LEZIONI DI TECNOLOGIA CERAMICA

ITS NATTA **Direttore Prof. I. Amboni**
Via Europa, 15 - Bergamo
Tel. 035/798106

Dott. Giuseppe Pagliara
g.pagliara@pagliara.it

7. REFRATTARI
e
ULTRAREFRATTARI

PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA
Via Don Comotti, 7 - 24050 LURANO (BG) ITALIA
Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133
Capitale Sociale Deliberato € 2.000.000,00 Versato € 1.600.000,00
C.F. P.IVA IT 01245920168 REA Bg N.185771 Registro Imprese Bg01245920168
www.pagliara.it - pagliara@pagliara.it - pagliaraprodottichimici@registerpec.it

CERAMICHE

Si definiscono ceramici i materiali industriali naturali e sintetici inorganici non metallici caratterizzati da elevate caratteristiche meccaniche sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura, oltre a una straordinaria invariabilità nel tempo anche all'esterno, unico problema è la loro elevata fragilità.

Pagliara
prodotti chimici spa

CERAMICHE

CERAMICA	COMPOSIZIONE	CARATTERISTICHE	IMPIEGHI	
STANDARD (Classica)	ARGILLOSA	BASILARI Idroplasticità Sinterizzazione Fragilità	DOMESTICA	Artistica, vasi, statuine, stoviglie, sanitari, laterizi, piastrelle, vetrine, smalti porcellanati, vetro piano, vetro cavo e fibre di vetro tessili.
			INDUSTRIALE	Refrattari, isolatori, porcellana tecnica, filtri e schiume ceramiche, fibre di vetro per uso tecnico.
TECNICA	NON ARGILLOSA	STRUTTURALI Durezza, Rigidità, Resistenza meccanica, chimica, elettrica, termica.	Abrasivi, componenti meccanici, corpi macinati, scudi termici, fibre tecniche inorganiche, inserti taglienti, elettroceramica, bioceramica, compositi ceramici. Adesivi e lubrificanti solidi per alte temperature.	
AVANZATA	VARIA: OSSIDICA E NON OSSIDICA	FUNZIONALI Piezo-, Piro-, Foto- -elettricità Semiconduttori drogabili	Diodi, transistor, sensori termici e crepuscolari, ultrasuoni, rivestimenti sottili, lampade LED, dischi freni, superrefrattari, ceramica per elettronica, nanoceramiche, grafene, fullerene e per teranostica.	

Pagliara
prodotti chimici spa

TIPOLOGIA DELLE CERAMICHE

DOMESTICHE - **Utilizzano le *caratteristiche basilari* come idroplasticità densificazione mediante cottura, indistruttibilità (a parte la fragilità) e sono le ceramiche artistiche, le stoviglie, i sanitari, i laterizi, le piastrelle ecc.**

TECNICHE - **Utilizzano le *caratteristiche strutturali* come durezza, resistenza elettrica, termica, meccanica e chimica e sono i refrattari, le elettroceramiche, le schiume, i filtri, gli abrasivi, le piastre di protezione delle navicelle spaziali ecc.**

AVANZATE - **Utilizzano le *caratteristiche funzionali* elettromagnetiche, elettromeccaniche, elettrotermiche ed elettrofotoniche e sono i sensori piro e piezoelettrici, le celle fotoelettriche, le lampade LED, le nanoceramiche per teranostica ecc.**

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI

Sono i materiali ceramici con resistenza piroscopica (RP) superiore al cono SEGER CS 17 (1500°C). Si dicono alto refrattari se RP > CS 36 (1800°C) e semirefrattari se RP < CS 17 (per edilizia). Si dicono invece ultrarefrattari i materiali ceramici con p.f. tra 3000 e 4000°C.*

I materiali refrattari hanno:

- **Elevato punto di fusione e di rammollimento, che deve essere superiore alla temperatura di impiego.**
- **Non presentano variazioni dimensionali connesse con il passaggio a diverse strutture cristallografiche durante il riscaldamento e il raffreddamento.**
- **Buona resistenza alla compressione anche a caldo.**
- **Basso coefficiente di dilatazione termica.**
- **Resistenza chimica ai prodotti (solidi o fusi e relativi vapori) con cui vengono in contatto durante l'esercizio.**
- **Stabilità all'ossidazione alle alte temperature per la presenza di O_2 nell'aria.**
- **Resistenza all'attacco di scorie o comunque dei prodotti secondari e dei rispettivi vapori alcalini.**

*** In USA si definiscono refrattari i materiali con una resistenza termica molto inferiore e cioè > 1000°F = 538°C.**

SUDDIVISIONE DEI REFRATTARI

SEMIREFRATTARI	**RP < CS 17**	**(1500°C)**
REFRATTARI	**RP > CS 17**	**(1500°C)**
ALTOREFRATTARI	**RP > CS 36**	**(1800°C)**
ULTRAREFRATTARI	**UHTC**	**> 3000°C**

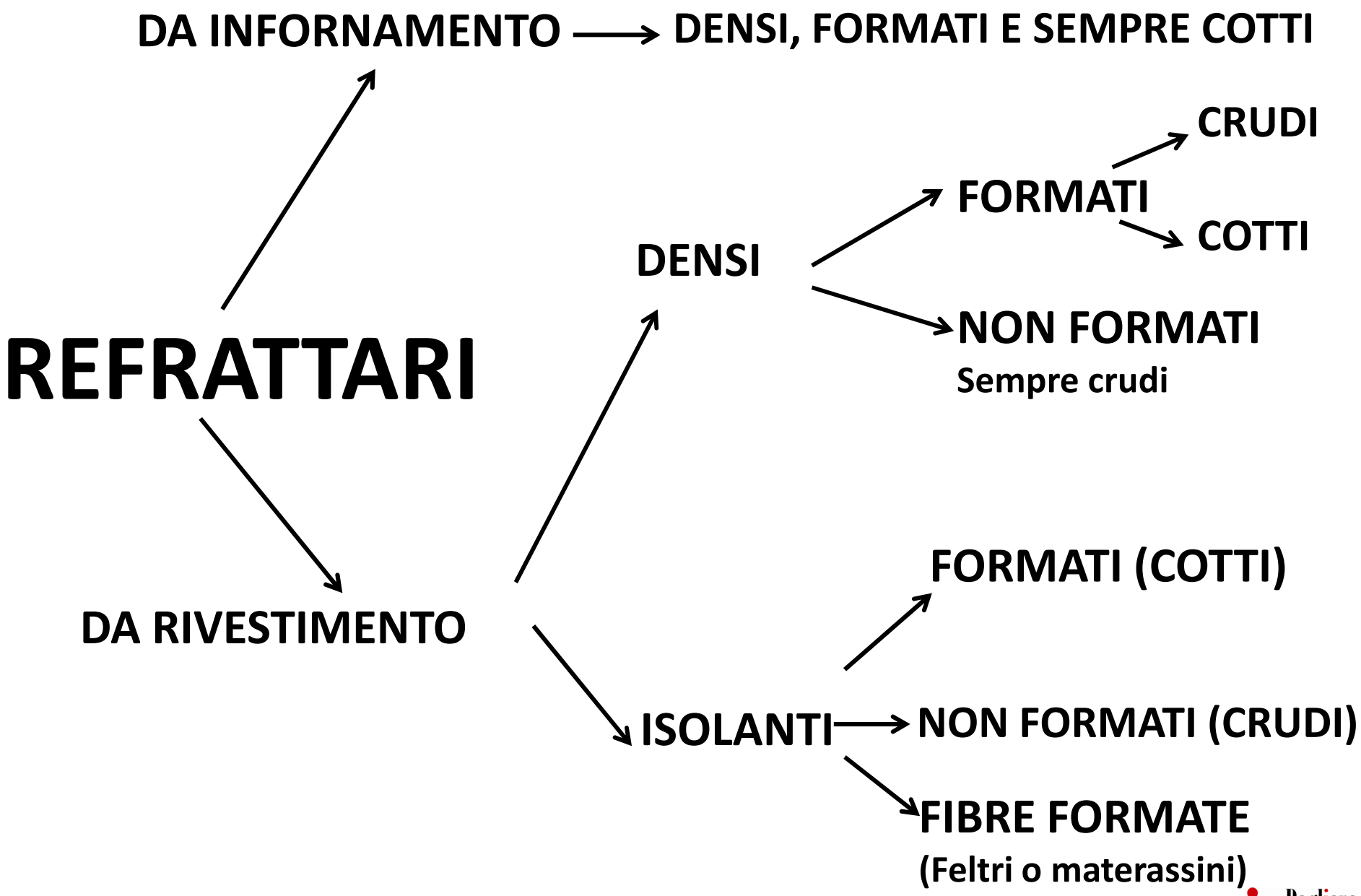
RP = Resistenza piroscopica

CS = Cono Seger

UHTC = Ultra High Temperature Ceramic

Pagliara
prodotti chimici spa

TIPOLOGIA



Pagliara
prodotti chimici spa

- **REFRATTARI D'INFORNAMENTO (carrelli, supporti, piastre, telai, cassette, rulli, ecc.)**
- **REFRATTARI DA RIVESTIMENTO (per impianti chimici e metallurgici, altoforni, forni di fusione e di cottura, crogioli, contenitori, ecc.)**

- **È differente lo stress termico se l'impiego è:**

a) **Con esercizio continuo a alta temperatura.**
b) **Con esercizio a temperatura variabile per ciclo di riscaldamento e raffreddamento.**

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI DA INFORNAMENTO

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARIO DI INFORNAMENTO

Sono pezzi formati che servono da appoggio o sostegno del materiale da cuocere sui carrelli del forno. Essi stessi possono funzionare da elemento portante nel caso di rulli o piastre.

In genere si tratta quindi di materiale refrattario ad alte prestazioni che deve tenere conto del tipo di materiale da infornare, della temperatura di cottura e del ciclo termico.

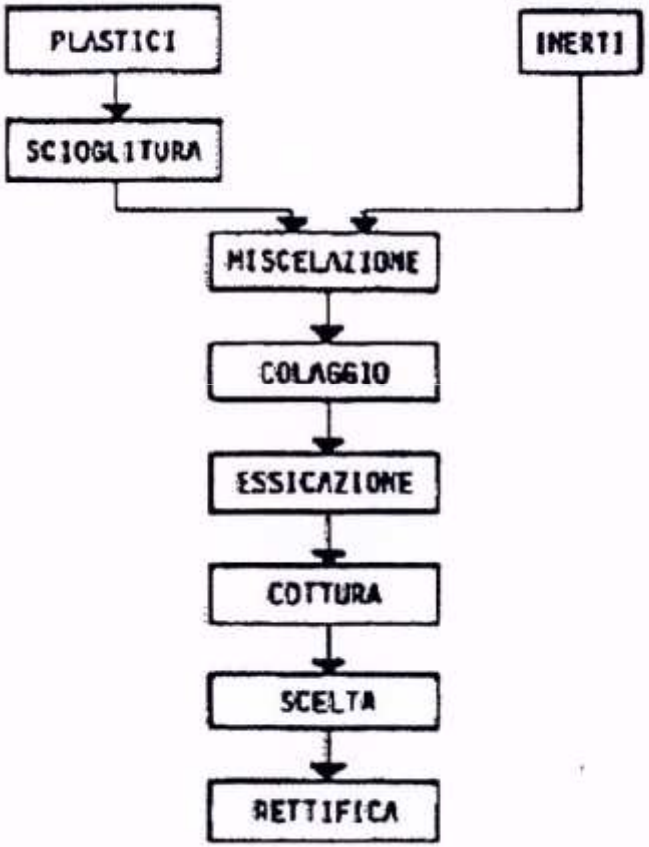
Pagliara
prodotti chimici spa

Caratteristiche tecnologiche dei materiali refrattari d'infornamento.

		Densità	Resistenza alla Flessione	Conduttività Termica	Coefficiente Dilatazione Termica da 20 a 800°C	Temperatura max esercizio
		g/cm^3	kg/cm^2	kcal/mh°C	$\times 10^{-6}$	°C
Cordierite		1.9	170	1.2	1.5	1200
Cordierite-Mullite		2.0	150	1.5	2.2	1350
Mullite		2.8	300	2.0	3.8	1500
Silico-alluminoso		2.2	200	1.0	5.5	1450
Corindone		3.98	300	4.0	8.0	1600
Carburo Silicio	leg. ceramico	2.4	120	11.0	5.5	1450
	leg. chimico	2.6	450	16.0	4.4	1600
	ricristallizzato	2.7	1000	20.0	4.8	1750

