette la realizzazione di prodotti con elevate prestazioni in termini di durezza, tenacità e resistenza alla fatica senza ricorrere a più costose tecniche di alligazione e/o di trattamenti termici finali. I trattamenti termomeccanici sugli acciai sono molto usati in combinazione con la laminazione. Già le lavorazioni a caldo e a freddo, permettono di ottenere a temperatura ambiente dei prodotti di diverse caratteristiche meccaniche pur a parità di composizione, giocando sul fenomeno della ricristallizzazione. Il tipico TTM consiste nel combinare la temperatura a cui si eseguono le lavorazioni meccaniche con la permanenza in campi di stabilità o instabilità delle fasi che possono essere coinvolte. Si fa riferimento per l'acciaio alla temperatura A_{r3} (dove r sta per refroidissement, raffreddamento) al di sotto della quale inizia la decomposizione dell'austenite, ed alla temperatura A_{r1} al di sotto della quale l'austenite non è più stabile; è ben noto come queste temperature, definite per velocità di raffreddamento quasi nulle, si spostino al variare di tali velocità descrivendo le curve del diagramma CCT. L'altra temperatura caratteristica è quella di ricristallizzazione (T_r), che dipende dal tasso di deformazione precedentemente imposta (fig. 12.15).

Condizione necessaria per effettuare il trattamento termomeccanico è che l'acciaio presenti un'ampia zona di austenite metastabile, indicata con (A) in fig. 13.13, ottenibile con un adeguato tenore di elementi di lega. Con riferimento al diagramma CCT di un acciaio basso-legato riportato in fig. 13.13, si distinguono tre tipi di TTM:

1. Lavorazione meccanica eseguita nel campo dell'**austenite stabile** (A di fig.13.13) e successivo raffreddamento; è la procedura più convenzionale di lavorazione a caldo con ricristallizzazione dinamica e rischio d'ingrossamento del grano austenitico. La grandezza del grano austenitico può essere controllata agendo sulla temperatura dell'ultima passata, soprattutto quando sono presenti elementi di lega come Nb, Ti e V che possono formare carburi, nitruri e carbonitruri efficaci per il controllo della crescita del grano. La struttura finale dipende dalle condizioni di raffreddamento, ivi compresa la possibilità di ottenere una tempra martensitica se le curve CCT lo permettono.
2. Lavorazione meccanica eseguita nel campo dell'**austenite metastabile** e successivo raffreddamento in campo martensitico o bainitico; valgono le considerazioni fatte precedentemente con l'aggiunta della eventuale opzione della deformazione a freddo.
3. Lavorazione meccanica eseguita nel campo della **trasformazione dell'austenite metastabile** e successivo raffreddamento; le opzioni sono molteplici dal campo A+F al di sopra di A_{r1} , a quello F+P, alle trasformazioni a freddo nel campo bainitico (indicata in fig. 13.13) e martensitico. Quest'ultimo TTM prende il nome di **ausforming** e può prevedere un successivo trattamento di rinvenimento.

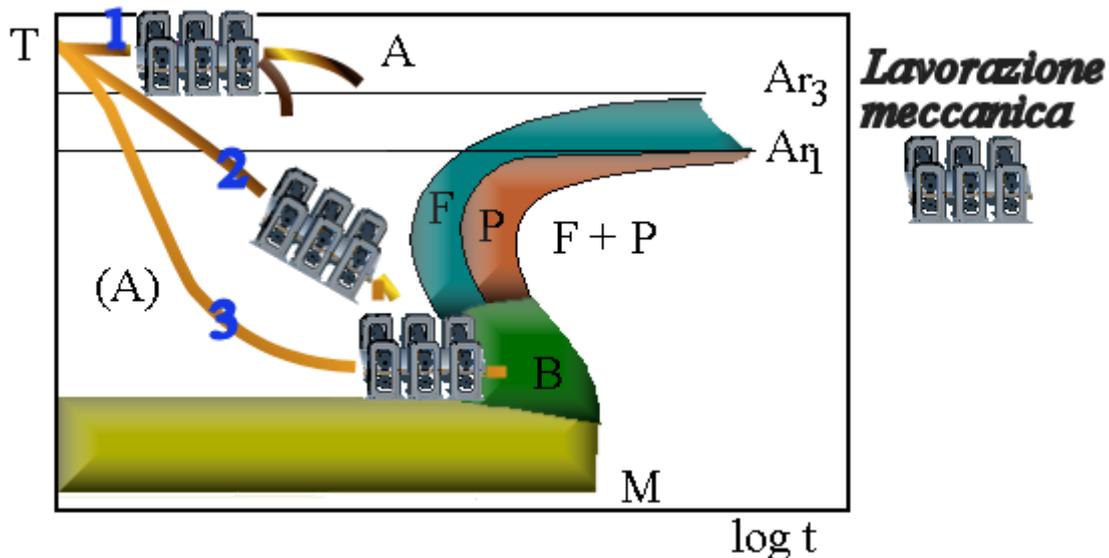


Figura 13.13 – Trattamenti termomeccanici in varie condizioni di raffreddamento: la zona con le gabbie di laminazione individua l'intervallo tempo/temperatura nel quale avviene la lavorazione meccanica. Le curve di raffreddamento sono numerate in accordo con il testo

Le deformazioni plastiche sono tanto più onerose quanto più bassa è la temperatura di lavoro; può essere preferibile o indispensabile ricorrere a TTM che prevedano lavorazioni ad alta temperatura con successivi raffreddamenti rapidi in linea per ottenere le strutture desiderate; è allora fondamentale il controllo sulla grandezza del grano austenitico. Durante il contatto con i cilindri di laminazione occorre ricordare che c'è una cessione di energia al materiale ma anche un'asportazione di calore da parte dei cilindri che sono più freddi del prodotto in lavorazione (fig. 13.7).

Lavorando in ambiente non inerte, occorre ricordare anche gli effetti di fenomeni ossidativi, in grado di condizionare le misure della reale temperatura del metallo (fig. 1.10). Nel caso di fabbricazione di lamiere di elevato spessore (*heavy plates*) tipicamente utilizzate in costruzioni navali o per recipienti a pressione, occorre considerare anche le differenti cinetiche di raffreddamento.

damento tra superficie e cuore del pezzo, con possibili disomogeneità sia nella microstruttura che nella planarità del prodotto finale.

Capitolo 14 TECNOLOGIE SPECIALI SIDERURGICHE

TUBI

La fabbricazione di tubi è un esempio particolarmente interessante di interazione tra tecnologie meccaniche e metallurgiche. In siderurgia i tubi vengono tradizionalmente fabbricati per getto (tipicamente per centrifugazione, in ghisa), per deformazione plastica (senza saldatura, *seamless pipe/tube*) o per saldatura di lamiere (longitudinale o elicoidale). I prodotti tubolari (non necessariamente a sezione circolare) hanno vastissime applicazioni, dal trasporto di fluidi (gas, liquidi, sospensioni, fanghi) nelle più diverse condizioni di pressione (sia interna che esterna), di aggressività dell'ambiente e di temperatura, a funzioni strutturali come elementi di telai, e pertanto sono molto diverse le dimensioni, le tolleranze e le caratteristiche meccaniche richieste. Nell'industria petrolifera, ad esempio, i tubi sono sottoposti ad elevate sollecitazioni in ambienti aggressivi; vengono utilizzati per perforazione (*drill pipe*), per il rivestimento dei pozzi (*casing*) e per il pompaggio (*tubing*). A seconda della severità delle condizioni di impiego, vengono utilizzati acciai non legati, legati ed inossidabili, nonché superleghe per le esigenze dell'industria chimica.

Una suddivisione fondamentale dei prodotti tubolari è quella relativa alla presenza o meno della saldatura in fabbricazione. Le dimensioni caratteristiche sono il diametro esterno D e lo spessore t ; vengono prodotti tubi saldati e tubi senza saldatura in una vasta gamma di dimensioni, fino a diametri superiori al metro, con utilizzo prevalente di tubi saldati per i diametri maggiori e piccoli spessori. La produzione mondiale di tubi nel 2010 può essere ripartita in 124 milioni di tonnellate di cui il 35% è senza saldatura. Dopo Cina, Giappone, Russia, Corea del sud e USA, in Europa il maggior produttore è la Germania seguita dall'Italia. I tubi inox coprono l'11% della produzione di acciaio inossidabile.

Per produrre tubi senza saldatura occorre preliminarmente forare il materiale di partenza, ad esempio un lingotto. Il forato (fig. 14.1 a sinistra) ha in genere dimensioni lontane da quelle del prodotto finito: è tozzo, di grande diametro e di forte spessore e deve essere portato a misura con lavorazioni a caldo. La rivoluzione nella fabbricazione dei tubi senza saldatura è avvenuta verso la fine del XIX secolo con l'introduzione del sistema Mannesmann, brevettato nel 1886.