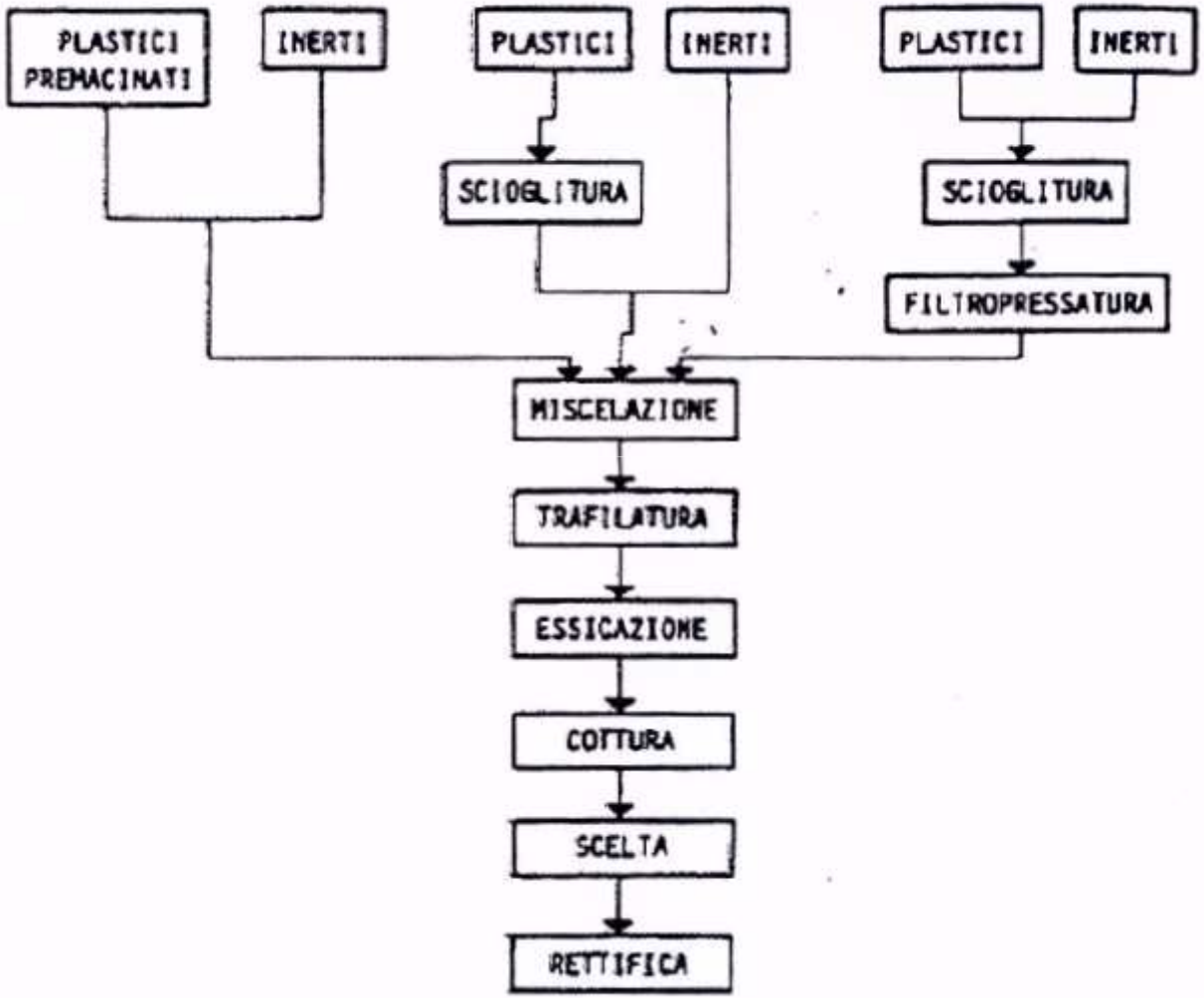
Pagliara
prodotti chimici spa

SCHEMA FABBRICAZIONE REFRATTARI PER COLAGGIO



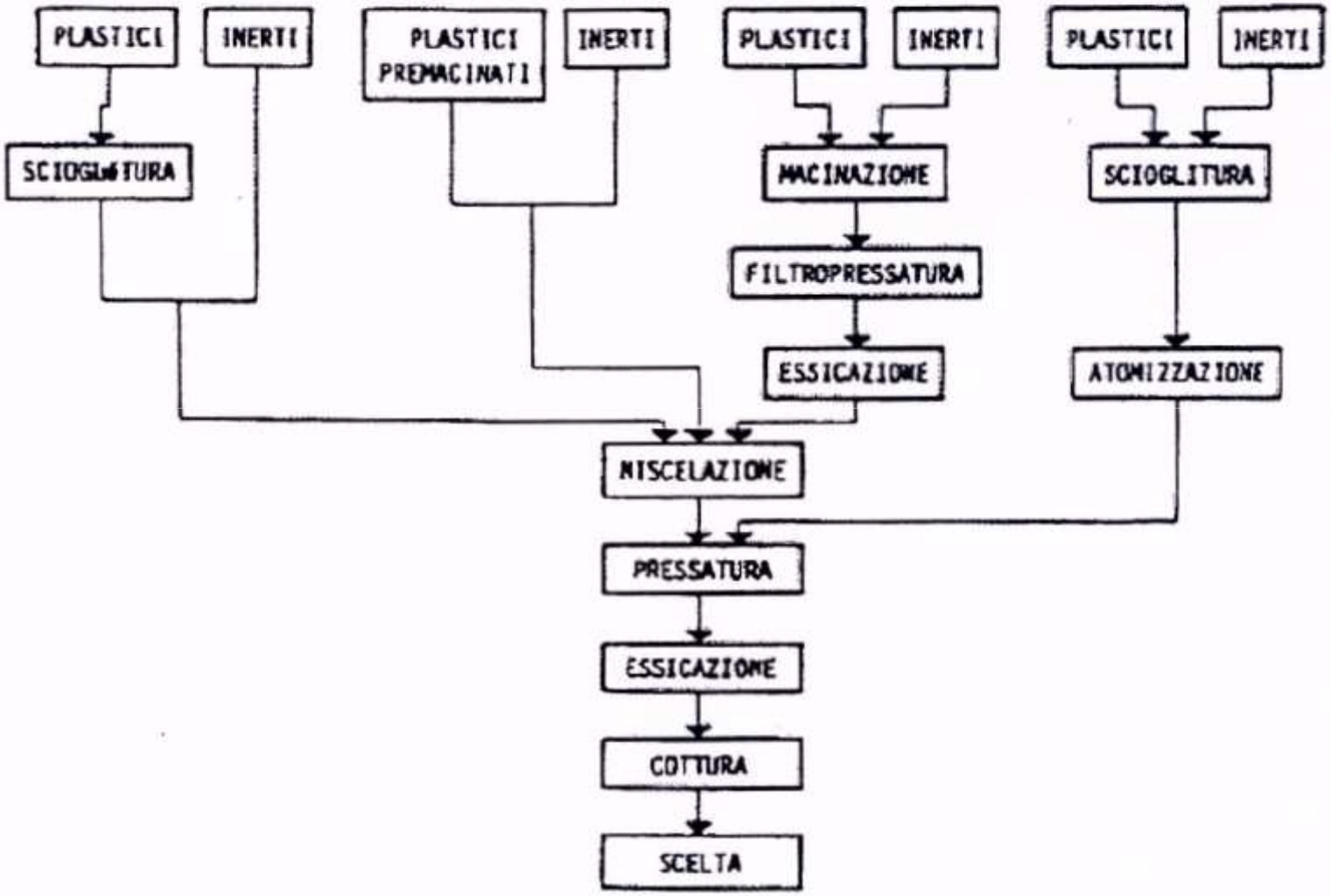
Pagliara
prodotti chimici spa

SCHEMA FABBRICAZIONE REFRATTARI PER TRAFILATURA



Pagliara
prodotti chimici spa

SCHEMA FABBRICAZIONE REFRATTARI PER PRESSATURA



Pagliara
prodotti chimici spa

TIPOLOGIA REFRATTARI D'INFORNAMENTO

- ***PIOLI:*** **sono elementi fissi di collegamento tra la base del carrello e la merce da cuocere. Generalmente di tipo alluminoso.**

- ***Supporteria:*** **di composizione e di forma varia dipendente dalla forma del prodotto da cuocere per es. stoviglieria, sanitari, vasi.**

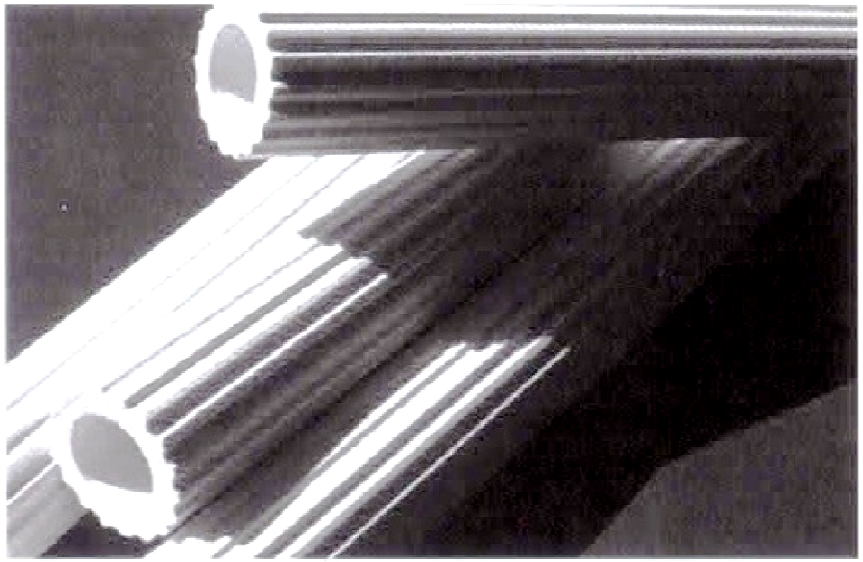
- ***Piastre:*** **forate e rigate.**

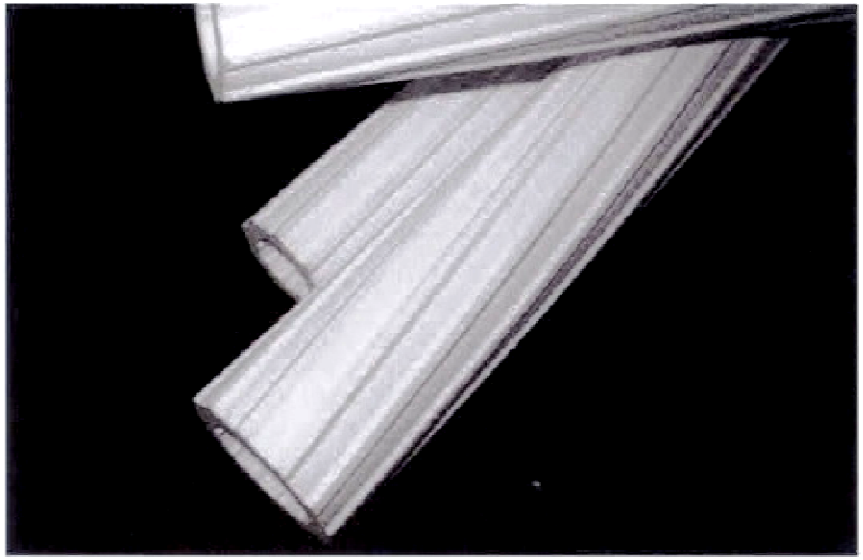
- ***RULLI:*** **tipici dei forni per piastrelle a cottura rapida sostengono le piastrelle e ruotando le fanno avanzare nel forno a Tunnel. I rulli che si trovano nella zona cottura sono sottoposti con continuità alla massima temperatura. I materiali più diffusi per i rulli sono i mullitici fino a 1250°C e quelli al carburo di silicio fino a 1450°C – 1500°C.**

Pagliara
prodotti chimici spa

Novaref

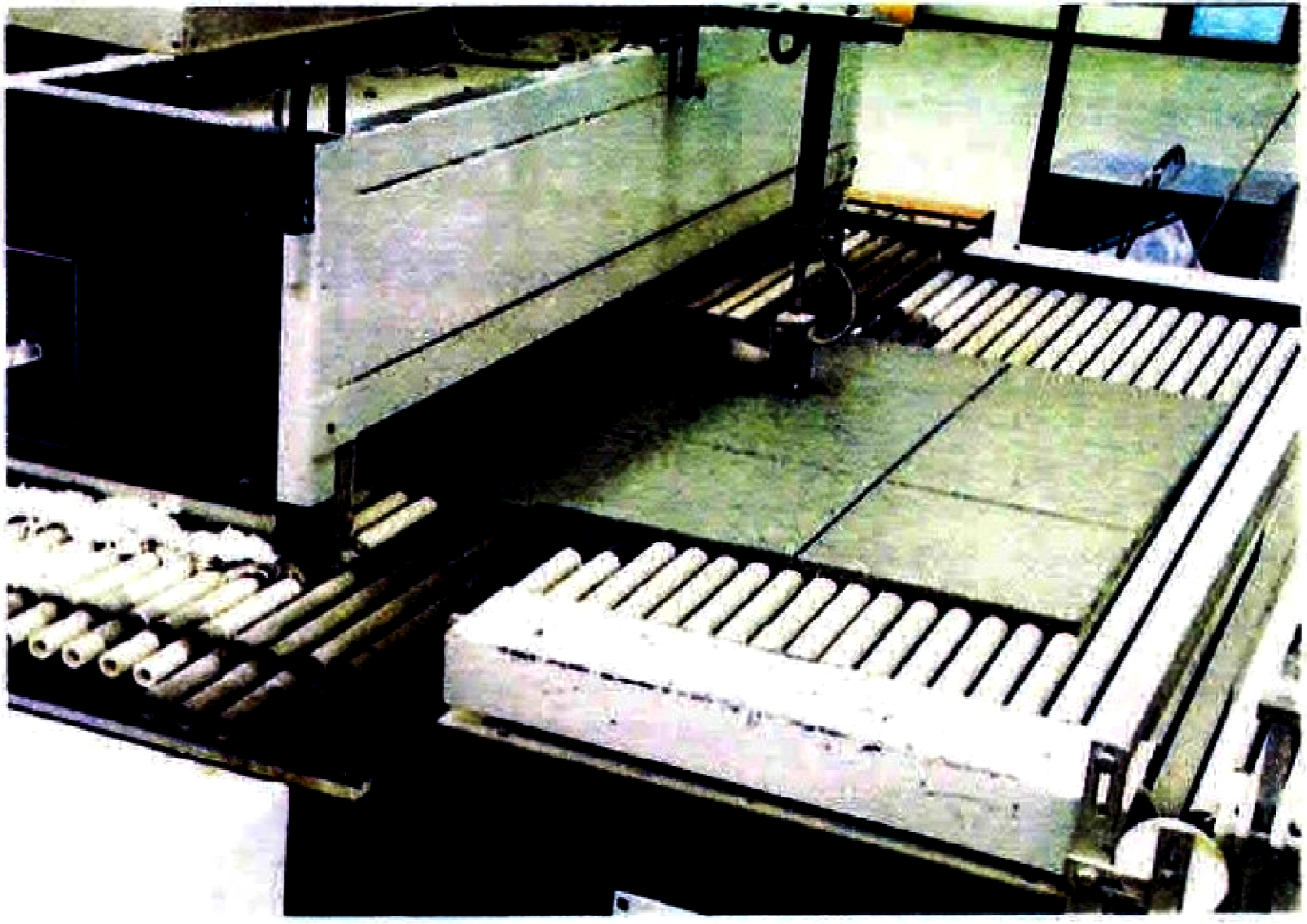
Pagliara
prodotti chimici spa





Novaref

Pagliara
prodotti chimici spa



Piastrelle in un forno a rulli.

Pagliara
prodotti chimici spa

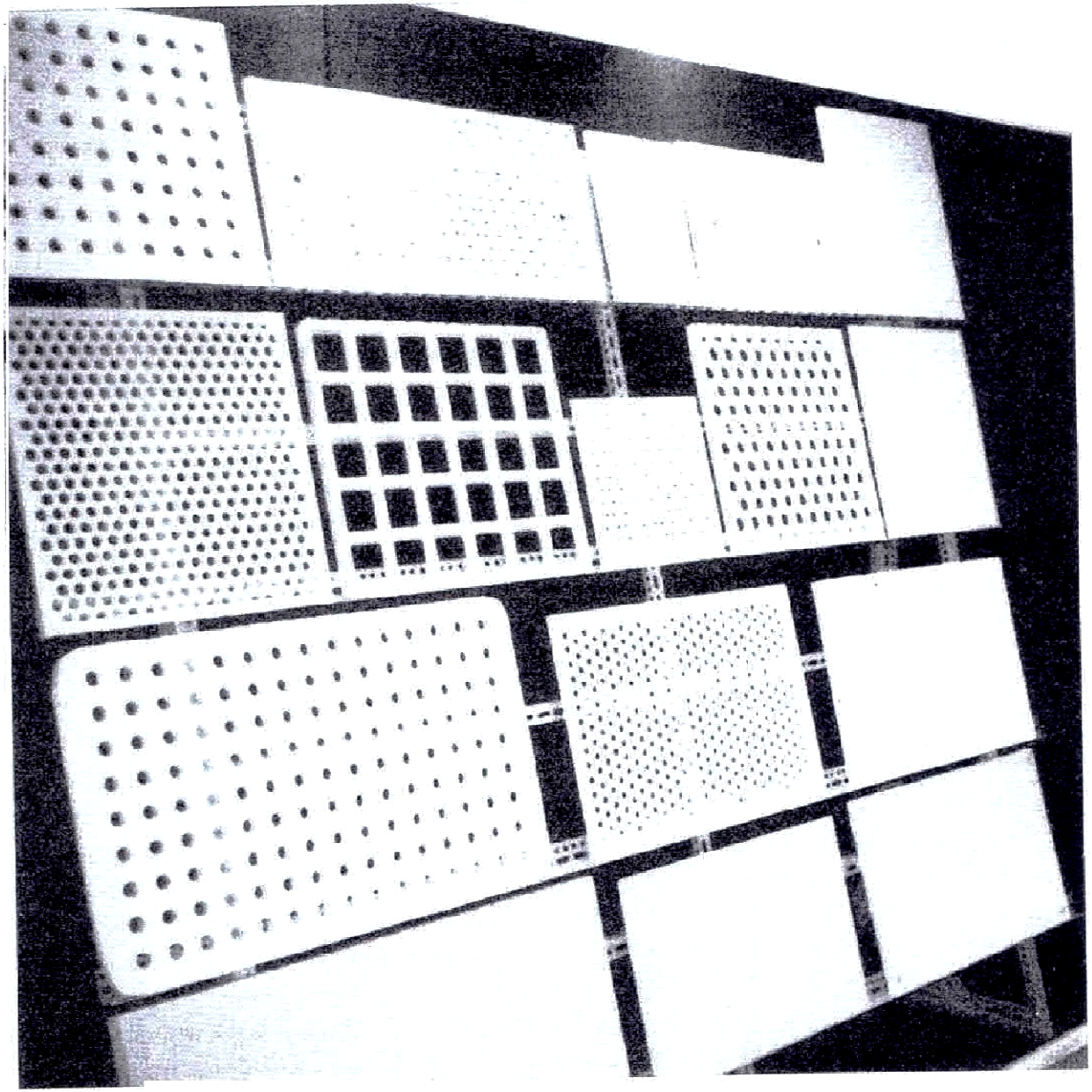
refrattario denso

MATERIALI DA INFORNAMENTO

- LASTRE, PEZZI DI SUPPORTO
- ELEMENTI COSTRUTTIVI PER CARRI
- TIRAFUMI

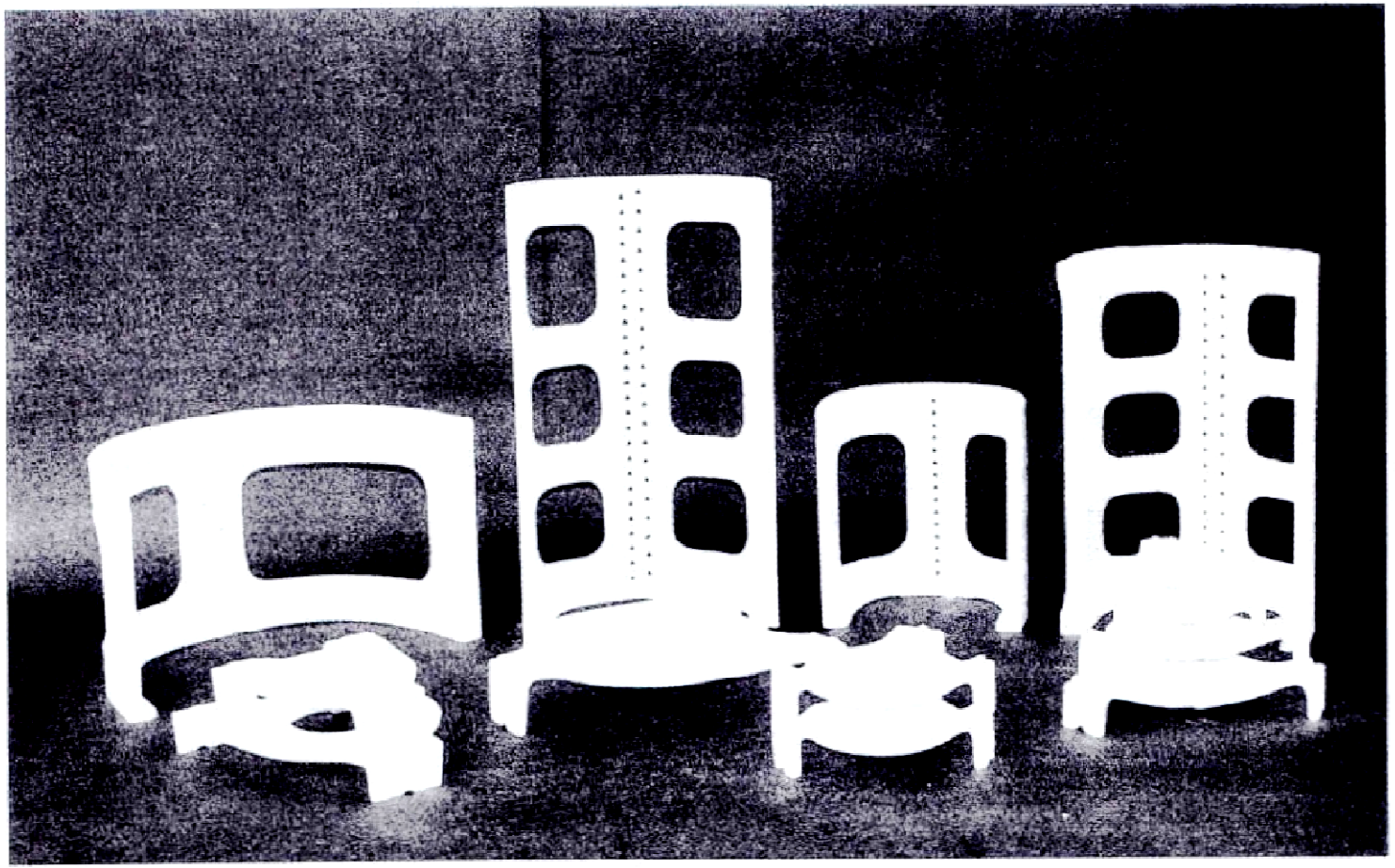
- PRODOTTI DAL 40% AL 60% AL2O3 - BASE CHAMOTTE O CHAMOTTE E BAUXITE
- PRODOTTI A BASE DI CORDIERITE, FREQUENZA DEI CICLI ELEVATA

Pagliara
prodotti chimici spa



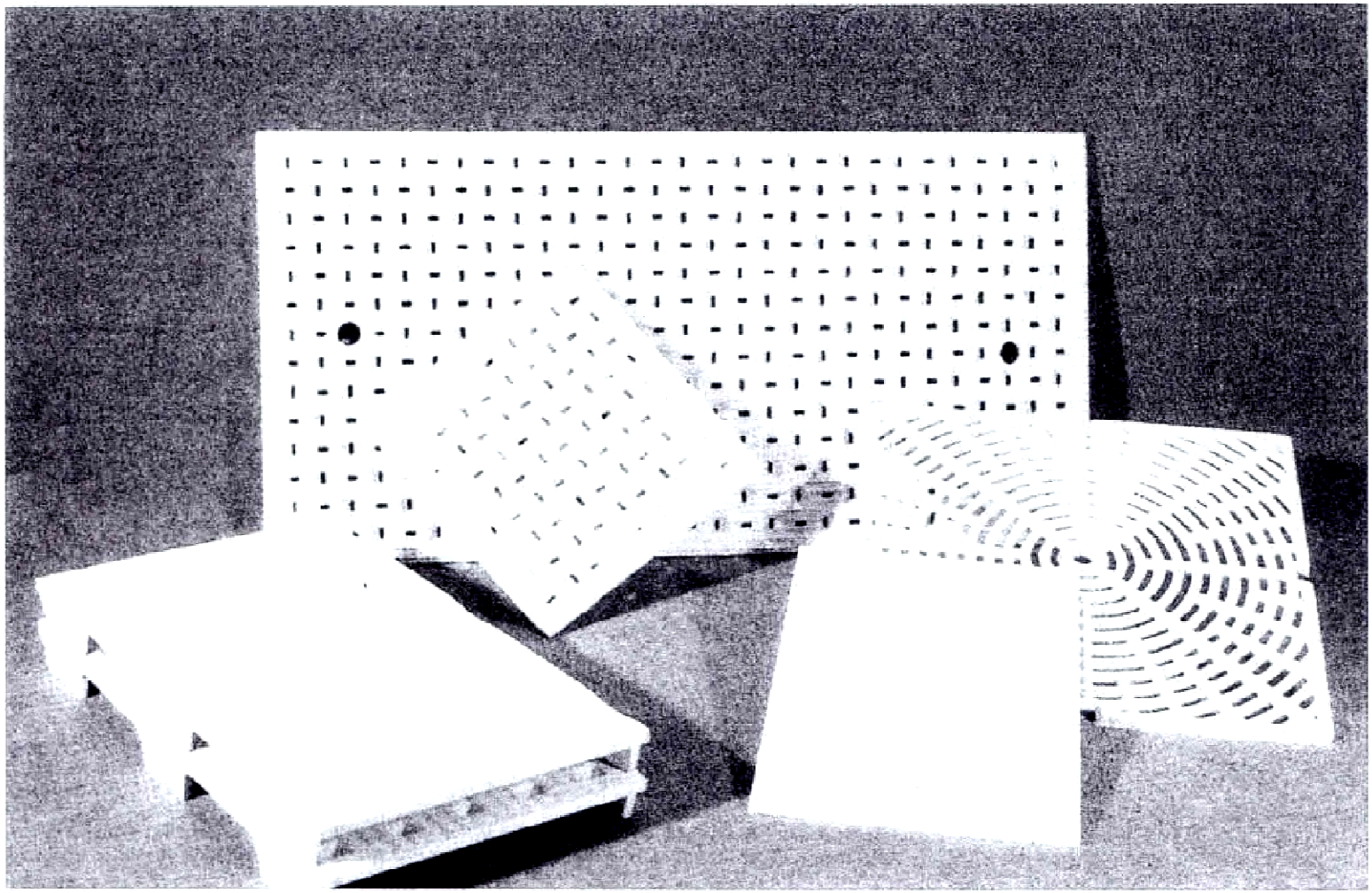
Vari tipi di piastre.

Pagliara
prodotti chimici spa



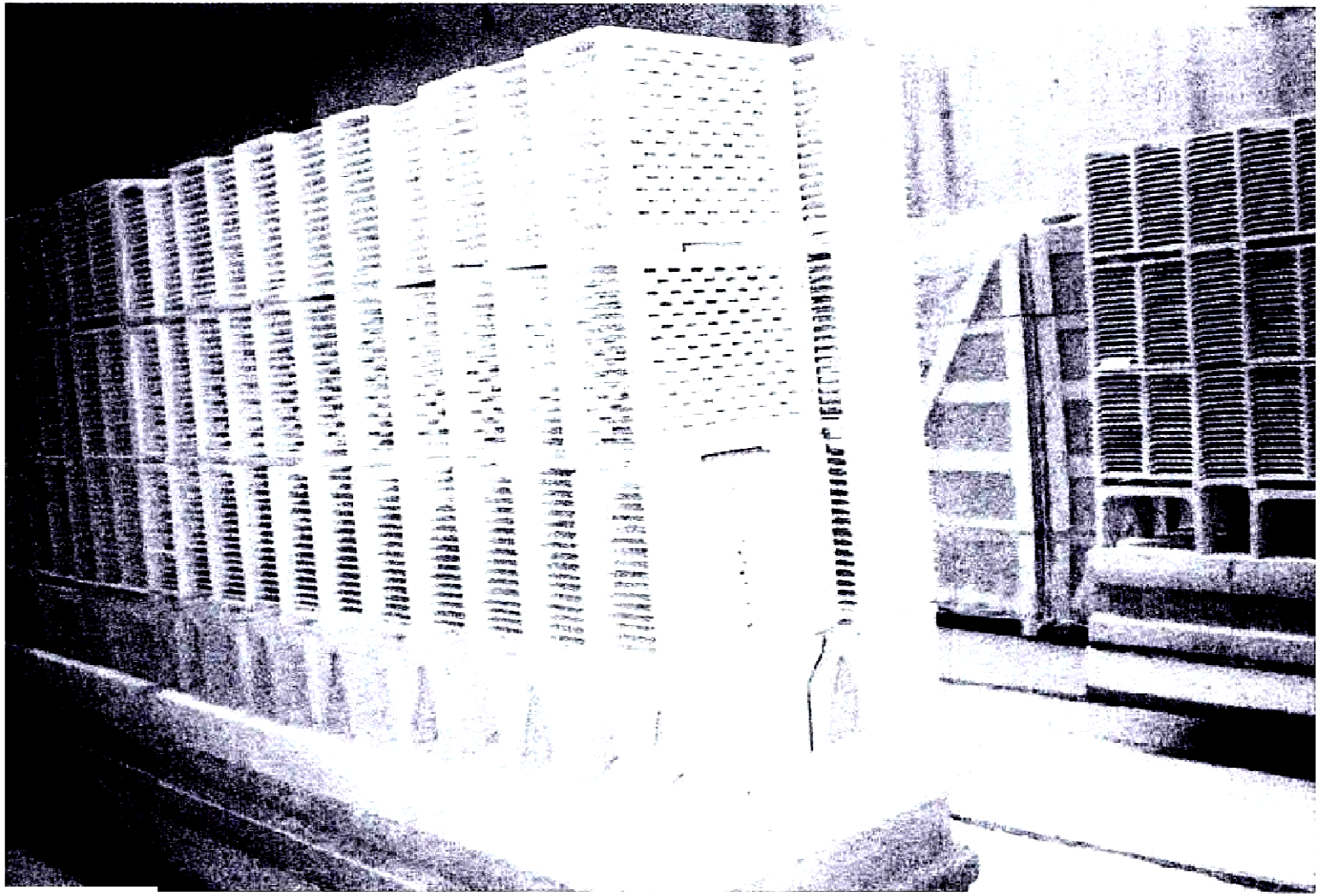
Caselle a «U» per cottura piatti (vernice); supporti a tre piedi.

Pagliara
prodotti chimici spa



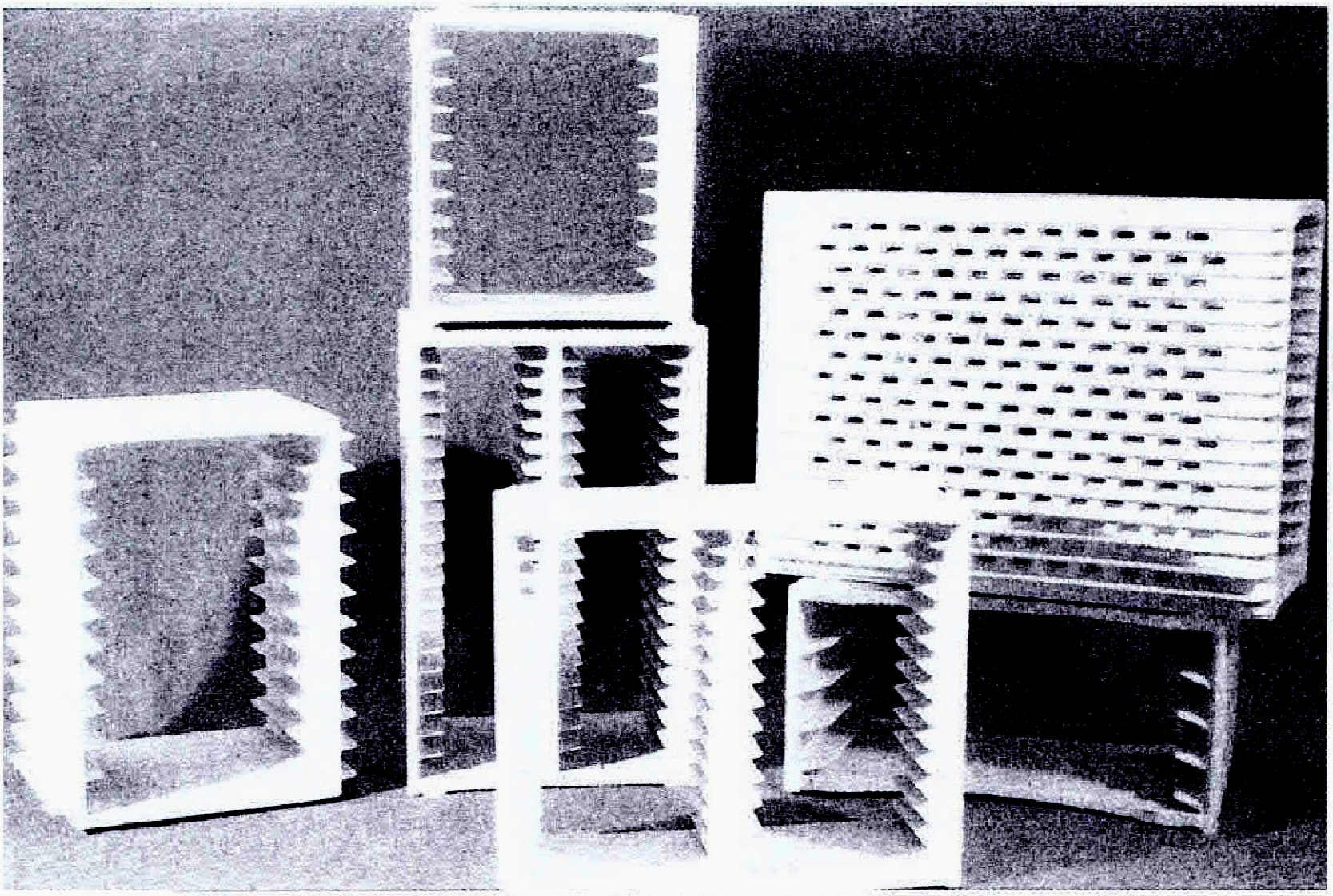
Caselle e piastrine per monocottura, rigate ed alveolate.

Pagliara
prodotti chimici spa



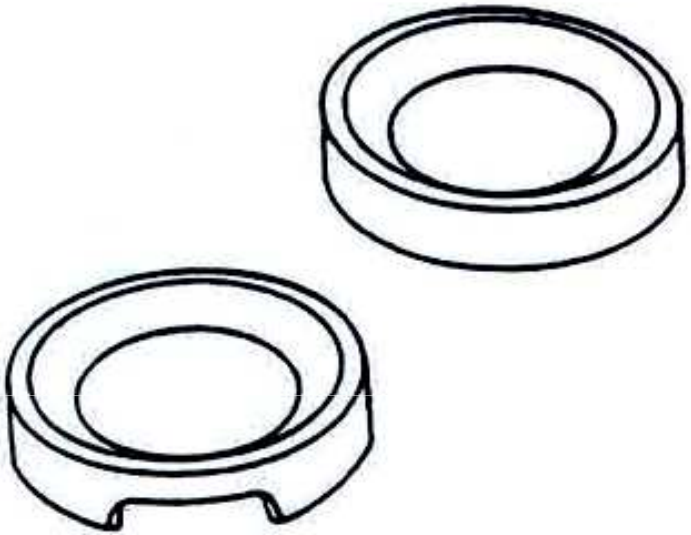
Struttura vagone forno a tunnel per piastrelle bicottura.

Pagliara
prodotti chimici spa

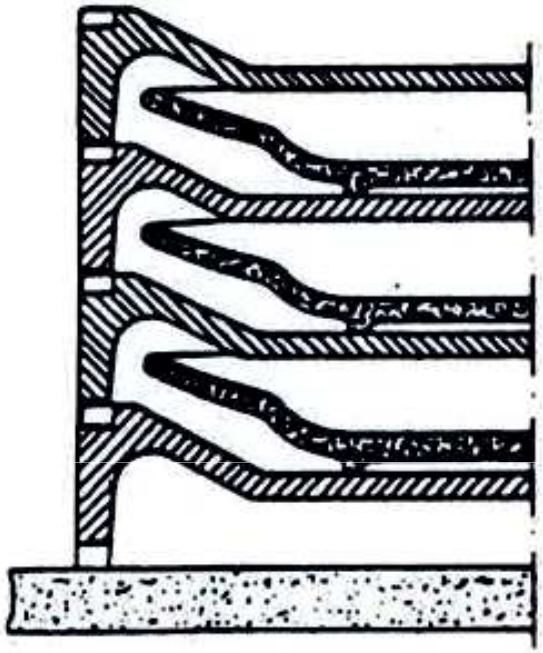


Caselle dentate per piastrelle bicottura, mono-biscaffali, normali e forate per forni a tunnel ed a passaggi.