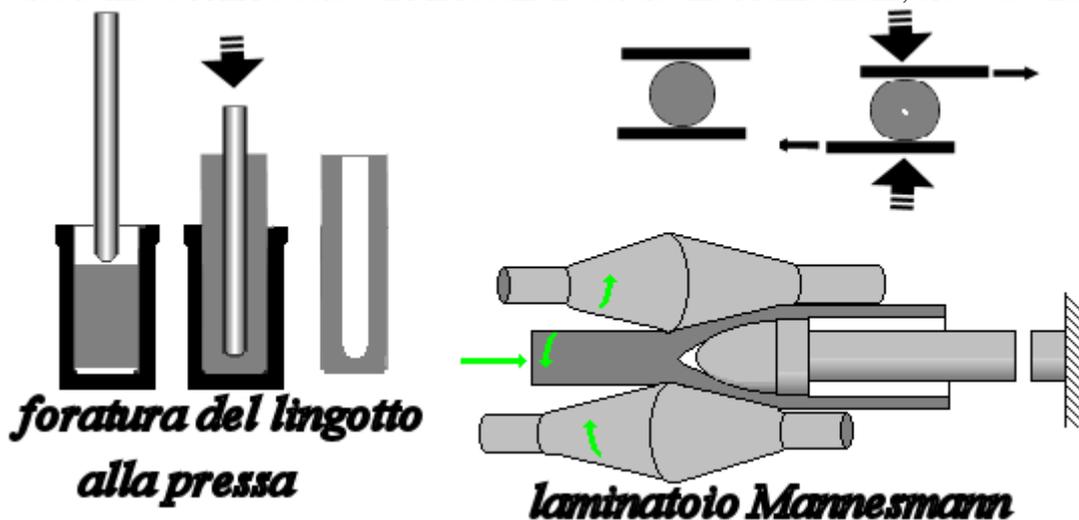


Figura 14.1 – Operazioni di foratura alla pressa o al laminatoio Mannesmann

Nelle figg. 14.1 e 14.2 sono riportati alcuni schemi di funzionamento di un laminatoio Mannesmann, nel quale la foratura avviene grazie all'elevato stato di sollecitazione imposto dai rulli bi-conici nella parte centrale del tondo, come schematizzato nei due disegni in alto a destra di fig. 14.1. I rulli ruotano su assi sghembi rispetto a quello del tubo e sono sagomati in mo-

do da applicare una compressione e contemporaneamente favorire sia la rotazione che l'alimentazione del tondo. Il ruolo del mandrino è quello di accompagnare le pareti che si sono già aperte per l'elevato stato tensionale che ha profondamente danneggiato l'acciaio che viene alimentato a temperature dell'ordine di 1200-1300°C. La foratura del tondo potrebbe avvenire anche in assenza di mandrino, ma il profilo interno sarebbe troppo irregolare per le successive lavorazioni. La testa del mandrino è una zona molto sollecitata meccanicamente e termicamente, perché lavora in condizioni di usura, con elevate escursioni termiche ad alta temperatura, per ogni pezzo lavorato. Il tondo così forato non può essere utilizzato così come esce dalla foratura.

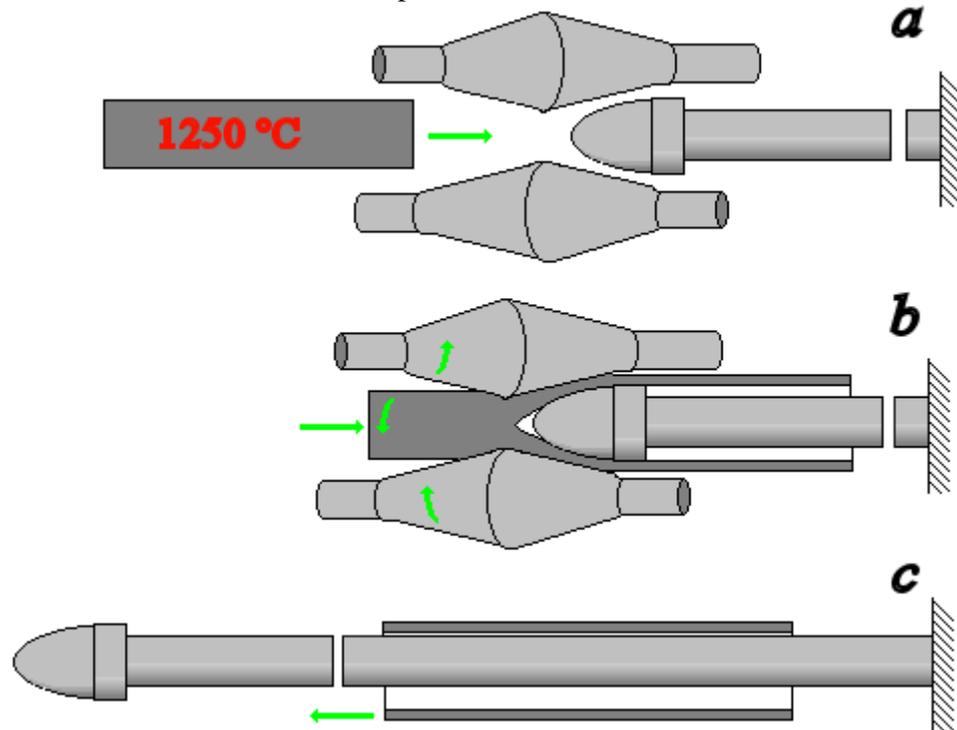


Figura 14.2 – Schema di funzionamento di un laminatoio Mannesmann per tubi a sezione circolare: a) tondo in avvicinamento ; b) foratura ed allungamento; c) estrazione

L'allungamento (*elongation*), la messa a spessore (*wall reduction*) e l'eventuale raddrizzamento (*straightening*) sono ottenuti tipicamente per laminazione con tecniche di vario tipo, che agiscono sul profilo esterno e contemplano o meno il controllo del profilo interno mediante l'uso di un mandrino, che può essere fisso o mobile, subendo un movimento sincronizzato con quello del tubo, come indicato in fig. 14.3. Queste operazioni si svolgono a valle della foratura, e presuppongono severi controlli dimensionali su superfici opportunamente pulite e lubrificate.

La scelta della tecnologia e della temperatura di lavorazione determinano le tolleranze ottenibili e le caratteristiche meccaniche del prodotto finito. Anche per i tubi vale la distinzione tra lavorazioni a caldo ed a freddo: le prime riguardano sicuramente le operazioni di foratura, le seconde possono intervenire per le operazioni di finitura, con l'ottenimento di più elevate caratteristiche resistenziali e di migliori precisioni dimensionali. Le lavorazioni finali a freddo comportano un prodotto anisotropo, con fibre orientate longitudinalmente.

Tra gli impianti che lavorano con il mandrino, è tipico il laminatoio a passo del pellegrino (*Pilger/pilgrim rolling process*), costituito da cilindri che ruotano discordi, sagomati in modo da laminare il forato solo in una porzione del giro: il tubo è forzato contro il mandrino che asseconda lo spostamento imposto dai cilindri finché sono in presa; non appena manca il contatto, il mandrino inverte il verso portando una nuova porzione a laminare. Una rotazione lungo l'asse longitudinale ad ogni passo permette un profilo più omogeneo sull'intera superficie.

Tubi senza saldatura, di piccolo spessore, possono essere fabbricati anche per trafilatura di una barra forata, o per imbutitura di una lamiera, con la tecnica utilizzata per la fabbricazione di bombole (fig.14.7).

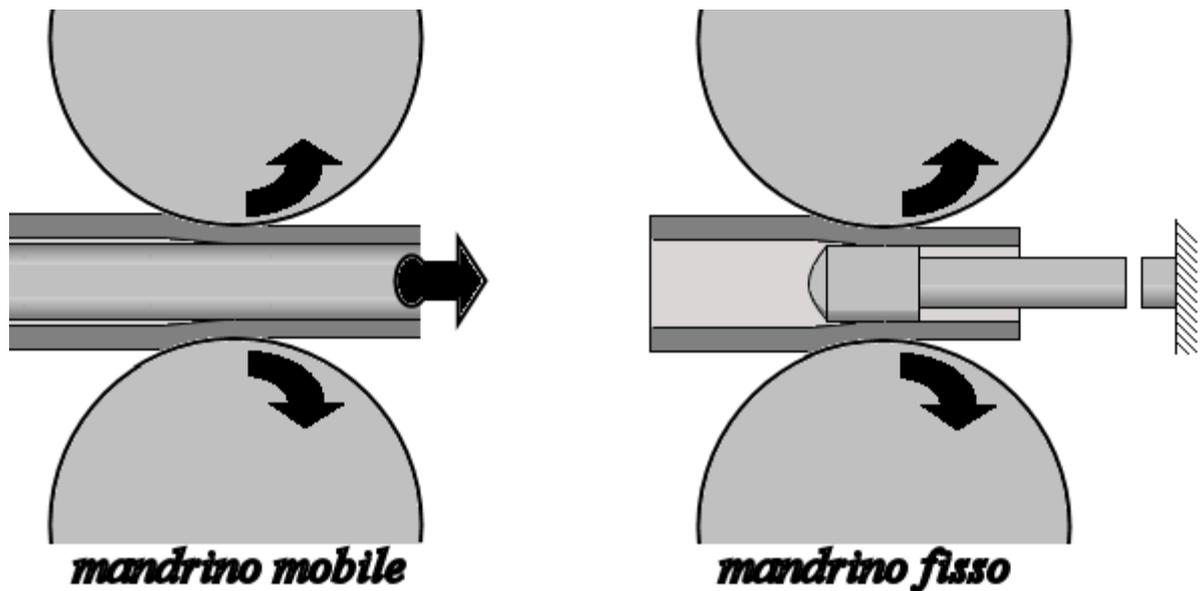


Figura 14.3 – Laminazione di tubi già forati con mandrino mobile (a sinistra) e con mandrino fisso (a destra)

I tubi saldati sono fabbricati a partire da laminati piani di vario spessore, con tecniche diverse a seconda dei diametri. Per piccoli diametri si utilizza un processo di piegatura e saldatura (alla fiamma, a resistenza, ad arco, ad induzione magnetica ...) in continuo da nastro; il nastro viene svolto e piegato in continuo per mezzo di rulli opportunamente sagomati che lo piegano progressivamente fino a portare in contatto i lembi da saldare (fig. 14.4). Per diametri e spessori maggiori la calandratura è discontinua su singole lamiere.