Pagliara
prodotti chimici spa

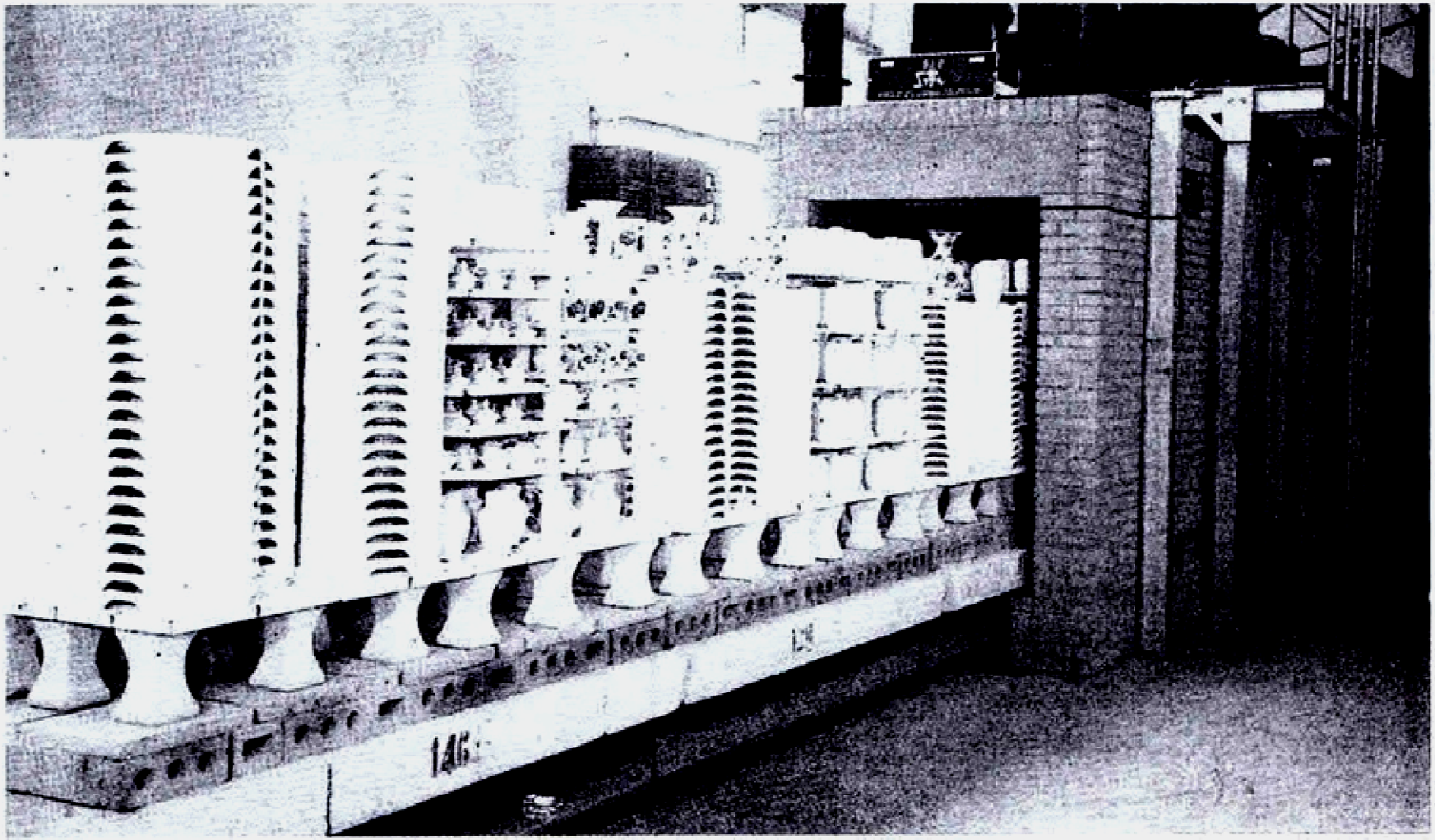


Caselle per porcellana.



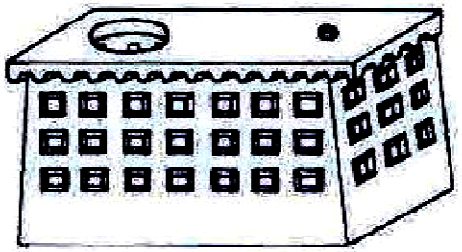
Schema di impilaggio.

Pagliara
prodotti chimici spa

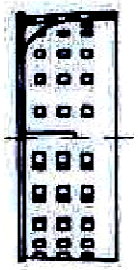


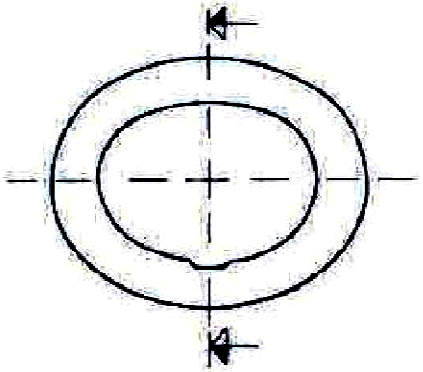
Carrello con impilaggio misto di prodotti ceramici.

Pagliara
prodotti chimici spa



SUPPORTI PER VASI E BIDET



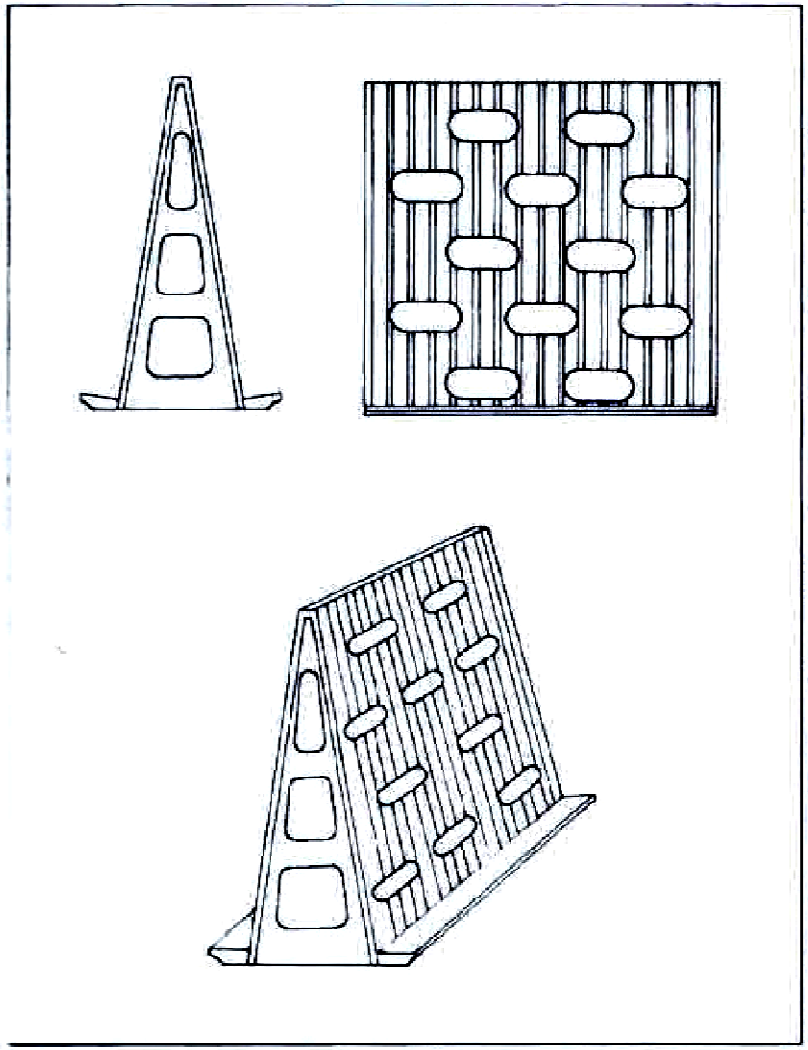


SUPPORTO PER LAVABO AD INCASSO

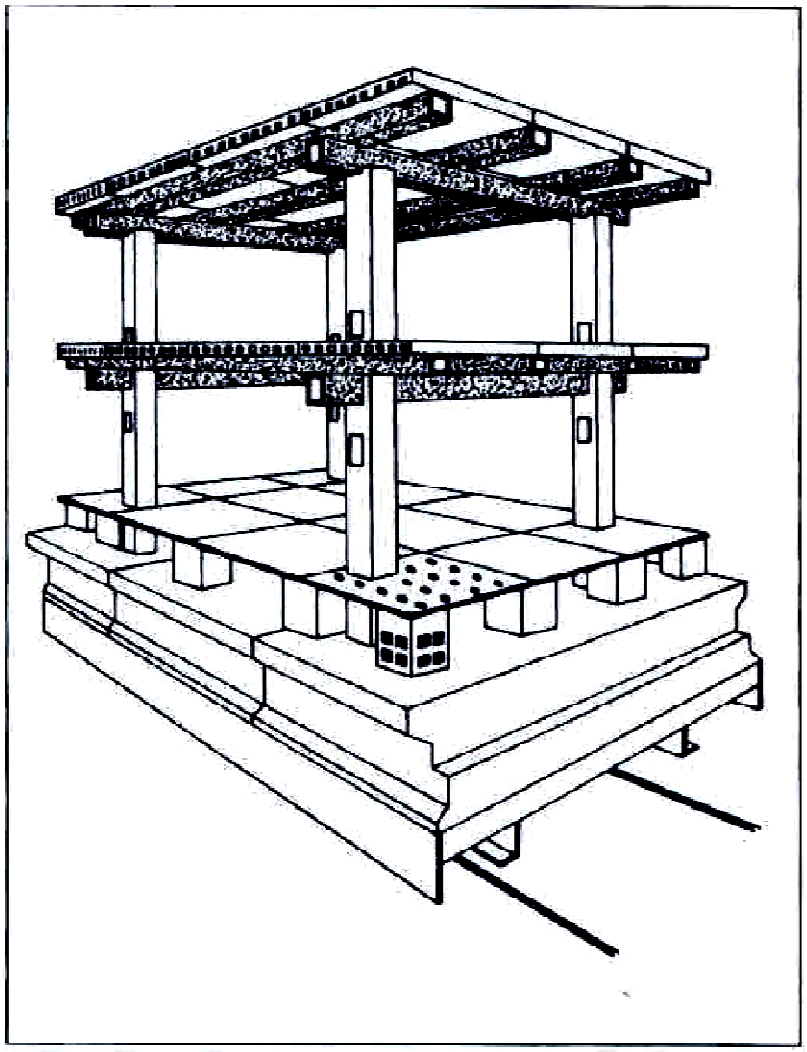
SUPPORTO PER LAVABO

Supporti vari per sanitari.

Pagliara
prodotti chimici spa

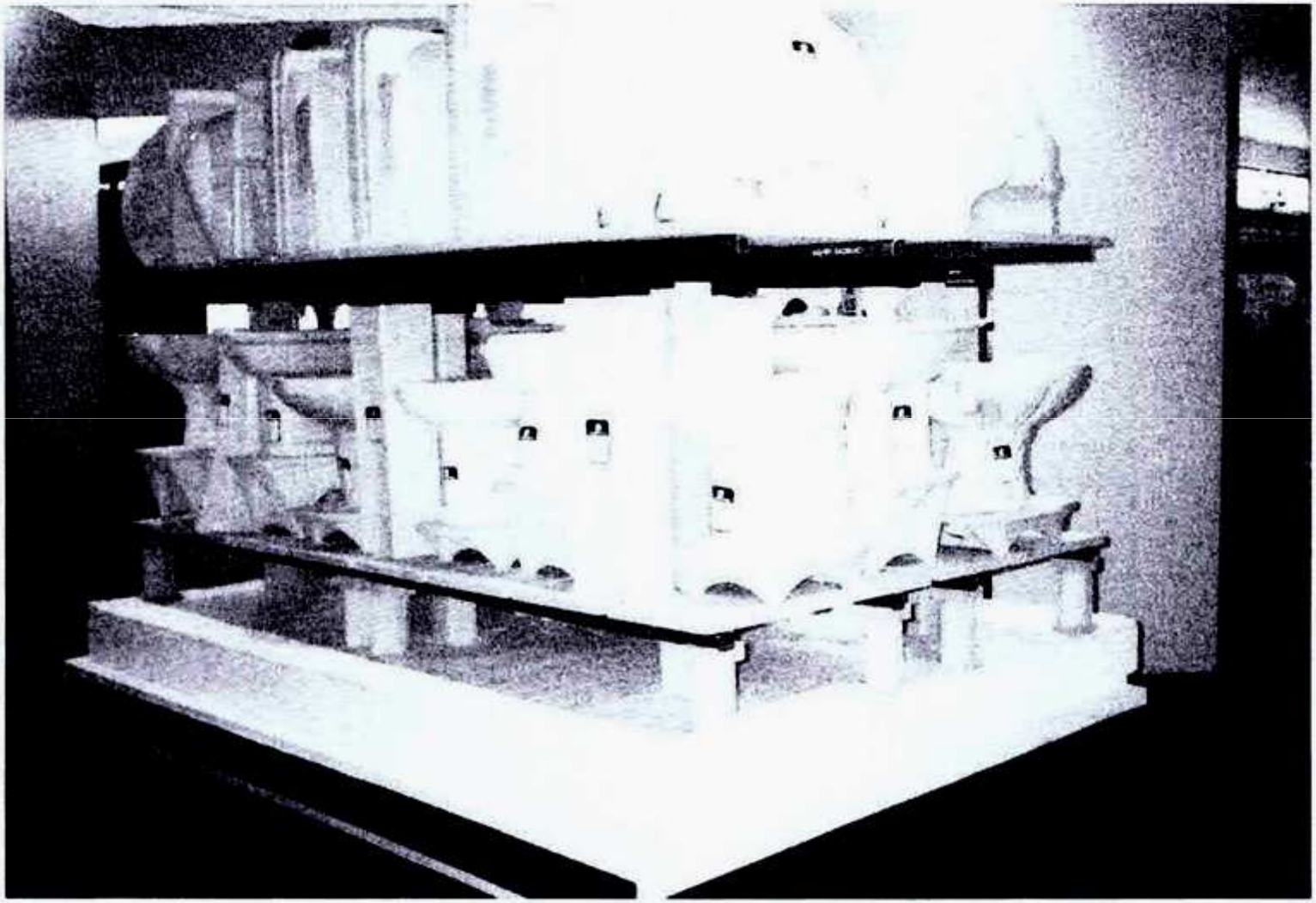


Supporto ad «A» per cottura piatti doccia.



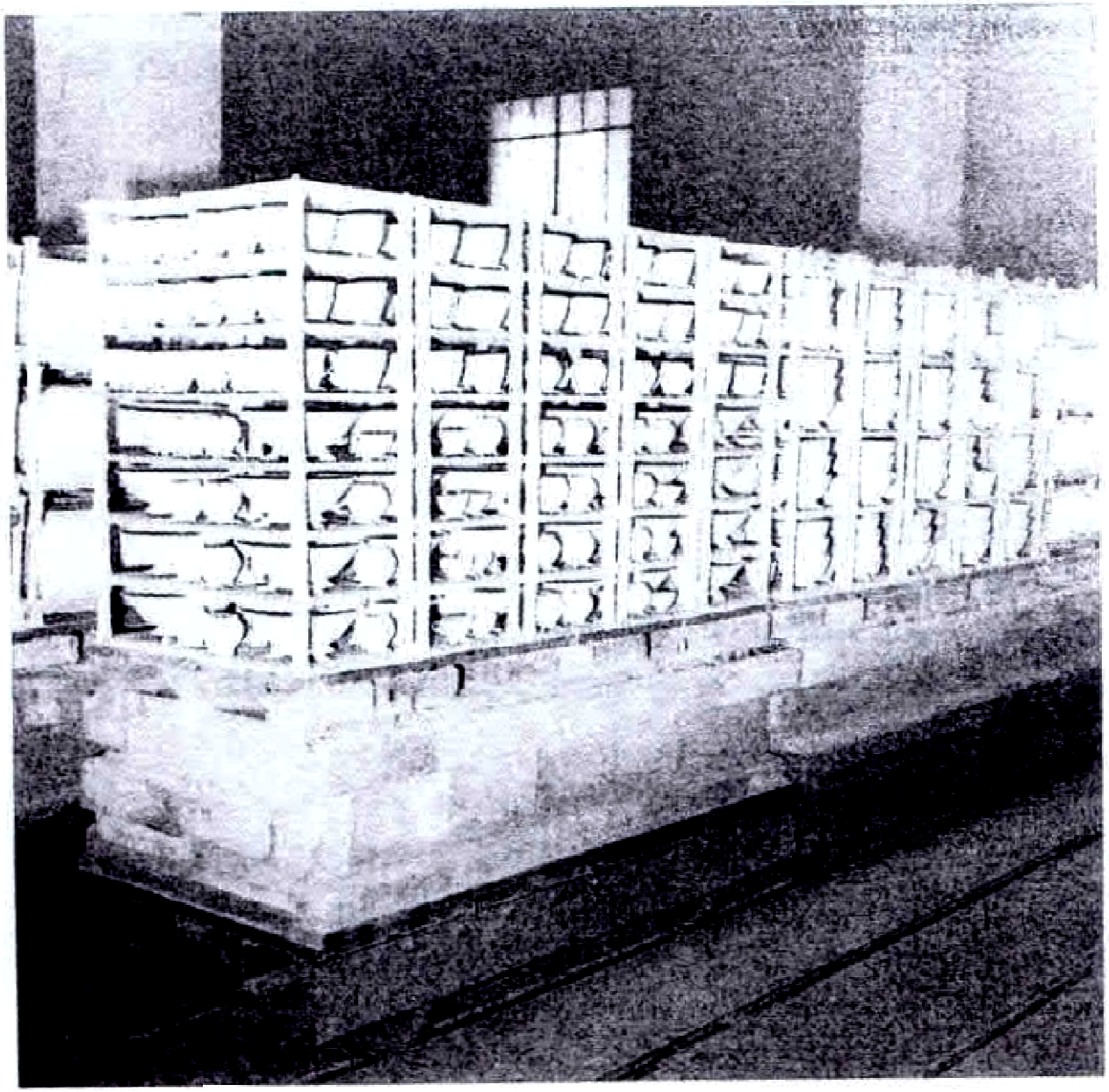
Struttura in Crystar per cottura sanitari.

Pagliara
prodotti chimici spa



Carrello con impilaggio per cottura sanitari.

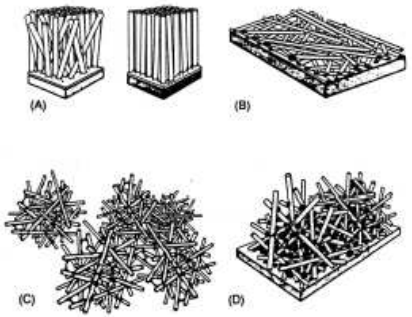
Pagliara
prodotti chimici spa



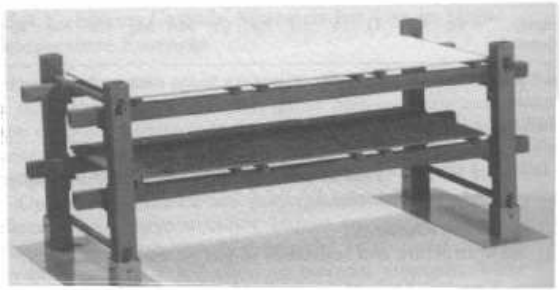
Cottura stoviglierie - Forno a tunnel.

Pagliara
prodotti chimici spa

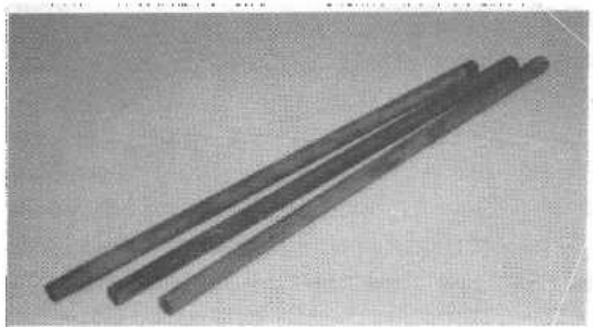
Refrattari a base SiC- Esempi di applicazione



Fibre di SiC



Barre di sospensione per forni



Rulli per forni a cottura continua.

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI DA RIVESTIMENTO

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI PER RIVESTIMENTI

-**FORMATI = Mattoni per muri, piastre per fondi, forme speciali per volte (cotti o non cotti se la cottura avviene durante l'esercizio) (densi o isolanti se la porosità è superiore al 45% vol.)**

-**NON FORMATI = Malte adesive (per formati), calcestruzzi, gettate, pigiate, intonaci, rinzaffi, etc. che dopo essiccazione all'aria cuociono durante l'esercizio dando luogo a una struttura refrattaria monolitica (densa o isolante)**

- **FIBRE REFRATTARIE = Fiocco, materassini, feltri, tessuti etc. da usare per l'isolamento leggero o per il rinforzo di refrattari formati e non formati fibrosi**

L'intonaco è costituito da rinzaffo+arriccio+stabilitura (intonachino).

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI DA RIVESTIMENTI FORMATI

→ **STRUTTURALI = DENSI (PORTANTI)**

→ **STRUTTURALI E FUNZIONALI = POROSI (Meno portanti ma più isolanti)**

→ **FUNZIONALI = FIBRE CERAMICHE (Solo isolanti)**

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI MONOLITICI NON FORMATI DENSI E ISOLANTI

- **MALTE E CEMENTI REFRATTARI PER L'ASSEMBLAGGIO DI REF. FORMATI**
- **CALCESTRUZZO**
- **RINZAFFI E INTONACI**
- **INIEZIONI**
- **MASSE PLASTICHE**
- **SPRIZBETON E MASSE STROLLATE**
- **PIGIATE SECCHE**

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI FIBROSI INORGANICI

- → **FIOCCO**
- → **MATERASSINI E FELTRI**
- → **TESSUTI E TESSUTI NON TESSUTI**
- → **FIBRE DI RINFORZO DEI REFRATTARI FORMATI E NON FORMATI**

Pagliara
prodotti chimici spa

IMPIANTI CHE UTILIZZANO REFRATTARI

SIDERUGIA = Altiforni, convertitori, forni elettrici ad arco, forni di riscaldo, impianti di degasaggio, carri siluro, siviere (60,2%).

FONDERIA = Cubilotti per ghisa, forni a induzione, forni fusori per alluminio o per rame, siviere, crogioli (0,6%).

CALCE & CEMENTI = Forni rotanti e verticali (1,3%).

VETRERIA = Forni a bacino, recuperatori, forni da tempera (13,5%).

CERAMICA = Forni a tunnel, a rulli e a camera di tipi diversi e supporti relativi (11,3%).

CHIMICA & PETROLCHIMICA = Camere di combustione e condotti (5,5%).

METALLURGIA = Impianti e forni per la produzione e l'utilizzo di metalli in genere (Alluminio, Rame, Zinco, Bronzo, etc.) (0,7%).

ENERGIA & INCENERITORI = Impianti termoelettrici (2,7%).

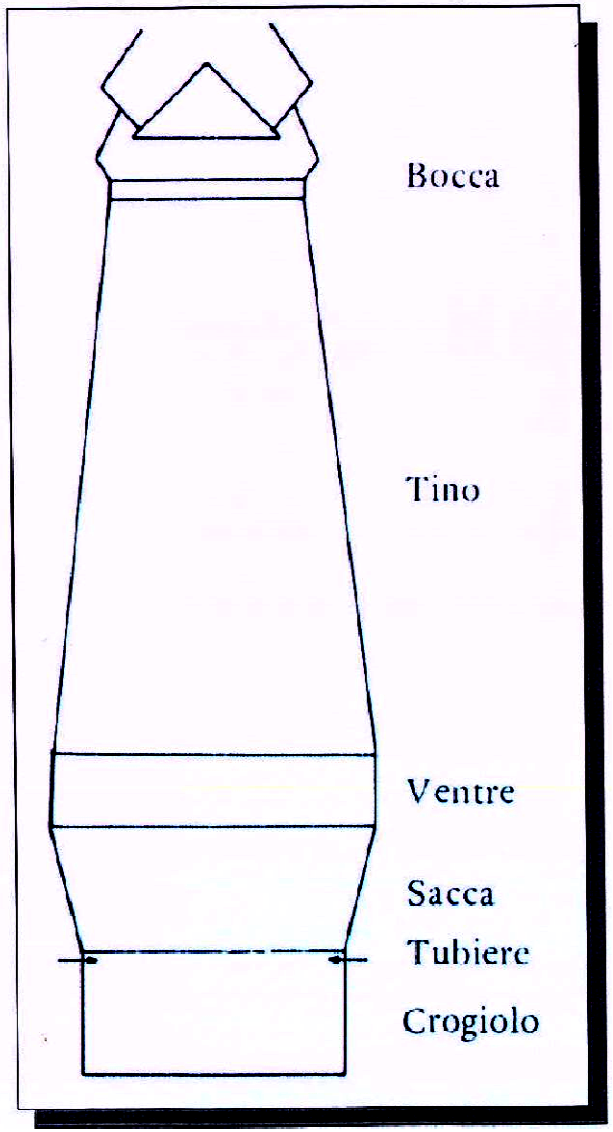
ALTRI IMPIANTI TERMICI (4,2%).

Pagliara
prodotti chimici spa

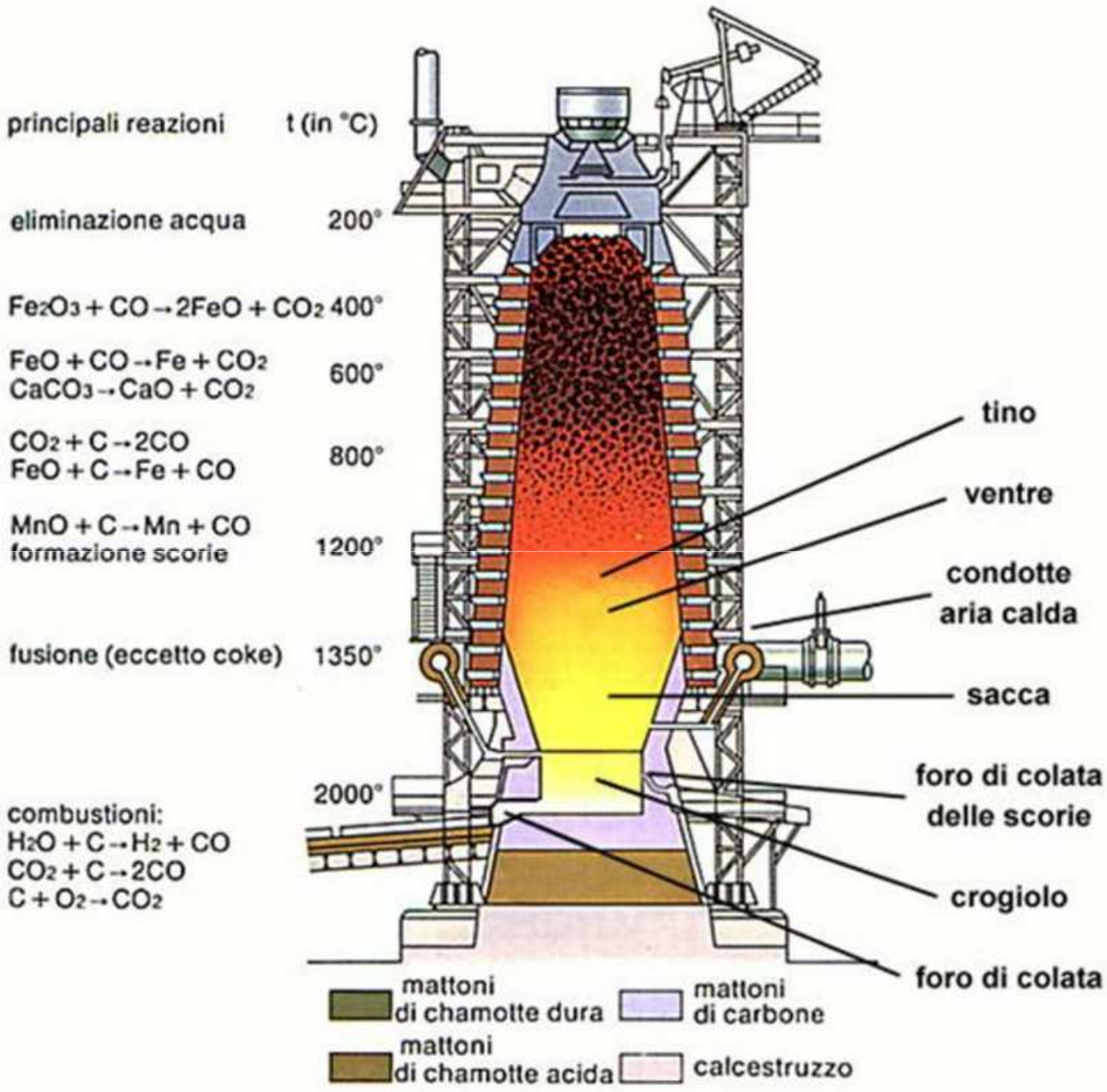
PRODUZIONE

L'altoforno è sorretto da una robusta incastellatura esterna di acciaio su cui si scarica il peso della muratura refrattaria. Questa è rivestita nella sua quasi totalità da una lamiera di acciaio dello spessore di pochi millimetri, su cui scorre continuamente un velo di acqua di raffreddamento.

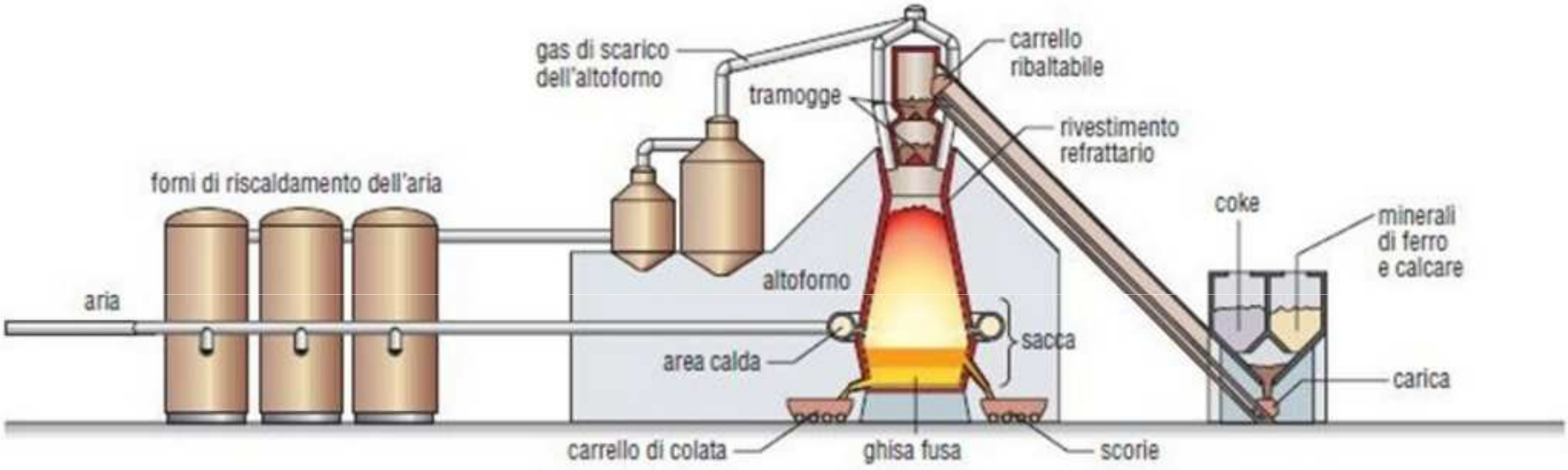
Il tino e la sacca sono in refrattario silico-alluminoso a tenore di allumina crescente a mano a mano si scende verso il basso; il crogiolo, e talvolta anche la parte inferiore della sacca, sono in refrattario grafitico.



Pagliara
prodotti chimici spa



Pagliara
prodotti chimici spa



Pagliara
prodotti chimici spa

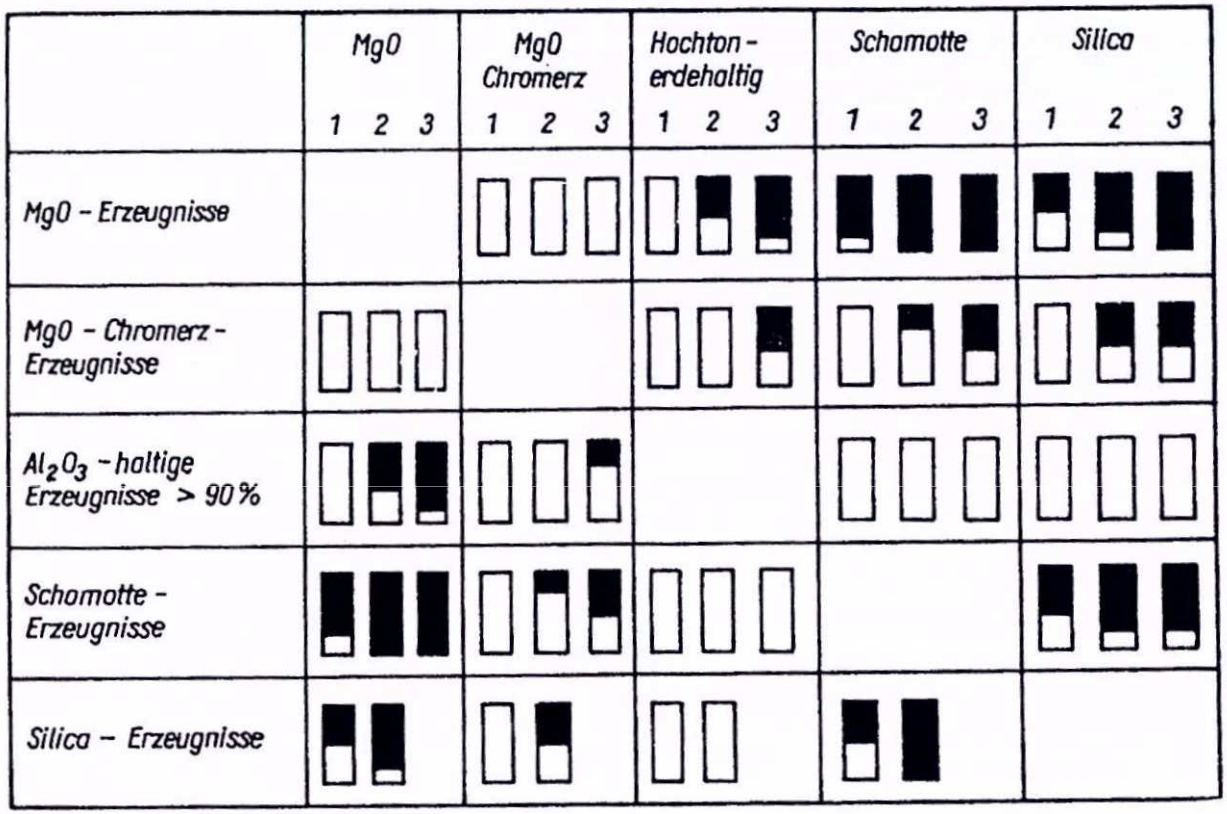
REFRATTARI DA RIVESTIMENTO

Classificazione dei refrattari secondo UNI 4450

Refrattari tipo	Gruppo	Componenti caratteristici	
Silicei	Acidi	SiO_2	94%
Siliciosi	”	SiO_2	70-90%
Silico-alluminosi	”	Al_2O_3	20-44%
Alluminosi	”	Al_2O_3	$\geqslant$50%
Magnesiaci	Basici	MgO	$\geqslant$82%
Fosteritici	”	MgO	40-55%
Cromo-magnesiaci e	”	MgO	30-75%
Magnesio-cromitici	”	Cr_2O_3	10-45%
Dolomitici	”	MgO	40%
		CaO	40-55%
Cromitici	Neutri	Cr_2O_3	35-50%
di Carbone	”	C	90%
Grafitici	”	C	variabile
di Carburo di silicio	”	SiC	$\geqslant$50%
Zirconici	”	ZrO_2	$\geqslant$55%
FCD (fuori classi definite)			