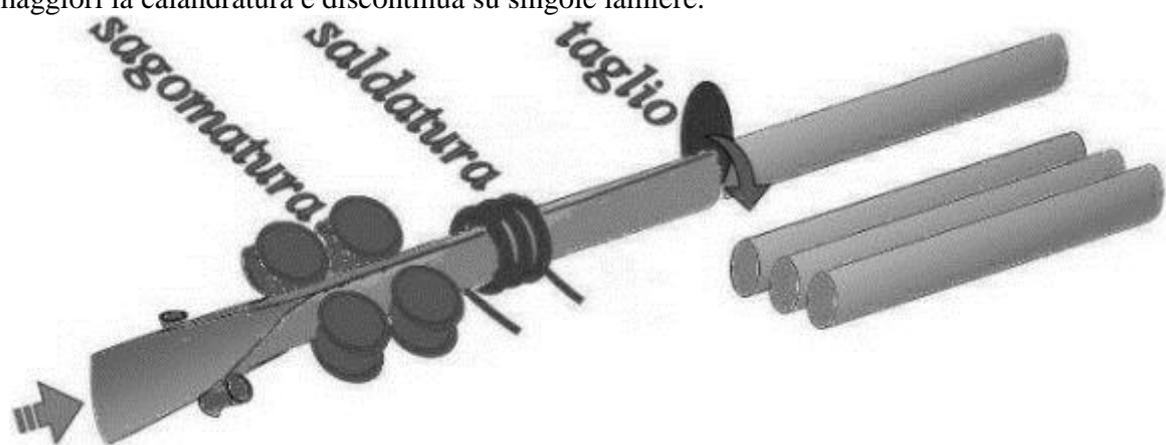


Figura 14.4 – Schema di una linea per la produzione di tubi saldati longitudinalmente ad induzione magnetica

Nella calandratura alla pressa si ottiene prima un profilo ad **U** e poi ad **O**; nella calandratura a tre rulli si ha invece una curvatura continua del singolo pezzo di lamiera (fig. 14.9 c). La saldatura avviene preferibilmente con un sistema automatico, come l'arco sommerso e con materiale d'apporto. In entrambe i casi la saldatura è longitudinale. Nei tubi di elevato diametro si può anche avvolgere la lamiera elicoidalmente e provvedere alla saldatura lungo i lembi (*spirally welded pipes*): in questo caso il cordone di saldatura ha sviluppo elicoidale ed ha un'estensione, per unità di lunghezza del tubo, maggiore di quella del prodotto saldato longitudinalmente. In ogni caso i lembi da saldare dovranno essere opportunamente preparati in modo da garantire una regolare deposizione del cordone: le irregolarità geometriche ed i difetti laterali sul laminato si trasformano in difetti sul cordone di saldatura con pregiudizio sulla funzionalità e sulla affidabilità del tubo. I tubi, soprattutto quelli di piccolo diametro, sono suscettibili, in fase

di montaggio, di aggiustamenti per deformazione plastica, quali sagomature e piegature, che sollecitano particolarmente l'eventuale cordone di saldatura.

Nel caso di un tubo a parete sottile, di spessore t piccolo rispetto al raggio R , la pressione interna p provoca delle tensioni longitudinali σ_l e trasversali σ_t pari a:

$$\sigma_l = p R / 2 t \quad \sigma_t = p R / t$$

quindi, a parità di pressione e di raggio della condotta, per ridurre lo spessore occorre aumentare la tensione massima ammissibile del materiale. Da queste formule si vede pure che non tutti i difetti hanno la stessa pericolosità: un'eventuale cricca che giace su un piano longitudinale è sollecitata ad aprirsi da una σ_t (*hoop stress*) pari al doppio della σ_l che agisce su una cricca giacente su un piano trasversale.

Il trasporto di prodotti petroliferi e di gas naturale su grandi distanze richiede tubazioni di elevato diametro che devono lavorare in condizioni di temperatura variabile tra i -60°C delle zone artiche ai $+50^\circ\text{C}$ delle zone desertiche, in ambienti terrestri più o meno aggressivi, ma anche in ambienti sottomarini a grande profondità. Vengono prescritti elevati valori dei carichi specifici a snervamento e a rottura per ridurre lo spessore del tubo, non disgiunti da elevate tenacità per resistere alla propagazione di eventuali cricche.. La capacità di produrre acciai sempre più puliti permette una continua evoluzione nelle caratteristiche dei prodotti tubolari come diametro interno, spessore, pressione massima ammissibile.

Le condotte vengono costruite saldando "trasversalmente" sul campo i singoli tubi e ripristinando gli eventuali rivestimenti (interni ed esterni) contro la corrosione anche in corrispondenza delle saldature: è richiesta pertanto non solo una buona saldabilità, ma anche la garanzia delle caratteristiche meccaniche in corrispondenza dei giunti saldati, notoriamente deboli soprattutto dal punto di vista della tenacità. La continuità meccanica e metallica che si realizza mediante saldatura comporta infatti che la propagazione di un'eventuale cricca non interessi solo la zona di nucleazione ma possa mettere fuori servizio una condotta per svariate decine di metri. Una volta innescata, la cricca longitudinale coinvolge l'intero spessore del tubo e, se il comportamento è fragile, tende a propagare a velocità prossime a quella del suono nel metallo per grandi distanze, sostenuta dalla spinta del fluido che fuoriesce, sfruttando la continuità del materiale. Nel caso di condotte e di recipienti in pressione è importante distinguere il comportamento a rottura, tra cedimento di schianto (*break*) e perforazione della parete con fuoriuscita del fluido (*leak*). Questo secondo caso è più gestibile, perchè la cricca si propaga fino a diventare passante e permette uno scarico di pressione con fuoriuscita del fluido, togliendo la *driving force* necessaria per la propagazione instabile, evitando la rottura catastrofica di ampi tratti della condotta (fig.14.5). Un comportamento tenace soddisfa la condizione *leak-before-break* (*LBB*). La presenza di saldature longitudinali sposta l'attenzione sulla verifica dei cordoni di saldatura e delle ZTA, intrinsecamente meno affidabili delle parti restanti del manufatto.

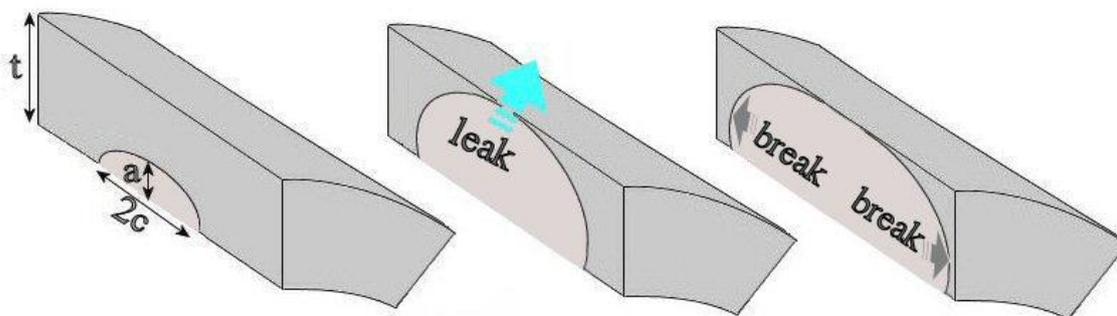


Figura 14.5 – Propagazione di una cricca longitudinale nello spessore di un tubo, con possibilità di fuoriuscita del fluido(*leak*) o di rottura catastrofica(*break*)

Le cricche nucleano su difetti geometrici o metallurgici (inclusioni, soffiature, punti di corrosione...) e propagano per fenomeni di fatica o di tenso-corrosione. Data la difficoltà teorica e pratica nel valutare con prove di meccanica della frattura il comportamento in opera, a causa

delle particolari geometrie dei prodotti, tubi e serbatoi che devono lavorare ad alte pressione possono venir sottoposti a prove di scoppio a dimensioni reali.

A parte i problemi di sicurezza nei confronti di persone e cose, il danno da rottura catastrofica può essere particolarmente pesante perché alla perdita del fluido trasportato e alla mancata utilizzazione della struttura si deve aggiungere il costo della riparazione, molto gravoso se le condizioni ambientali sono difficili (condotte interrato, sottomarine, o situate in zone disagiate per la riparazione, presenza di fluidi dannosi). Si utilizzano pertanto acciai microlegati a basso tenore di carbonio, bassissimo tenore di zolfo, a grano controllato, trattati con opportuni cicli termici durante la laminazione.

Anche i tubi, indipendentemente dal processo produttivo, presentano dei difetti caratteristici, legati a difetti dei semilavorati di partenza o ad una cattiva conduzione degli impianti. La presenza di soffiature, cavità di ritiro, cricche, bande di inclusioni ... viene facilmente esaltata durante le varie fasi di lavorazione per deformazione plastica o durante l'esecuzione delle saldature. Oltre ai difetti interni ed a quelli superficiali, già esaminati sui laminati piani, si devono evitare anche eventuali difetti di "geometria" (fig. 14.6) come l'ovalizzazione (*out of roundness*), il fuori squadra (*diamond*) di tubi a sezione non circolare, l'eccentricità (*eccentricity*), la non rettilineità (centinatura, *camber*), le ammaccature (*denting*), la campanatura delle estremità, le rientranze ... ai quali vanno aggiunti i deterioramenti di tipo corrosivo dovuti allo stoccaggio in ambienti inadatti. La tolleranza sulla rettilineità è tipicamente di 0,15% sulla lunghezza.