Pagliara
prodotti chimici spa

Kontaktwirkung verschiedener feuerfester Baustoffe miteinander [16]



0 keine Reaktion
geringe Reaktion
mäßige Reaktion
zerstörende Reaktion
▮ totale Zerstörung

1 1500 °C
2 1600 °C
3 1700 °C
3* 1650 °C

Pagliara
prodotti chimici spa

MATTONI REFRATTARI ARGILLOSI

METODO DI PRODUZIONE	ESTRUSIONE + TAGLIO	PRESSA	PRESSA A SECCO	COLAGGIO	PIGIATA
ARGILLA %	100 – 80	70 -30	80-65	70 – 50	95 -90
ACQUA %	20	15	5	25	3
RITIRO A ESSICCAZ. %	8 – 10	3 -6	0,5 -1	3 -4	0 -0,1
RITIRO A COTTURA %	5 - 7	3 - 5	1 - 2	2 -3	0 – 0,5
DURATA ESSIC. P = PICCOLI G = GRANDI	P 3-4 SETT. G /	P 1-2 SETT. G 4-6 SETT.	P / G 1 ORA	P 1-2 SETT. G 5-6 SETT.	P / G 2-12 ORE
RIPRODUCIBILITÀ	CATTIVA	DISCRETA	BUONA	MENO BUONA	MOLTO BUONA
STRUTTURA	IRREGOLARE MOLTO POROSA	IRREGOLARE BOLLE POROSITÀ VARIA	REGOLARE NEL SENSO DELLA PRESSA MOLTO POROSA	SPESSO GRUMI E BOLLE POROSITÀ NORMLE	REGOLARE POROSITÀ DEBOLE
RESIST. Kg/cm^2 A COMPRESSIONE	50 – 150	50 – 300	100 – 400	100 – 300	250 – 1000
RESIST. A SHOCK TERMICI	SCARSA	SCARSA	BUONA	SCARSA	BUONA
VOLUME IN ESERCIZIO	ULTERIORE RITIRO	ULTERIORE RITIRO	BUONA	ULTERIORE RITIRO	BUONA

Pagliara
prodotti chimici spa

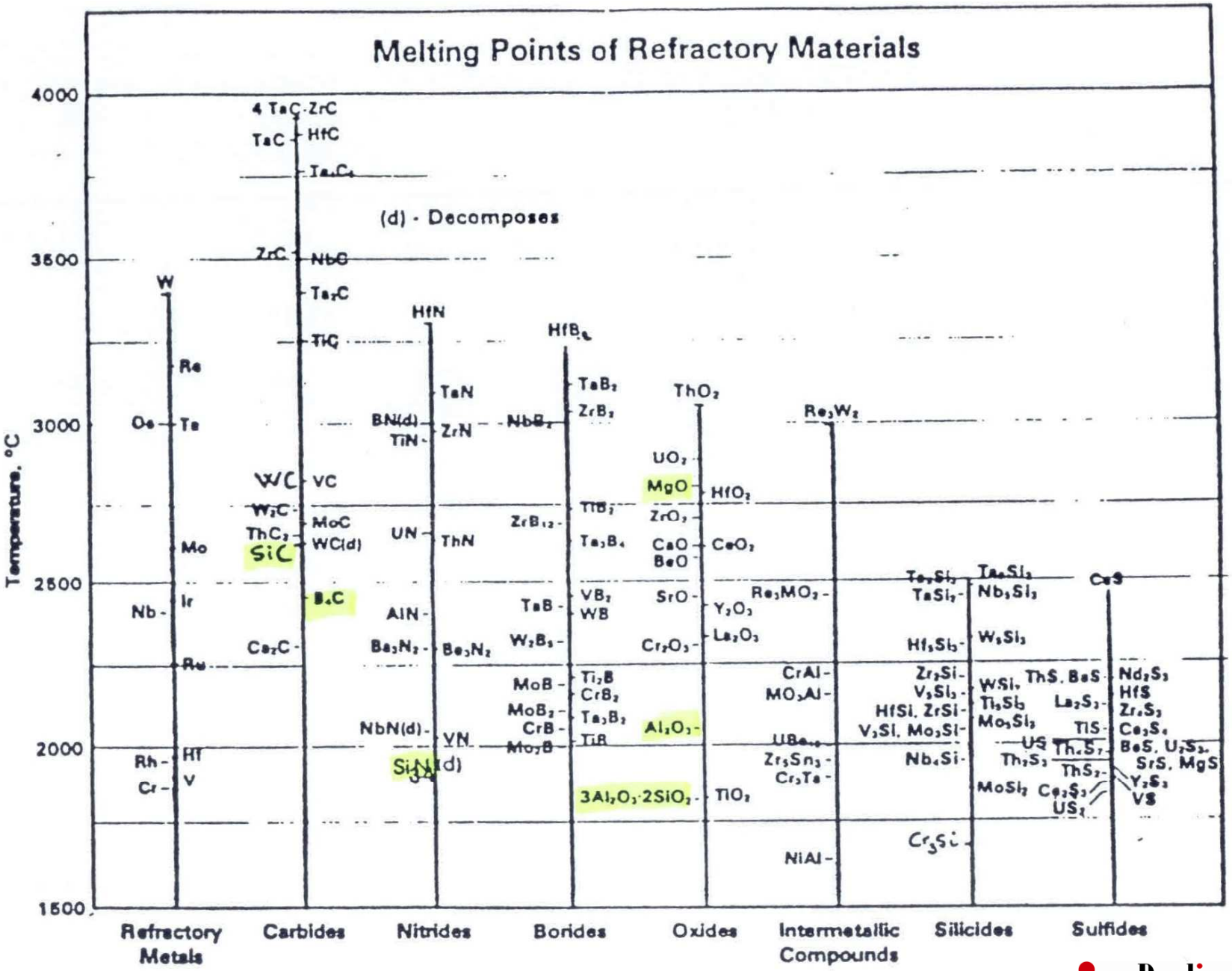
PROPRIETÀ DI ALCUNI REFRATTARI

Tipo di refrattario	Composizione	Resistenza piroscopica (°C)	Peso specifico (g/cm³)	Porosità	Resistenza termopress.* (°C)
Dinas = Silicei	SiO_2 94-96% Al_2O_3 2,5%	1.680-1.740	2,3-2,4	20-30%	1.650-1.700
Silico-alluminosi	SiO_2 50-65% Al_2O_3 20-44%	1.650-1.750	3,4-3,7	10-28%	1.250-1.450
Alluminosi	SiO_2 5-45% Al_2O_3 50-90%	1.750-1.900	3,6-3,7	10-18%	1.450-1.700
Magnesiaci	MgO 90-96% CaO 1,5-2%	2.200	3,4-3,6	15-25%	1.750
Cromo-magnesiaci	MgO 50-72% Al_2O_3 8-17% Cr_2O_3 9-20%	2.200	3,8-4,1	18-25%	1.600-1.630

* Resistenza alla termopressione: temperatura alla quale si rileva una contrazione dello 0,6% su un provino cilindrico di 50 mm di altezza e 50 mm di diametro di base caricato a 0,2 MPa. (2 Kg/cm 2)

DINAS = roccia silicea del Galles

Pagliara
prodotti chimici spa



Punti di fusione o di dissociazione dei principali materiali refrattari (preparata dal Battelle, Columbus, Ohio con modifiche) (Vincenzini).

Pagliara
prodotti chimici spa

Prospetto ricapitolativo delle materie prime utilizzate per la fabbricazione dei prodotti refrattari densi.

TIPO DI REFRATTARIO		MATERIE PRIME USATE
— Silice		quarzi e quarziti legati con calce e leganti organici
— Semisilice Silico-argillosi		quarzi, quarziti, sabbie argillose, argille a basso tenore di allumina, chamotte siliciose.
— Silico-alluminosi		argille, chamotte più o meno alluminose, sfridi di lavorazione (▲).
— Ad alto tenore di allumina	— Gruppo I	minerali del gruppo della sillimanite (andalusite, cianite, sillimanite), mullite, bauxite, corindone; argille e caolini ad alto tenore di Al_2O_3.
	— Gruppo II	miscele di prodotti argillosi con uno o più componenti del Gruppo I.
— Cordieritici		argille e caolini, talco, allumina, carbonato di magnesio, chamotte cordieritiche e silico-alluminose.
— Magnesiaci Cromo-magnesiaci Magnesio-cromitici		magnesia ottenuta per sinterizzazione di rocce naturali o dalle acque del mare; cromite.
— Forsteritici		olivina, serpentino, magnesite.
— Carbone amorfo Grafite artificiale		coke di petrolio, antracite calcinata al forno elettrico.
— Carburo di silicio		carburo di silicio e leganti vari (argille refrattarie, CaO, ecc.)
— A base di Zirconio		zircone, baddeleyite e ZrO_2 sintetico; leganti organici, leganti fosfatici e silicati complessi di zirconio.
— Elettrofusi	— mullite e corindone	bauxite e diaspro per avere Al_2O_3 > 72%.
	— contenenti Zr	allumina calcinata, zircone e baddeleyite.
	— 95% di Al_2O_3	allumina e carbonato di sodio
	— contenenti ossido di cromo	allumina ed ossido di cromo; cromite; magnesia dalle acque del mare.
— Ossidi puri	— allumina	allumina, additivi
	— ossido di magnesio	magnesia pura

(▲) - Gli sfridi di lavorazione vengono usati anche in altri tipi di prodotti: essi devono essere a composizione nota ed esenti da impurezze.

Pagliara
prodotti chimici spa

CARATTERISTICHE DEI PIÙ COMUNI REFRATTARI

Tipo di refrattari	Materia prima	Composizione	Temperatura max di esercizio [°C]	Resistenza chimica
Argillosi	Argilla refrattaria	SiO_2 54% Al_2O_3 46%	1500	Scarsa agli ossidi basici e all'Fe_2O_3; modesta agli ossidi acidi
Silicei	Quarzo	SiO_2 96% CaO 4%	1500	Ottima agli ossidi acidi; modesta agli ossidi basici; scarsa ai fluoruri e all'Fe_2O_3
Alluminosi	Bauxite	Al_2O_3 95%	1800	Buona, ma temono gli ossidi molto acidi o molto basici
Silico-alluminosi	Argilla refrattaria + bauxite	SiO_2 45% Al_2O_3 55%	1600	Nulla agli ossidi basici e all'Fe_2O_3; moderata agli ossidi acidi
Magnesiaci	Magnesite, $MgCO_3$	MgO 92%	2100	Ottima agli ossidi basici; scarsa a quelli acidi
Dolomitici	Dolomite, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$	MgO + CaO	1700	Ottima agli ossidi basici; scarsa a quelli acidi
Al carburo di Si	SiO_2 + C	SiC	1600	Scarsa agli ossidi basici; temono l'ossigeno
Grafitici	Grafite	C	2500	Ottima; temono l'ossigeno

Pagliara
prodotti chimici spa

MATERIE PRIME PER REFRATTARI

ARGILLA CAOLINO – Vengono selezionati i tipi ad alta Al_2O_3.

ALLUMINA – Viene usata la calcinata ALFA, la sinterizzata TABULARE, la elettrofusa CORINDONE BIANCO E BRUNO.

MAGNESIA – Si usa la calcinata e la elettrofusa spesso unita a GRAFITE o a CROMITE.

MULLITE – Viene usata la sintetica e sinterizzata SINTERMULLITE (M72) ed eventualmente quella addizionata con 35% di ZrO_2 (Z72).

ZIRCONIA – Viene usata la parzialmente stabilizzata PSZ o la totalmente stabilizzata SZ.

BAUXITE – Viene utilizzata la calcinata e la elettrofusa (CORINDONE BRUNO).

QUARZO – Viene usato anche il tipo fuso (vetro di quarzo).

CROMITE – Per lo più in unione con MgO.

CARBONIO – Si usa allo stato di GRAFITE eventualmente in combinazione con magnesia.

SPINELLI – $MgO \bullet Al_2O_3$ etc.

La refrattarietà delle materie prime non dipende solo dal punto di fusione ma anche dalla stabilità chimica e cristallografica del prodotto. Un esempio viene fornito esaminando alcune materie prime importanti come QUARZO, ALLUMINA, ZIRCONIA e MULLITE.

Pagliara
prodotti chimici spa

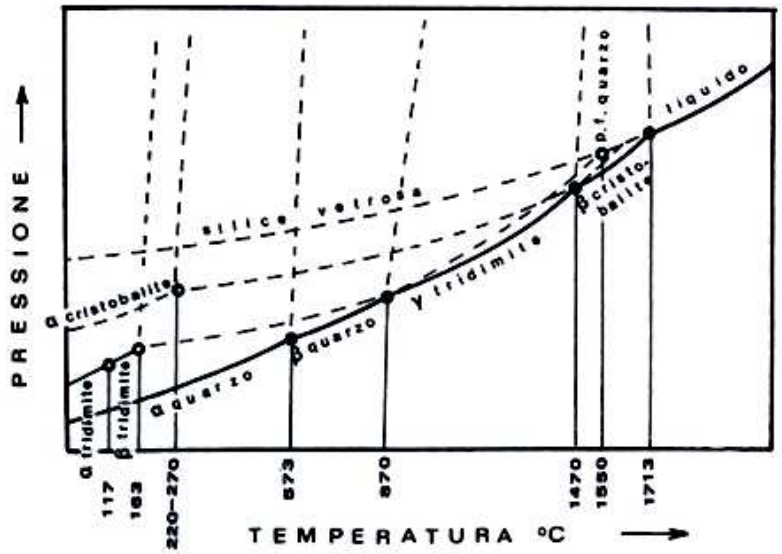


Diagramma di stato della silice.

TRASFORMAZIONI POLIMORFE DELLA SILICE

La silice SiO_2 presenta le trasformazioni polimorfe *quarzo-tridimite-cristobalite*. Dal diagramma di stato della **Figura** risultano le seguenti trasformazioni stabili:

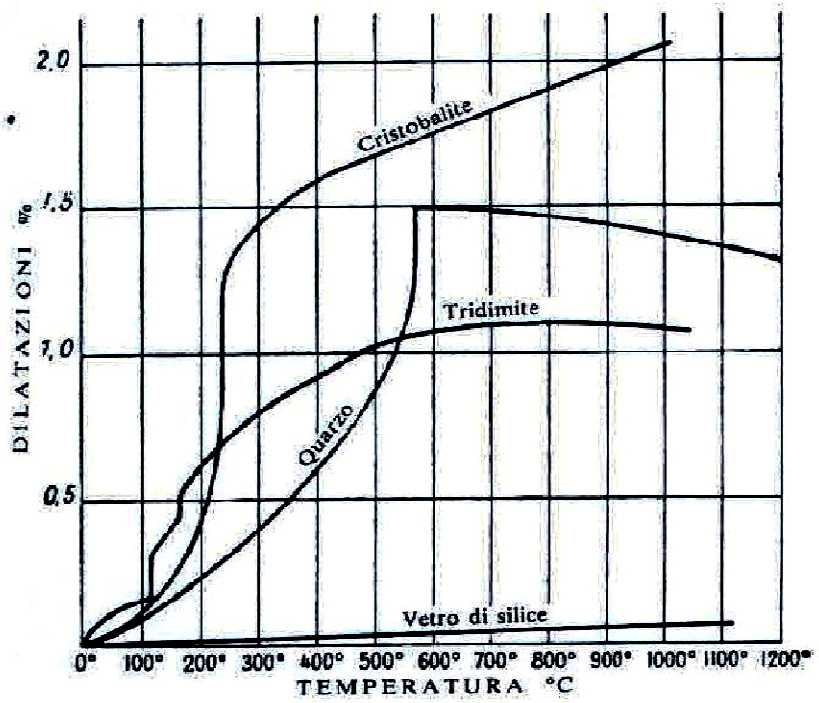
$$\text{quarzo } \alpha \overset{573^\circ}{\rightleftharpoons} \text{quarzo } \beta \overset{870^\circ}{\rightleftharpoons} \text{tridimite } \gamma \overset{1470^\circ}{\rightleftharpoons} \text{cristobalite } \beta \overset{1713^\circ}{\rightleftharpoons} \text{silice fusa}$$

e quelle metastabili della tridimite α e β e della cristobalite α:

$$\text{tridimite } \alpha \overset{117^\circ}{\rightleftharpoons} \text{tridimite } \beta \overset{163^\circ}{\rightleftharpoons} \text{tridimite } \gamma$$

$$\text{cristobalite } \alpha \overset{220^\circ\text{-}270^\circ}{\rightleftharpoons} \text{cristobalite } \beta$$

Pagliara
prodotti chimici spa



Curve di dilatazione termica delle forme allotropiche della silice.

QUARZO → brusca dilatazione a 575°C.

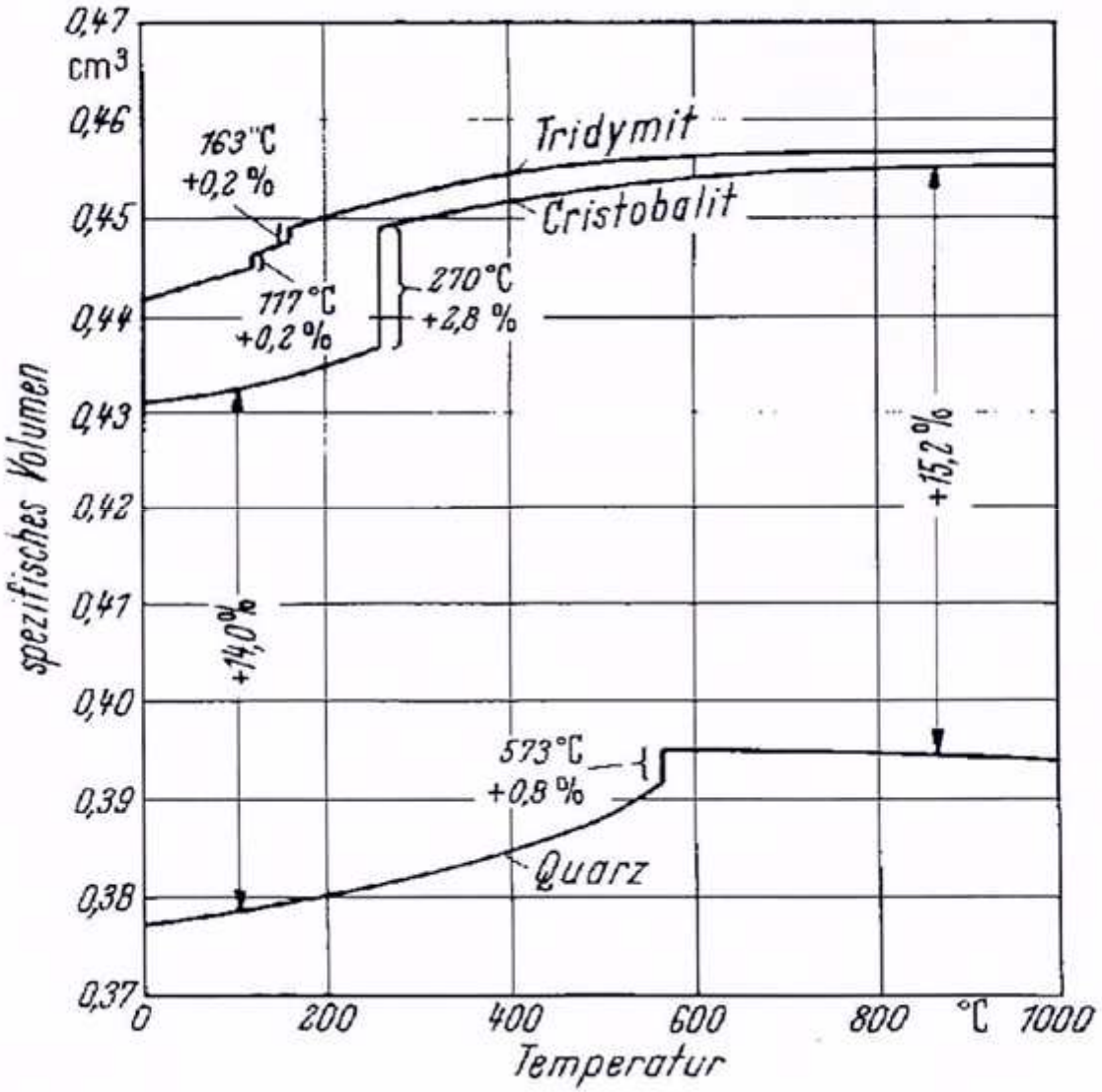
TRIDIMITE → piccole brusche dilatazioni a 117°C ed a 163°C (punti critici);

CRISTOBALITE → brusca dilatazione a 230°C;

SILICE VETROSA → ha un basso coefficiente di dilatazione ($0{,}6 \times 10^{-6}$ / °C), che conferisce ai materiali un'ottima resistenza agli sbalzi di temperatura.

Pagliara
prodotti chimici spa

Temp.-abhängigkeit des spez. Vol. von Quarz, Cristobalit und Tridymit [1]



agliara
prodotti chimici spa

STRUTTURE CRISTALLINE DEI POLIMORFI DELLA SILICE

Minerale	Sistema Cristallino	Gruppo Spaziale	Cella (Å)	Durezza	Peso Specifico
α-Quarzo	Trigonale	$P3_121$, o $P\ 3_221$	a = 4.91, c = 5.41	7	2.65
β-Quarzo	Esagonale	$P6_222$	a = 5.00, c = 5.60	7	2.53
α-Tridimite	Ortorombico	$C222_1$	a= 8.74, b = 5.05, c= 8.24	7	2.26
β-Tridimite	Esagonale	$P6_3/mmc$	a = 5.25 c = 8.57	7	2.20
α-Cristobalite	Tetragonale	$P4_12_12$	a = 4.97, c = 6.92	6.5	2.32
β-Cristobalite	Cubico	Fd-3m	a= 7.13	6.5	2.20
Coesite	Monoclino	C2/c	a=7.14, b=12.37, c= 7.18 β =120.3	7.5	3.01
Stishovite	Tetragonale	$P4_2/mnm$	a = 4.18, c = 2.66	7.5	4.30

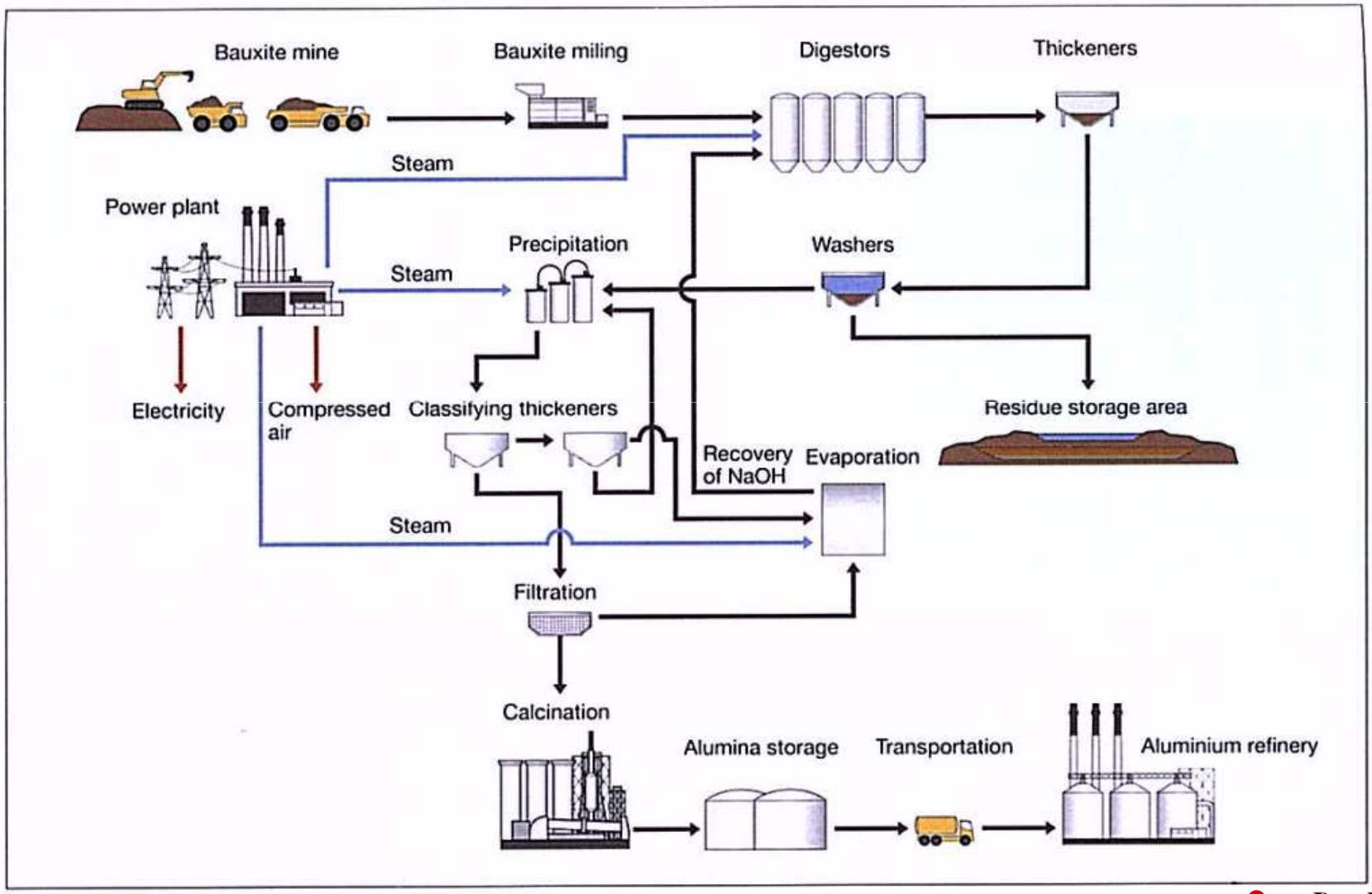
Pagliara
prodotti chimici spa

	SiO_2 %	Al_2O_3 %	TiO_2 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Alkalien %	Glühv. %
Südafrikanischer Silimanit	14,43	82,97	--	0,52	0,38	0,16	--	1,35
Indischer Silimanit	35,13	62,00	--	0,95	0,17	0,12	--	1,30
Indischer Cyanit, vorgebrannt	31,61	67,68	--	0,35	0,14	0,13	--	0,05
Französischer Bauxit	16,50	73,00	--	1,5	--	--	--	9,00 (H_2O)
Oberhessischer Bauxit	3,20	50,60	3,0	16,4	--	--	--	27,10
Bauxit von Belje Poljjane	24,7	55,7		3,7	0,30	0,40	n. b.	14,80
Sinterbauxit von Guayana	4,76	89,72	4,27	0,99	0,05	0,04	0,08	0,29
Bauxit von Katni bei Jubbulpure/Indien	1,85	59,22	6,46	2,32	0,46	0,05	0,22	29,55
Diaspor von Missouri	6,56	72,72	3,65	2,37	--	--	1,00	13,88
Naturkorund	bis 3	93-98	--	bis 1	--	--	--	--

ANALISI DI MATERIE PRIME ALLUMINOSE

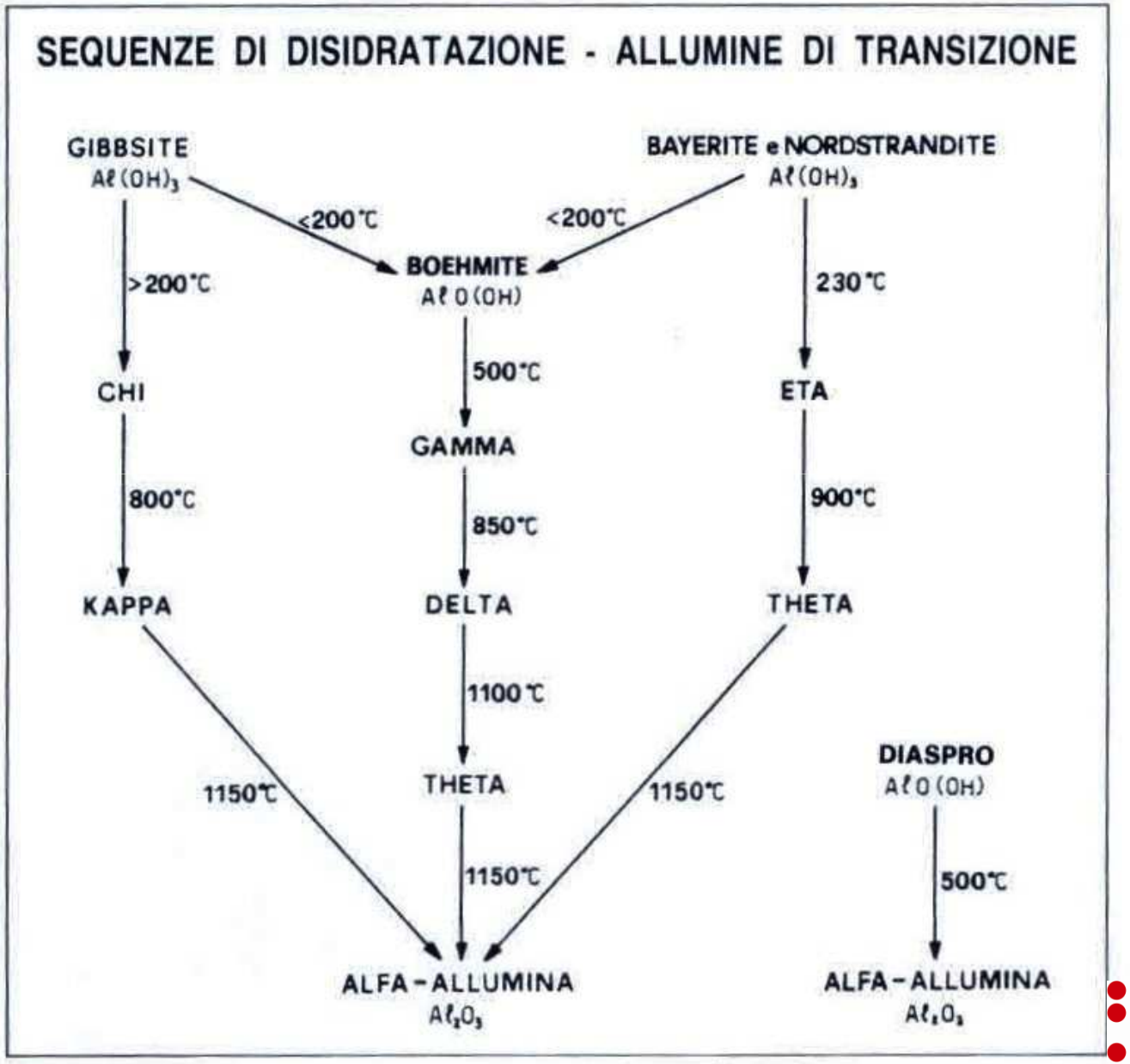
Pagliara
prodotti chimici spa

PRODUZIONE DI ALLUMINA



Pagliara
prodotti chimici spa

Allumine di transizione



Pagliara
prodotti chimici spa

Proprietà mineralogiche delle allumine

Fase	Indice di rifrazione			Sfaldatura	Durezza (Mohs)	Micro-durezza (kg/mm^2)	Densità misurata (kg/dm^3)
	α	β	γ				
Allumine idrate							
Gibbsite	1,568	1,568	1,587	(001)	2,5-3,5		2,42
Bayerite	1,583*						2,53
Boehmite	1,649	1,659	1,665	(010)	3,5-4		3,01
Diasporo	1,702	1,722	1,750*	(010)	6,5-7		3,44
Allumina di transizione							
Chi							3,0++
Eta			1,59-1,65				5-3,6
Gamma							3,2+
Delta							3,2+
Iota			1,604				3,71+
Theta			1,66-1,67				3,56
Kappa			1,67-1,69				3,3+
Corindone							
Al_2O_3	1,7604	1,7686		nessuna	9,0	2150	3,96-3,98
$AlO\ Al_2O_3$			1,77-1,80			2070	3,84
Beta allumina							
Beta-sodio	1,635-1,650	1,676					3,25-3,33
Beta-potassio	1,642	1,675					
	1,640	1,668					
Beta magnesio	1,629	1,665-1,680					
Beta-calcio	1,752	1,759					3,731
	1,754	1,763					
Beta-bario	1,694	1,702					3,69
Zeta-litio			1,735				3,61

* Media + Stimata

Pagliara
prodotti chimici spa

Durezza di minerali e di materiali ceramici

	Scala di Mohs originale	Scala di Mohs riveduta (1)	Durezza Vickers (2)	Durezza Knoop (3)
Talco $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$	1		47	20
Gesso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2		60	50
Calcite $CaCO_3$	3		128 (+)	150
Fluorite CaF_2	4		187 (+)	200
Apatite $Ca_5(F,Cl)P_3O_{12}$	5		659	500
Ortoclasio $KAlSi_3O_8$	6		714	600
Quarzo SiO_2	7	8	1180 (+)	1000
Topazio $Al_2(F,OH)_2SiO_4$	8	9	1648	1500
Granato almandino $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$		10		
Zirconia fusa ZrO_2		11		
Corindone Al_2O_3	9	12	2085	2000
Carburo di tungsteno WC			2100	2100
Carburo di titanio TiC			2800	2800
Carburo di silicio SiC		13		3000
Carburo di boro B_4C		14		3500
Diamante C	10	15		8000

(1) Riveduta da Ridgway, Ballard, Bailey, Markes.
W.H. Gitzen. Alumina as a ceramic material. Am. Cer. Soc. Inc. 1970.