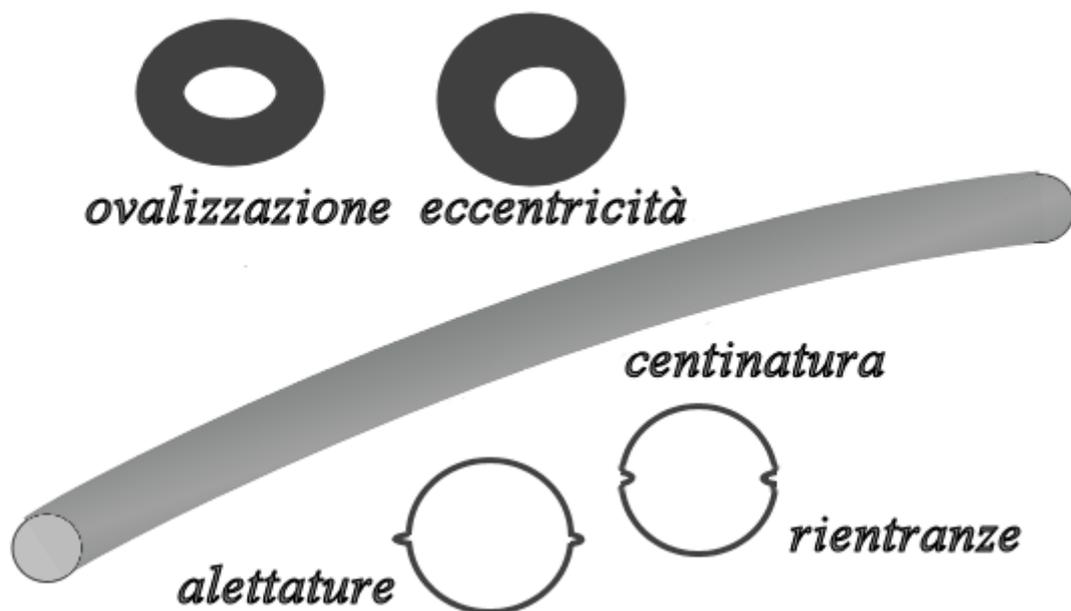


Figura 14.6 – Rappresentazione schematica di difetti di forma, in sezione e nel profilo, di tubi senza saldatura a sezione circolare

Anche per i tubi, soprattutto se destinati a contenere fluidi in movimento, valgono le considerazioni e le prescrizioni relative alla rugosità del prodotto finito, già viste e commentate in Tab.13.1.

SERBATOI E RECIPIENTI IN PRESSIONE

Serbatoi, bombole (*bottle, cylinder*), recipienti in pressione (*pressure vessel*) e reattori di profilo cilindrico possono venir costruiti con varie tecniche, alcune simili a quelle usate per i tubi. Molto spesso si deve ricorrere alla saldatura di pezzi presagomati, sia per realizzare il profilo desiderato che per assiemare più componenti.

Nel caso delle bombole monolitiche destinate alle alte pressioni, il ciclo tecnologico consiste in più fasi di deformazione plastica da effettuare ad alta temperatura: inizia con l'imbutitura della lamiera per ottenere il corpo cilindrico (fig. 14.7 a sinistra), seguita dalla ricalcatura a caldo della testa (fig. 14.7 a destra) per realizzare l'ogiva ed il collare da filettare per la sede della valvola.

Per ottenere le migliori caratteristiche di resistenza meccanica si utilizzano acciai da bonifica. Prima di iniziare le lavorazioni meccaniche finali, si esegue il trattamento di tempra e rinvenimento. La bombola viene riscaldata al di sopra di A_3 e immersa nel liquido temprante. Il raffreddamento avviene attraverso la sola superficie esterna, per la difficoltà di ottenere un flusso significativo nella parte interna.

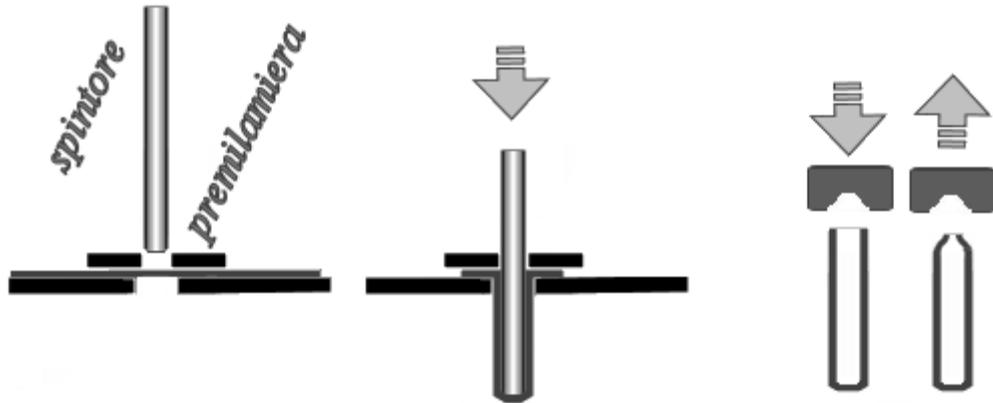


Figura 14.7 – Ciclo di lavorazione per imbutitura di una bombola monolitica in acciaio

Se è ammessa la presenza di una sola saldatura sul fondo, il corpo cilindrico di partenza può essere ottenuto, più semplicemente, da uno spezzone di tubo (fig.14.8) con la chiusura del fondo per fucinatura e saldatura, seguendo poi il ciclo di lavorazione delle bombole monolitiche. La sollecitazione σ_c nella zona saldata, in presenza di una pressione interna p e nell'ipotesi di una geometria a semisfera, è pari alla metà della σ_t :

$$\sigma_c = p R / 2 t$$

Nel caso di bombole destinate a lavorare a bassa pressione è più economica la fabbricazione con saldatura trasversale di due tronchi preparati, ad esempio, per imbutitura e stampaggio di lamiere di piccolo spessore.

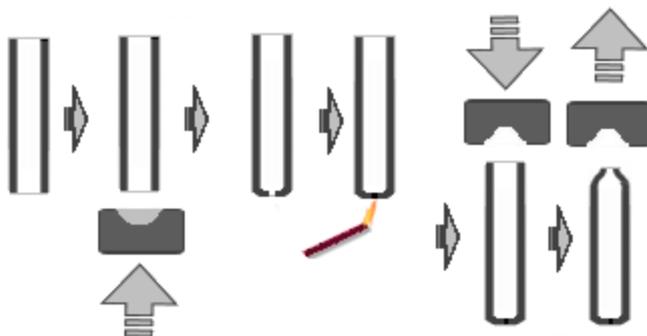


Figura 14.8 – Ciclo di lavorazione di una bombola in acciaio ricavata da tubo, con ricalcatura e saldatura del fondo.

Nel caso di manufatti cilindrici di grande dimensione, tipici delle industrie chimica e nucleare, non è possibile ottenere il prodotto finale con un'unica lavorazione principale, come può accadere per le bombole, ma si assemblano per saldatura elementi cilindrici (virole, *shell plates*) realizzati, ad esempio, per calandratura di una lamiera o per fucinatura, direttamente da lingotto. Gli elementi si saldano tra di loro con saldature longitudinali e trasversali fino a raggiungere le

dimensioni volute. La saldatura finale chiude il manufatto con le calotte terminali (*heads*) che spesso supportano flange per le inserzioni di tubi e connessioni con l'esterno, riportate per saldatura o per fucinatura. Secondo lo spessore dei lembi da saldare, sono utilizzate tecniche di saldatura automatizzate che vanno dall'arco in atmosfera inerte, al plasma, all'arco sommerso, eseguite, quando possibile, sia dall'interno che dall'esterno.

Se sono prescritti requisiti elevati di affidabilità, si cerca di ridurre al minimo il numero delle saldature: le virole e le calotte possono essere ottenute in pezzi monolitici e le saldature sono solo trasversali, in modo analogo ad una condotta in tubi senza saldatura (fig. 14.9 a). La virola monolitica viene ottenuta per fucinatura di lingotti di acciaio (fig. 14.9 d) con eventuale successiva laminazione ad anello. Se i diametri del corpo cilindrico sono superiori a 4-5 m, si deve fabbricare la singola virola per saldatura longitudinale di più lamiere calandrate (fig. 14.9 b), per poi procedere alle saldature trasversali. Uno dei punti più delicati è rappresentato dalla congiunzione di più cordoni di saldatura, dove le zone fuse e le zone termicamente alterate interagiscono in modo complesso, creando una situazione non ben prevedibile sia per l'interazione di difetti fisici (inclusioni, cavità, cricche, soffiature ...) in cordoni che vengono rifusi, sia per cicli termici che si accavallano sulle zone termicamente alterate. Analoghe considerazioni valgono per i serbatoi ed i recipienti in pressione sferici. Anche per recipienti in pressioni di elevate affidabilità è richiesto il superamento della prova di *leak-before-break* e, quindi, si devono usare acciai di elevata tenacità.

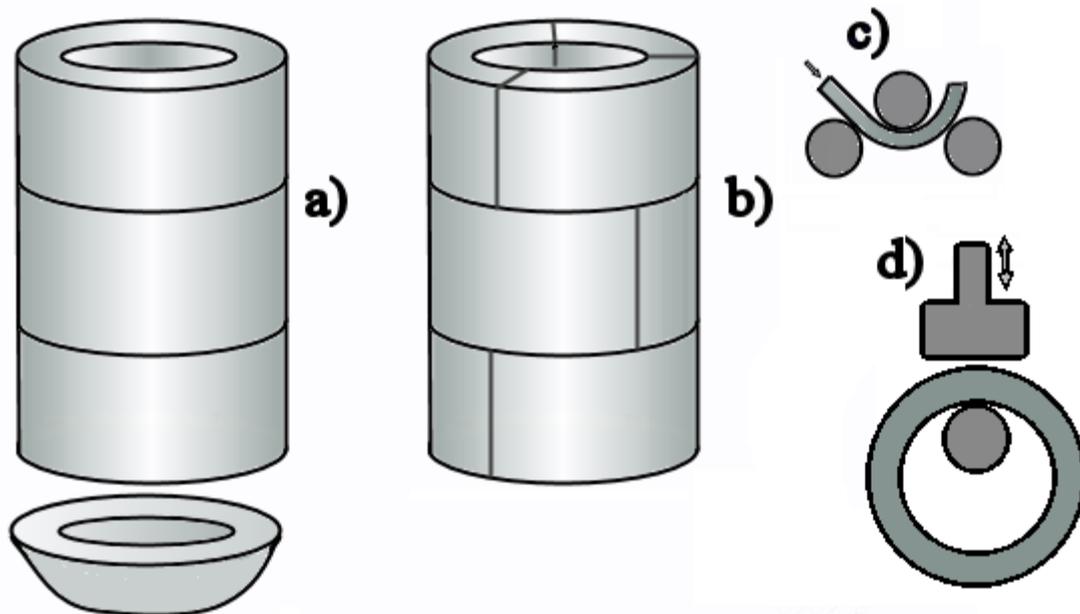


Figura 14.9 – Tecnologie di fabbricazione di un recipiente cilindrico. a) con virole fucinate e saldate trasversalmente; b) con virole calandrate e saldature sia longitudinali sia trasversali; c) schema di calandratura di una lamiera; d) schema di fucinatura di anelli monolitici.

Le saldature di lamiere di grosso spessore interessano settori specifici, come la fabbricazione di recipienti in pressione, tubi, e componenti strutturali per l'industria navale e per quella civile. I lembi delle lamiere devono essere opportunamente preparati con cianfrinature ad U, V X in base alle tecniche prescelte di deposizione del cordone, che può avvenire in unica o in successive passate, se lo spessore è superiore a 16 mm. La fonte energetica generalmente adottata è l'arco elettrico che lavora in ambiente di gas inerte (MIG *metal inert gas*) o sotto scoria protettiva (SAW *submerged arc welding*). Escludendo le operazioni di messa in opera delle strutture di grosso spessore, che avvengono in cantiere, le operazioni di assemblaggio vengono effettuate in officina su componenti posizionati generalmente in posizione piana e sono condotte in modo completamente automatico. I flussi termici per la deposizione del cordone singolo sono elevati e creano una zona termicamente alterata (ZTA, HAZ *heat affected zone*) molto ampia. In fase di

montaggio possono essere necessarie saldature a mano, anche in posizioni intrinsecamente “pericolose”, come quelle verticali o “sopratesta”.

Nello schema della saldatura ad arco sommerso di fig. 14.10, è riportato il sistema che raggruppa l’alimentazione del flusso protettivo, l’elettrodo consumabile ed il recupero del flusso inutilizzato. Il flusso sommerge la zona in cui scocca l’arco; in parte fonde e realizza la funzione protettiva dall’atmosfera. La parte inutilizzata viene aspirata alle spalle dell’elettrodo e riciclata per proseguire la saldatura. Il sistema richiede apparecchiature complesse che devono operare in piano con perfetta sincronizzazione tra le velocità di traslazione e quelle di alimentazione (meccanica ed elettrica) del filo consumabile. Le zone di maggiore difettosità sono quelle dell’inizio e della fine del cordone, che vengono localizzate su un tallone (fig. 10.14) destinato ad essere tagliato e rottamato a fine saldatura.

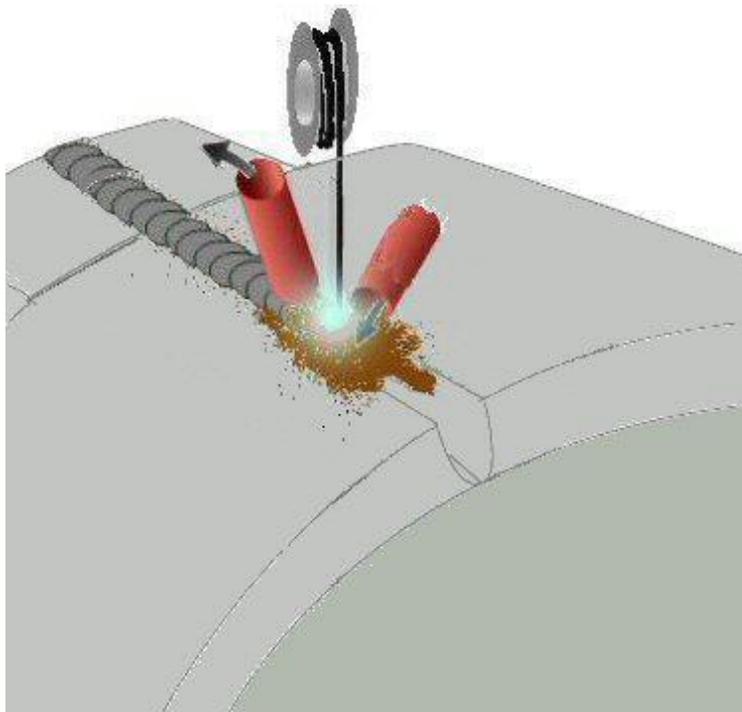


Figura 14.10– Schema di saldatura sotto scoria protettiva (SAW) di lamiere curve di grosso spessore con tallone iniziale.

La scelta dell’acciaio con cui realizzare un manufatto può essere condizionata dalla tecnologia di fabbricazione del pezzo. Se è prevista la saldatura, occorre garantire il requisito della saldabilità. Per quanto riguarda la saldabilità, prescritta talvolta come requisito particolare mediante il simbolo S, le norme UNI fanno riferimento al valore massimo di carbonio equivalente in formule empiriche del tipo:

$$C_{eq} = C + Mn/6 + [Cr + Mo + V]/5 + [Ni + Cu]/15$$

che, ad esempio, deve essere inferiore a 0,52. All’aumentare del valore del carbonio equivalente corrisponde una maggiore facilità dell’acciaio di prendere tempra martensitica. Ma la martensite, che si può formare ai bordi del cordone di saldatura nella cosiddetta zona termicamente alterata a causa del rapido riscaldamento e dell’altrettanto rapido raffreddamento all’atto della saldatura, è decisamente non desiderabile per l’intrinseca fragilità, che può compromettere l’affidabilità di tutta la saldatura. Per saldare gli acciai che hanno carbonio equivalente molto elevato si deve provvedere a preriscaldare ed, eventualmente, a post-riscaldare i lembi ed il cordone di saldatura in modo da ridurre i gradienti termici al raffreddamento e diminuire il rischio della formazione di una zona martensitica. Nel caso di saldature a passate multiple ci può essere un effetto di rinvenimento sulle ZTA dei cordoni già depositi. Nel caso degli acciai inossidabili si manifesta, invece, un problema opposto, per eventuali fenomeni di sensibilizzazione.

IL TONDINO DA CEMENTO ARMATO

Nel calcestruzzo armato sono presenti due materiali con funzioni strutturali separate e ben precise: il calcestruzzo che ha buona resistenza alle sollecitazioni di compressione e l'acciaio cui è affidato il compito di assorbire tutti gli sforzi di trazione. Il tondino in acciaio ($\Phi = 6-50 \text{ mm}$, lunghezza di 11-14 m, *reinforcing rod*) viene sagomato in modo da costituire l'armatura che è annegata nel calcestruzzo o preventivamente saldato a costituire reti o tralicci elettrosaldati. L'aderenza tra tondino e conglomerato permette di trasmettere gli sforzi tangenziali senza sfilamento: per questo il tondino potrà essere opportunamente sagomato "ad aderenza migliorata", con nervature longitudinali od oblique sulla superficie (*corrugated bar*).

Nelle applicazioni più comuni, si usano tipicamente acciai non legati di base o di qualità, di costo contenuto, con tenore di carbonio basso ($< 0,24 \%$) per garantire una buona saldabilità. Un problema molto sentito è quello della duttilità dell'acciaio, che deve garantire una buona deformabilità dell'intera struttura in condizioni limite (urti, esplosioni, incendi) fino al caso delle costruzioni in zona sismica. La duttilità può essere calcolata dalla prova di trazione usando il parametro R_m / R_s ed il valore A_m dell'allungamento percentuale in corrispondenza del carico massimo: un acciaio ad alta duttilità ha valori rispettivamente di 1,20 e 9%.

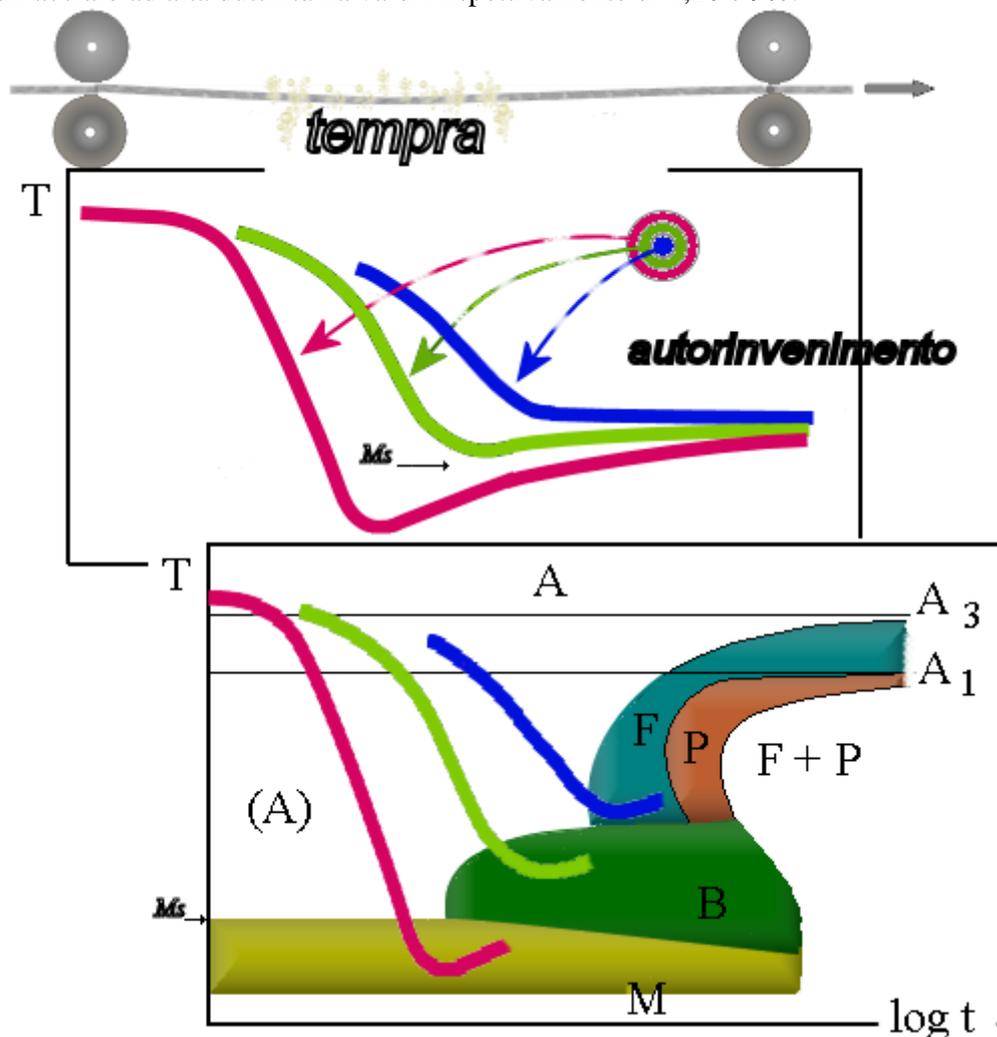


Figura 14.11 – Schema di bonifica in continuo a valle della laminazione di un tondino

Nel cemento armato precompresso l'acciaio, che deve provvedere a generare e mantenere uno stato di precompressione sul calcestruzzo, è sollecitato molto più che nel caso precedente e sono pertanto prescritte caratteristiche meccaniche più elevate. Si ricorre a tondini o cavi trattati termicamente o incruditi, in modo da garantire carichi unitari di snervamento dell'ordine di 1500

MN m⁻², come schematicamente indicato in fig. 14.11, che rappresenta un trattamento di tempra in linea con la laminazione, con autorinvenimento della zona superficiale che ha subito tempra martensitica. Sono inoltre da prevedere una buona resistenza a fatica, alla corrosione ed alla tensocricatura ambientale. Durante l'eventuale processo di corrosione in opera di un tondino immerso nel cemento, si formano prodotti di corrosione con una massa volumica inferiore di circa 6 volte rispetto al metallo: questi ossidi ed idrossidi esercitano una pressione che può provocare il collasso del cemento circostante. Per ovviare a questo fenomeno di degrado, vengono utilizzati acciai zincati o acciai inossidabili, o si ricorre alla protezione catodica in situ. Il ricorso a tondini ed a vergella in acciaio inossidabile nelle armature per calcestruzzo permette di risolvere alcuni problemi relativi alla migliore resistenza sia a fenomeni corrosivi che al servizio in condizioni di alta temperatura, anche in presenza di fuoco. Tondini in acciaio inossidabile, ad elevati valori di PREN (tab. 8.3), ben resistenti alla corrosione localizzata, vengono utilizzati in strutture esposte ad ambienti marini o alla permeazione del cloruro di sodio proveniente dal sale marino utilizzato per trattamenti anti-ghiaccio invernali di ponti, cavalcavia, sottopassi stradali. L'acciaio inossidabile austenitico garantisce inoltre una elevata duttilità, bassa permeabilità magnetica ed assenza di temperatura di transizione. Quando siano richieste caratteristiche resistenziali maggiori si deve ricorrere ad un inossidabile a struttura duplex austeno-ferritica.

LAMINATI RIVESTITI

La protezione dei materiali metallici dai fenomeni corrosivi si ottiene in vari modi, che vanno dalla copertura della superficie con rivestimenti a base di un diverso materiale (verniciatura, bitumatura, zincatura, cromatura ...), alla promozione di un film superficiale proveniente dal materiale stesso (passivazione), al controllo elettrochimico dei fenomeni corrosivi (protezione catodica). L'impiego dei rivestimenti metallici è uno dei metodi più comuni di prevenzione dalla corrosione. La funzione del rivestimento non è solo quella di separare fisicamente il metallo dall'ambiente, ma soprattutto quella di modificare il comportamento elettrochimico del sistema, agendo come elemento sacrificale anche in presenza di discontinuità nella copertura. Nel rivestimento con metalli meno nobili, come nel caso dello Zn su acciaio, l'accoppiamento galvanico fa funzionare il metallo base da catodo e provoca il consumo del metallo di copertura che agisce da anodo. Il contrario avviene nel caso di protezione con un metallo più nobile. I rivestimenti metallici più diffusi sono quelli di Zn e di Sn, metalli che hanno temperature di fusione rispettivamente di $T_{fZn} = 419\text{ °C}$ e $T_{fSn} = 232\text{ °C}$ e temperature di ebollizione $T_{eZn} = 907\text{ °C}$ e $T_{eSn} = 2602\text{ °C}$.

I laminati rivestiti vengono prodotti in impianti continui che svolgono in serie i trattamenti di preparazione delle superfici, di eventuale trattamento termico, di rivestimento e di condizionamento finale. Nel caso del nastro, ad esempio, occorre provvedere allo sbobinamento, alla saldatura in linea per garantire la continuità tra bobine successive, allo sgrassaggio, al decapaggio, al rivestimento, al condizionamento dello strato rivestito, al controllo di qualità, al riavvolgimento in bobine. Il processo continuo ha bisogno di meccanismi di accumulo del nastro sia in entrata che in uscita, come già visto in fig.12.21, così da garantire un flusso costante nella parte "utile" dell'impianto. Questi polmoni vengono realizzati obbligando il nastro a percorrere numerosi rinvii a distanza variabile.

Ogni trattamento di superficie sui laminati a caldo ha bisogno di una superficie "pulita" con una rugosità controllata; sicuramente deve prevedere uno sgrassaggio e la rimozione preventiva della scaglia formata durante la permanenza alle temperature di lavorazione e durante l'avvolgimento in bobine. La scaglia (calamina) è uno strato più o meno spesso e compatto di ossidi; nel caso di acciaio non legato è costituita da ossidi di ferro a grado di ossidazione decrescente dalla superficie verso il cuore metallico, mentre è costituita da ossidi misti nel caso di acciaio legato. La formazione di magnetite per decomposizione della wüstite all'interfaccia con il metallo crea delle difficoltà nella successiva descagliatura sia chimica che meccanica. La descagliatura (*descaling*) avviene per via meccanica e/o per via chimica, sia in linea con gli impianti di laminazione, sia fuori linea in modo discontinuo. La descagliatura meccanica tradizio-

nale utilizza tecniche di pallinatura e/o di molatura che determinano un'elevata rugosità delle superfici; il decapaggio chimico (*pickling*) viene effettuato con acidi (nitrico, cloridrico, solforico ...) con elevati costi di gestione per sicurezza e protezione ambientale.

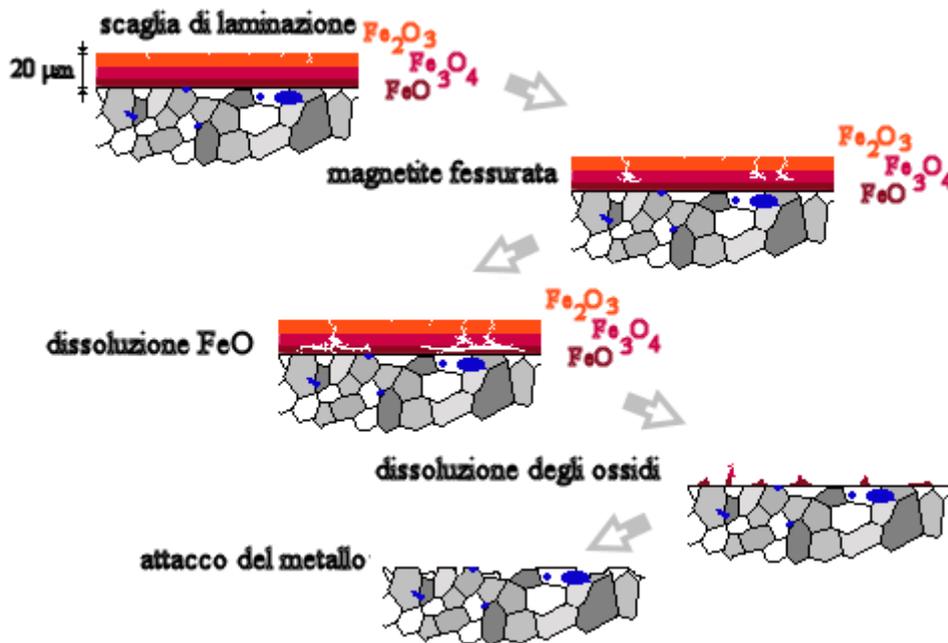


Figura 14.12 – Schema di asportazione chimica della scaglia di laminazione da una lamiera vista in sezione: l'attacco deve essere ottimizzato sul solo ossido senza coinvolgere il metallo sottostante

Alcuni trattamenti di deposizione su lamierini, come quelli a base di zinco o stagno, vengono tipicamente eseguiti in continuo a valle degli impianti di laminazione nell'ambito delle tecnologie proprie degli stabilimenti siderurgici e verranno trattati brevemente qui di seguito (figg. 14.13 e 14.15). I laminati rivestiti sono classificati come " prodotti finali ".



Figura 14.13 – Schema di impianto per la zincatura continua per hot dipping

La lamiera zincata è un prodotto commerciale particolarmente diffuso per manufatti destinati all'esposizione all'atmosfera: la fabbricazione per deposizione elettrolitica (spessori di 1-15 µm per faccia, con copertura anche di una sola faccia) è attualmente rimpiazzata dai processi di immersione a caldo a circa 450°C (*hot dipping*, spessori di 10-100 µm per faccia). Ai laminati piani zincati viene richiesta, oltre la buona resistenza alla corrosione, una ottima formabilità ed una buona saldabilità. La formabilità è essenzialmente quella della lamiera di base; la saldabilità può essere inficiata dalla presenza dello zinco che verrebbe fuso e vaporizzato in corrispondenza

del cordone e passerebbe ad inquinarlo: è opportuno talora rimuovere una striscia prima della saldatura e ripristinarla localmente dopo.

Il prodotto zincato può essere usato così come fabbricato, come base per ulteriori strati protettivi (cromo, alluminio, vernici ...) o per essere sagomato in prodotti commerciali standardizzati, come la lamiera ondulata (*corrugated iron*). Nella zincatura a caldo la superficie dell'acciaio è messa a contatto con un bagno di zinco fuso contenente quantità più o meno elevate di alluminio; si producono tre reazioni principali:

1. la dissoluzione del ferro
2. la nucleazione e crescita di una lega intermetallica $Fe_2Al_5Zn_x$ dello spessore di decimi di μm
3. la crescita di uno strato di zinco dello spessore fino ad alcune decine di μm .

L'intermetallico a base Al costituisce un ostacolo alla formazione di composti ferro-zinco che riducono la qualità del prodotto finale. Seguendo il diagramma Fe-Zn (fig. 14.14), si prevede la formazione di composti intermetallici a tenori sempre maggiori di Zn (Γ , Γ_1 , δ , ζ) man mano che si procede dal metallo base verso la superficie: lo strato esterno sarà costituito da Zn puro. A parità di ogni altro parametro, lo spessore di tali strati è funzione della temperatura e del tempo d'immersione; la protettività aumenta in genere con lo spessore, ma uno spessore eccessivo può essere più fragile e suscettibile di cricatura durante le successive lavorazioni; quindi uno strato spesso può essere meno protettivo di uno spessore sottile.

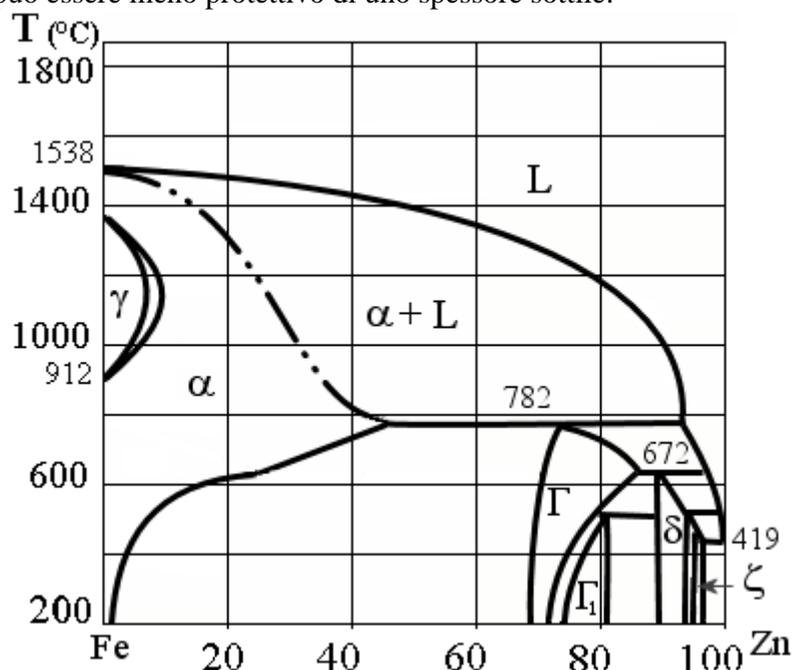


Figura 14.14 – Diagramma Fe-Zn

Un ciclo di zincatura continua a caldo di nastro prevede operazioni di sgrassaggio, lavaggio, decapaggio (per ridurre lo strato superficiale di ossido, ad esempio in HCl al 50%), condizionamento chimico della superficie (per migliorare la bagnabilità della superficie), preriscaldamento (in atmosfera riducente per rendere la superficie più attiva), immersione in un bagno fuso di zinco, fuoriuscita del nastro con asportazione del metallo in eccesso con getti d'aria ed, infine, raffreddamento. Per evitare interruzioni nella continuità del processo alla fine di ogni bobina, si deve prevedere una zona di saldatura di testa con la bobina successiva ed una trancitura all'uscita della linea.

Il rivestimento di zinco rappresenta il sistema di protezione più diffuso contro la corrosione. Il mercato mondiale è attorno a 50 milioni di tonnellate all'anno e impiega il 45% dello zinco prodotto annualmente. Per il rivestimento a caldo si utilizza zinco di non elevata purezza (da 99,95 a 98,5 %) mentre per la zincatura elettrolitica si usano anodi al 99,99% di zinco. Il termi-

ne inglese usato tipicamente per descrivere il processo per la zincatura a caldo è *hot-dip galvanizing*, con un uso improprio del termine galvanizzazione per un processo che non è elettrochimico, ma ha solo la finalità di realizzare meccanismi elettrochimici di protezione.

Il rivestimento del nastro laminato a freddo con uno strato di Sn, banda stagnata (o latta, *tinplate*) trova ampia applicazione nei contenitori per l'industria alimentare.

Lo stagno, che normalmente ha comportamento catodico rispetto al ferro, nell'ambiente tipico delle sostanze alimentari, assume comportamento anodico e protegge l'acciaio; gli eventuali prodotti di corrosione risultano non nocivi. La modifica delle condizioni ambientali, prodotte ad esempio dall'apertura del contenitore, ripristina le condizioni di corrodibilità dell'acciaio. La buona formabilità della banda stagnata è garantita dal metallo di partenza e dall'effetto lubrificante dello strato stesso di stagno. La tecnica di giunzione tipica è la brasatura, con lega Sn - Pb, che non porta a fusione né l'acciaio né il rivestimento.

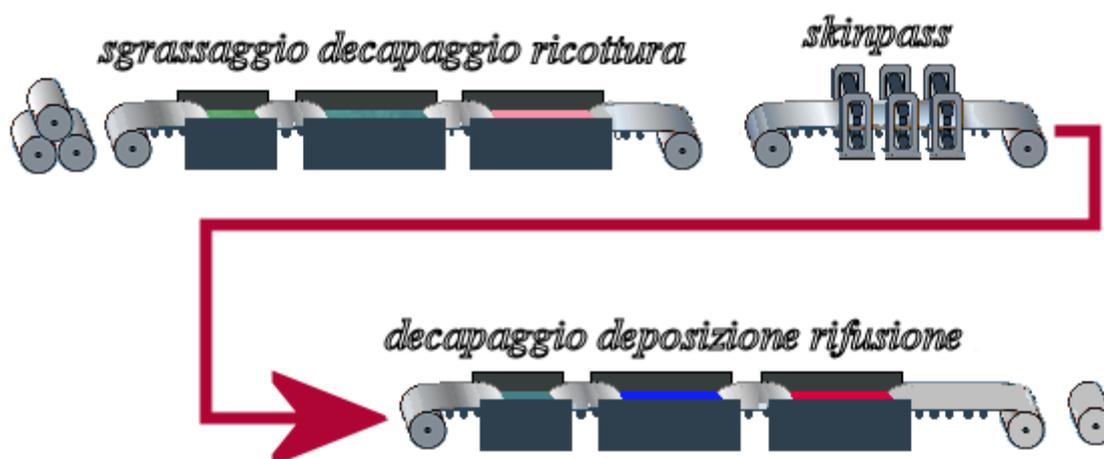


Figura 14.15 – Schema di impianto per fabbricazione della latta per deposizione elettrolitica dello stagno

La stagnatura avviene per via elettrolitica e richiede, in analogia a quanto visto per la zincatura, dei trattamenti preventivi di preparazione delle superfici. Il nastro, tipicamente in acciaio dolce laminato a freddo, subisce una ricottura di ricristallizzazione e viene immerso nelle vasche dove funziona da catodo: lo stagno viene ridotto da bi- o tetra-valente a Sn metallico. Si forma un'interfaccia sottile con composti Fe-Sn di varia stechiometria ed una copertura di stagno che viene valutata in massa per unità di superficie, con valori tipicamente di 2,8-11,2 g/m². Il processo può funzionare con velocità di alimentazione del nastro di varie centinaia di metri al minuto.

Lo strato di stagno risulta poroso e di aspetto opaco: occorre provvedere ad una fusione a temperature dell'ordine di 250°C in ambiente ossidante per avere un prodotto finale accettabile esteticamente e con una buona protettività. La stagnatura superficiale può essere ottenuta anche per immersione a caldo; i prodotti commerciali disponibili prevedono anche eventuali trattamenti chimici superficiali e deposizione di altri elementi, come cromo-cromo ossido.

Dato l'elevato valore dello stagno, che è pari a quello del nichel e tipicamente sono pari a 10 volte il prezzo del piombo, la banda stagnata viene quotata non al kg ma al metro quadro, con uno spessore definito di stagno, ad esempio 0,30 mm.

I prodotti rivestiti commerciali presentano tutti i difetti già illustrati sui semilavorati e sui prodotti finiti di partenza, introducendone di nuovi legati ai cicli tecnologici di preparazione delle superfici e di deposizione del rivestimento. Un decapaggio insufficiente (*underpickling*) produce una superficie irregolare per la presenza di scaglia (*scale*) di laminazione, un decapaggio eccessivo (*overpickling*) produce una superficie irregolarmente corrosa; il rivestimento può essere sfogliato, non uniforme, con presenza di grumi metallici o di scorie. Un decapaggio non

corretto può provocare un infragilimento del materiale (*pickling brittleness*) con cricche e fratture, soprattutto in presenza di tensioni residue da lavorazione.

Linee analoghe alle precedenti servono per la produzione di laminati preverniciati, richiesti in edilizia, per elettrodomestici, arredi, imballaggi ... Il pretrattamento del laminato consiste in operazioni di sgrassaggio e di spazzolatura, seguito da un trattamento di conversione chimica, come la fosfatazione, che depone uno strato idoneo ad accogliere la vernice su una sola o su entrambe le facce. Il prodotto verniciante, che può essere liquido o in polvere, viene deposto in una o più mani da teste automatiche; la cottura avviene per transito in forni continui alle temperature idonee alla polimerizzazione (150-250 °C). Al vantaggio di deporre in continuo con un processo automatizzato la vernice su una superficie regolare, che nel caso dei coils è piana, si contrappongono le limitazioni nella foggatura dei manufatti finali che potranno subire agevolmente operazioni semplici di tranciatura, piegatura, stampaggio, profilatura e calandratura, ma non sopportano operazioni con elevate deformazioni plastiche e con angoli vivi, che possono strappare, staccare o sfilacciare il rivestimento.

TUBI RIVESTITI

Anche i tubi vengono prodotti e commercializzati con rivestimenti, sia interni, che esterni, in grado di isolare il metallo dal fluido trasportato e/o dall'ambiente in cui è collocato. Il rivestimento deve, quindi risolvere problemi molto diversi, da quello della protezione da fenomeni di corrosione (non solo verso l'esterno ma anche nell'interno del tubo, con il vincolo, ad esempio di limitare la cessione di ioni metallici per motivi organolettici) a quello della diminuzione della rugosità delle superfici interne, in modo da ridurre le perdite di carico del fluido trasportato. A secondo dell'impiego, sono prescritti rivestimenti metallici, come la zincatura, polimerici, ceramici, ma anche i tradizionali bituminosi applicati all'esterno per tubi destinati ad essere interrati. Sono molto diffusi i rivestimenti polimerici con polietilene, polipropilene o resine epossidiche, applicati a strati dopo aver pulito, ad esempio con sabbiatura, le superfici da trattare e steso uno strato di primer sul prodotto appena uscito dalla linea di produzione (con o senza saldatura). Anche per i tubi, come per le lamiere, il rivestimento deve essere ben aderente quando siano previste lavorazioni per deformazione plastica, come mandrinature, sagomature o piegature sul prodotto rivestito.

REPERTORIO DELLE SIGLE

AFO	Altoforno
AOD	Argon Oxygen Decarburization
BF	Blast Furnace
BOF	Basic Oxygen Furnace
BOP	Basic Oxygen Process
CCT	Continuous Cooling Transformation
CRISP	Continuous Reduced Iron Steelmaking Process
DH	Dortmund Hörder
DRI	Direct Reduced Iron
EAF	Electric Arc Furnace
EBR	Electron Beam Remelting
EMS	Electro Magnetic Stirring
ESCC	Electro Slag Continuous Cooling
ESP	Endless Strip Production
ESR	Electro Slag Remelting/Refining
FM	Flow Modifier
IF	Interstitial Free
HAZ	Heat Affected Zone (ZTA)
HBI	Hot Briquetted Iron
ISP	Inline Strip Production
LC	Low Carbon
LD	Linz Donawitz
LF	Ladle Furnace
OBM	Oxygen Bottom Maxhütte
OLP	Oxygen Lime Powder
PAR	Plasma Arc Remelting
PESR	Pressure Electro Slag Remelting
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
RH	Rheinstahl Heraeus
SAW	Submerged Arc Welding
SEN	Submerged Entry Nozzle
TT	Temperatura di Transizione, Transition Temperature
TTT	Tap To Tap, da colata a colata
UHP	Ultra High Power
ULC	Ultra Low Carbon
VAD	Vacuum Arc Degassing
VAR	Vacuum Arc Remelting/Refining
VIM	Vacuum Induction Melting
ZTA	Zona Termicamente Alterata

Dati termodinamici del ferro				
T(°C)	T (K)	C _p (cal/K mole)	H _T – H _{st} (cal/mole)	C _p medio (cal/K mole)
25	298,15	5,97	0	9,27
≈ 127	400	6,54	637	
≈ 327	600	7,66	2057	
≈ 727	1000	13,01	5820	
≈ 912	1185 α	9,90	8030	
≈ 912	1185 γ	8,10	8245	
≈ 1127	1400	8,56	10056	
≈ 1394	1667 γ	9,06	12372	
≈ 1394	1667 δ	9,83	12572	
≈ 1538	1811 δ	10,17	14012	
≈ 1538	1811 liq	11,00	17312	11,00
1600	≈ 1873	11,00	17952	
≈ 1627	1900	11,00	18313	

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$R = 1,98 \text{ cal/K mole} = 8,31 \text{ J/K mole}$$

$$N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$$

$$\text{Peso atomico : Fe} = 55,847$$

$$\text{Viscosità: } \eta_{1600^{\circ}\text{C}} = 6 \times 10^{-3} \text{ Nsm}^{-2}$$

Numeri e pesi atomici di alcuni elementi di interesse in siderurgia				
1 H 1,0	2 He 4,0	4 Be 9,0	5 B 10,8	
6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 15,9	9 F 18,9	
12 Mg 24,3	13 Al 26,9	14 Si 28,0	15 P 30,9	
16 S 32,0	17 Cl 35,4	18 Ar 39,9	20 Ca 40,0	
21 Sc 44,9	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 51,9	
25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	
29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	33 As 74,9	39 Y 88,9	
40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	48 Cd 112,4	
50 Sn 118,6	51 Sb 121,7	74 W 183,8	82 Pb 208,9	

TABELLA DI CONVERSIONE DI UNITA' DI MISURA

Oltre alla tradizionale sovrapposizione tra unità di misura che si riscontrano nei vari settori dell'ingegneria, in Siderurgia la situazione è complicata dal frequente ricorso ai sistemi di misura americani. Qui di seguito sono riportate alcune tabelle di conversione.

Lunghezza: 1 inch = 25,4 mm \ 1 yard = 0,91 m

Peso : 1 Kg_f = 2,2 Pound = 9,8 10⁻⁴ Ton (long) = 1,1 10⁻³ Ton (short) \ 1 Ton (short) = 0,9 t \ 1 Tonn (long) = 1,01 tonn \ 1 Ounce (troy) = 31,1 g \ 1 Ounce (avoirdupois) = 28,3 g

Volume: 1 Gallon (US, dry) = 4,4 litri \ 1 Gallon (US, liquid) = 3,78 litri \ 1 m³ = 28,3 Bushel = 8,6 Barrel (US, dry)

Forza: 1 Kg_f = 9,8 N = 2,2 Pound-force

Pressione, sforzo: 1 atm = 760 Torr (mmHg) = 1,01 Bar = 1,01 10⁵ Pa (N/m²) = 10,33 mH₂O \ 1 Psi (pound / square inch) = 6894 Pa (N/m²) \ 1 Torr = 1,33 10² Pa

Temperatura: °F = 9/5 °C + 32 \ °C = 5/9 (°F -32)

Tenacità : 1 MN m^{-3/2} = 1 MPa m^{1/2} = 10⁵ Kg_f m^{-3/2} = 31,6 N mm^{-3/2} = 0,91 Ksi √in

Lavoro, energia : 1 J = 0,2388 cal = 9,4 10⁻⁴ BTU \ 1 BTU = 251,9 cal \ 1 kWh = 3,6 MJ \ 1 cal = 4,184 J = 1,16 10⁻⁶ kWh

Potenza: 1 HP = 736 W = 736 Js⁻¹

Calore specifico: 1J/(kg K) = 2,389 10⁻⁴ kcal/(kg °C); 1kcal/(kg °C) = 4,186 J/(kg K)

Viscosità: 1 Pa s = 1 kg s⁻¹ m⁻¹ = 10 poise = 10³ cP

Conduttività termica: 1 W/m K = 0.860kcal/(h m °C) =