(2) E. Grill. Minerali industriali e minerali delle rocce.
Hoepli 1963.

(3) Lawrence H. Van Vlack. Physical ceramics for engineers.
Addison-Wesley 1964.

(+) Media di valori anisotropi paralleli e perpendicolari all'asse cristallografico c.

Pagliara
prodotti chimici spa

TIPI DI ALLUMINE

IDRATA

TRIIDRATA $Al(OH)_3$ – Si usa nei refrattari isolanti perché a 200°C sviluppa H_2O che crea la porosità ma il suo uso principale è come antifiamma nelle MP termoindurenti.

BOEMITE AlO(OH) – Si ottiene per modesto riscaldamento della triidrata e si usa come supporto per catalizzatori e come antifiamma nelle MP termoplastiche, in combinazione con $Mg(OH)_2$.

OSSIDO

ALLUMINA ALFA – È la classica allumina calcinata a struttura corindonica per ceramiche, refrattari e abrasivi. La elevata temperatura di calcinazione (> 1150°C) assicura la sua stabilità dimensionale. Diverse granulometrie.

ALLUMINA REATTIVA – Con la micronizzazione si ottiene una allumina più reattiva alla sinterizzazione e per abrasivi meno taglienti e più lucidanti.

ALLUMINA TABULARE – Si tratta di allumina sinterizzata a 1600°C a struttura corindonica a forma di microtavoletta. È assolutamente dimensionalmente stabile.

CORINDONE – Si tratta di Al_2O_3 elettrofuso e cristallizzato in un unico blocco assolutamente privo di porosità e di elevata durezza. Deve essere macinato e tagliato per ottenere granulometrie utilizzabili come abrasivi o nei refrattari per alte prestazioni.

Si distingue:
a) CORINDONE BIANCO ottenuto da Al_2O_3 pura.
b) CORDINDONE BRUNO ottenuto da Bauxite calcinata.

MATERIALE	Analisi chimica %						PS g/cm³	RP °C
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO MgO +	Na_2O		
• Corindone bianco	0,02	99/99,6	—	0,04/0,08	0,01	0,25/0,45	3,6/3,9	2050
• Corindone rosso-bruno	0,6/1	95/96	3	0,2	0,2	0,01	3,95	2000

PS = Peso Specifico
RP = Resistenza Piroscopica

Pagliara
prodotti chimici spa

Materiale	**α Al_2O_3**
Componente principale	>99,9%
Densità	3,96-3,98 g/cm^3
Durezza Vickers HV 500g	19,3 GPa
Resistenza a compressione	>2600 MPa
Resistenza a flessione a T_{amb}	550-600 MPa
Tenacità a frattura, K_{IC}	3,8-4,5 MPa m$^{1/2}$
Modulo di Young	400-410 GPa
Coefficiente di espansione termica nell'intervallo 200-1200°C	6,5 – 8,9 x 10^{-6} °C^{-1}
Conduttività termica a 20°C	38,9 W/mK

Proprietà fisiche tipiche di allumina con purezza maggiore del 99,9% [3].

NABALOX®

Unground Aluminas

Nabaltec AG

Your partner for high quality products

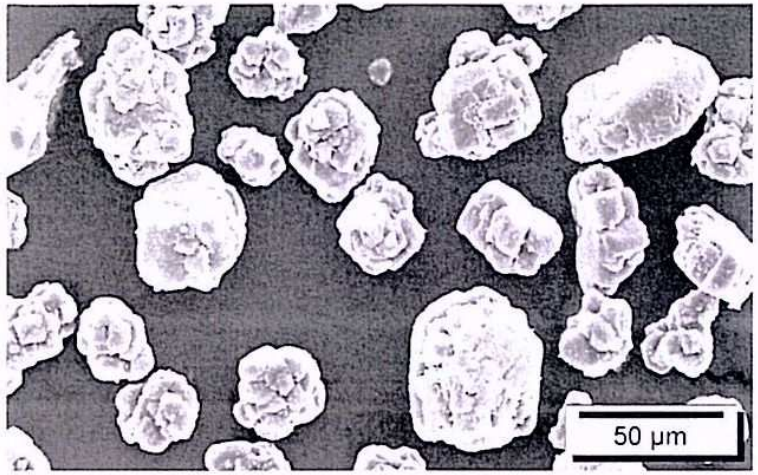
	NG 100	NO 102	NO 103	NO 105	NO 145
Na_2O total [%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
Na_2O soluble [%]	0.25	0.2	0.2	0.1	0.2
Specific surface (BET) [m^2/g]	80 - 100	8 - 15	4 - 8	0.5 - 1.0	0.6 - 1.2
Loss on ignition (20 - 1100 ° C) [%]	max. 2.5	max. 1.0	max. 0.5	max. 0.3	max. 0.3
α-Al_2O_3-content [%]	max. 2	90	95	98	98
Primary crystal size [µm]	–	0.2	0.3	2	2
> 45 µm [%]	30 - 60	40 - 70	40 - 70	40 - 70	60 - 90
Specific density [g/cm^3]	3.4	3.85	3.85	3.9	3.9
Bulk density [kg/m^3]	900 - 1000	800 - 1000	800 - 1000	600 - 800	800 - 1000
Angle of respose [°]	30	40	45	50	55

Pagliara
prodotti chimici spa

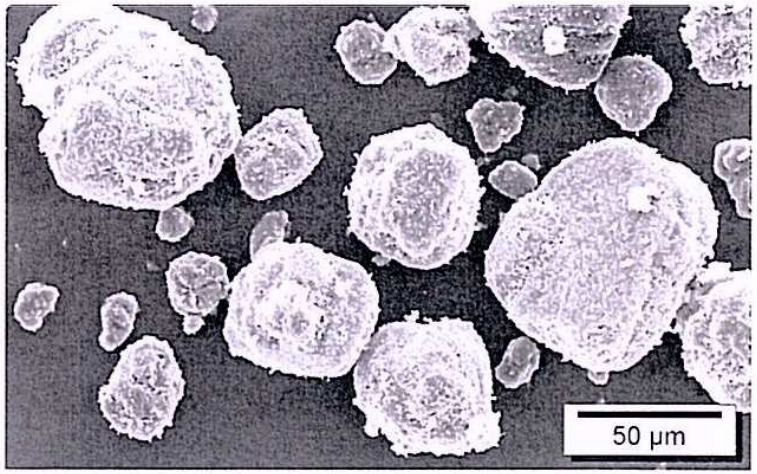
NABALOX®
Unground Aluminas

Chemical Analysis

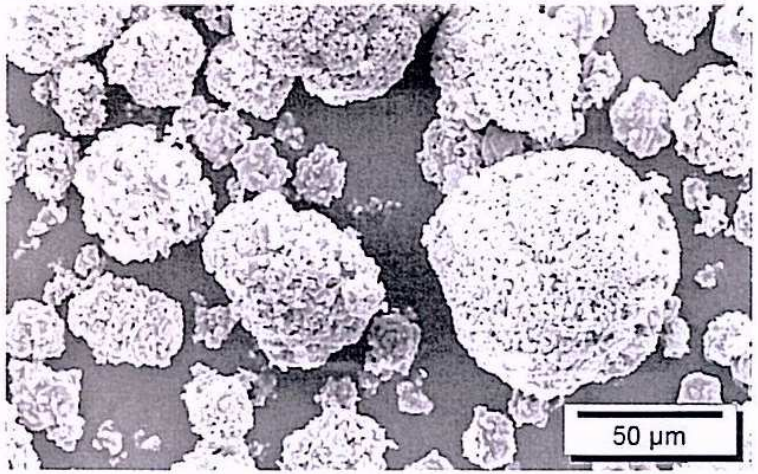
Al_2O_3	> 99 %
SiO_2	max. 0.04 %
Fe_2O_3	max. 0.03 %



NG 100



NO 102



NO 105

Pagliara
prodotti chimici spa

Alumina NABALOX®

Nabaltec AG

Your partner for high quality products

Ground Aluminas

Applications: • Refractory industry • Wear-resistant ceramics

Analysis	Unit	NO 201P	NO 113	NO 313	NO 115P	NO 115-G	NO 115-71	NO 135	NO 115-25	NO 115 TC	NO 315	NO 325
Al_2O_3[1]	[%]	99.5	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.7
SiO_2	[%]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Na_2O total	[%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
Fe_2O_3	[%]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Specific surface area (BET)	[m²/g]	75	9	10	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	1	1.5	1.5
α-Al_2O_3-content	[%]	< 5	95	95	98	98	98	98	98	98	98	98
Median grain size	[µm]	50	3	2	25	6	5	5	5	4	3	3
Primary crystal size	[µm]	< 0.5	< 1	< 1	2	2	3	3	2	2	2	2
Specific density	[g/cm³]	3.6	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
Bulk density	[kg/m³]	850	650	650	800	750	800	750	800	800	800	800
Ceramic properties[2]												
Green density[3]	[g/cm³]	n. d.[5]	1.88	1.86	n. d.	2.24	2.27	2.31	2.20	2.20	2.27	2.27
Sintered density	[g/cm³]	n. d.	3.33[4]	3.62[4]	n. d.	3.17[4]	3.10[4]	3.30[4]	3.25[4]	3.36[4]	3.60[4]	3.82[4]
Sintered temperature	[°C]	-	1750	1750	-	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1750
Sintering shrinkage	[%]	n. d.	19	21	n. d.	12	11	13	13	13	15	17

Pagliara
prodotti chimici spa

Alumina NABALOX®

***Nabal**tec* AG

Your partner for high quality products

Reactive Aluminas

Applications: • Refractory industry • Engineering ceramics

Analysis	Unit	NO 615-10	NO 625-10	NO 615-30*	NO 625-30*	NO 625-31*	NO 635*	NO 645*	NO 652*	NO 715-10	NO 725-10	NO 613-10	NO 713-10	NO 713-10RF	NO 713-10MF
Al_2O_3[1]	[%]	99.6	99.8	99.6	99.7	99.7	99.6	99.7	99.7	99.6	99.8	99.7	99.7	99.7	99.7
SiO_2	[%]	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05
Na_2O total	[%]	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MgO (doped)	[%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	-
Fe_2O_3	[%]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Specific surface area (BET)	[m²/g]	1.6	1.6	5	3	4	5	4	3	2	2	6	7	7	7
α-Al_2O_3-content	[%]	98	98	96	96	96	96	96	96	98	98	95	95	95	95
Median grain size	[µm]	2.5	2.5	2	2	2	1.5	2	3	2	2	1	0.8	0.8	0.8
Primary crystal size	[µm]	2	2	0.5/2	0.5/2	0.5/2	0.5/2	0.5/2	0.5/2	2	2	0.5	0.5	0.5	0.5
Specific density	[g/cm³]	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
Bulk density	[kg/m³]	800	900	1000	1200	1200	1100	1100	1050	850	850	950	950	950	950
Ceramic properties[2]															
Green density[3]	[g/cm³]	2.30	2.32	2.70	n. d.[5]	2.70	n. d.	n. d.	n. d.	2.36	2.35	2.20	2.30	n. d.	2.30
Sintered density	[g/cm³]	3.78[4]	3.88[4]	3.87	n. d.	3.93	n. d.	n. d.	n. d.	3.80[4]	3.89[4]	3.88	3.93	n. d.	3.90
Sintered temperature	[°C]	1750	1750	1725	-	1725	-	-	-	1750	1750	1600	1600	-	1600
Sintering shrinkage	[%]	16	17	13	n. d.	13	n. d.	n. d.	n. d.	15	17	18	17	n. d.	17

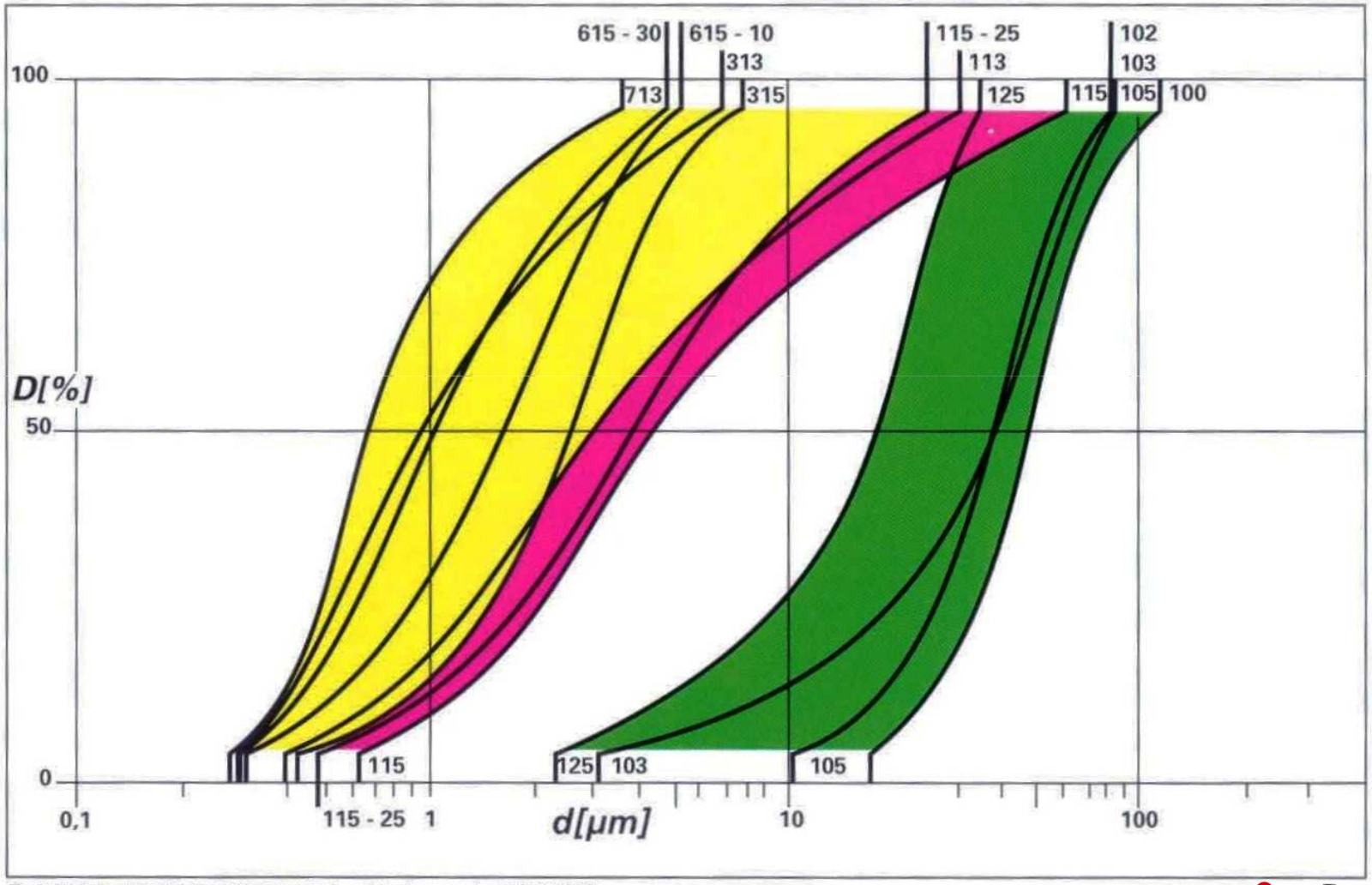
[1] material preheated at 1100 °C, [2] typical value, [3] pressing moisture approx. 4%, pressing strength 100 MPa uniax., [4] for sinter tests 0.1% MgO is added, [5] not detected

*bimodal grain size distribution

Pagliara
prodotti chimici spa

Alumina NABALOX®

grain size distribution



Typical grain size distributions of **Nabal**tec-Alumina-grades **NABALOX**®

Pagliara
prodotti chimici spa

applications

Alumina NABALOX®

applications \ NO		NG 100	102	103	105	125 –	113	313	115 115–25	315 325	615-10 625-10	615-30 625-30	625-31	713-40	713-10
chemical industry		•													
glass industry			•												
corundum			•												
refractory industry	shaped products						•	•	•	•	•	•			
	unshaped products		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
	insulating fibres		•												
household ceramics	frits		•												
	glazes		•	•											
	tiles			•	•										
	porcelain				•				•	•					
wear resistant ceramics	grinding balls				•				•						
	plates				•				•						
electro ceramics	high voltage insulation				•				•						
	spark plugs					•									
engineering ceramics		•			•	•	•	•			•	•	•	•	•

ceramic properties[1)]

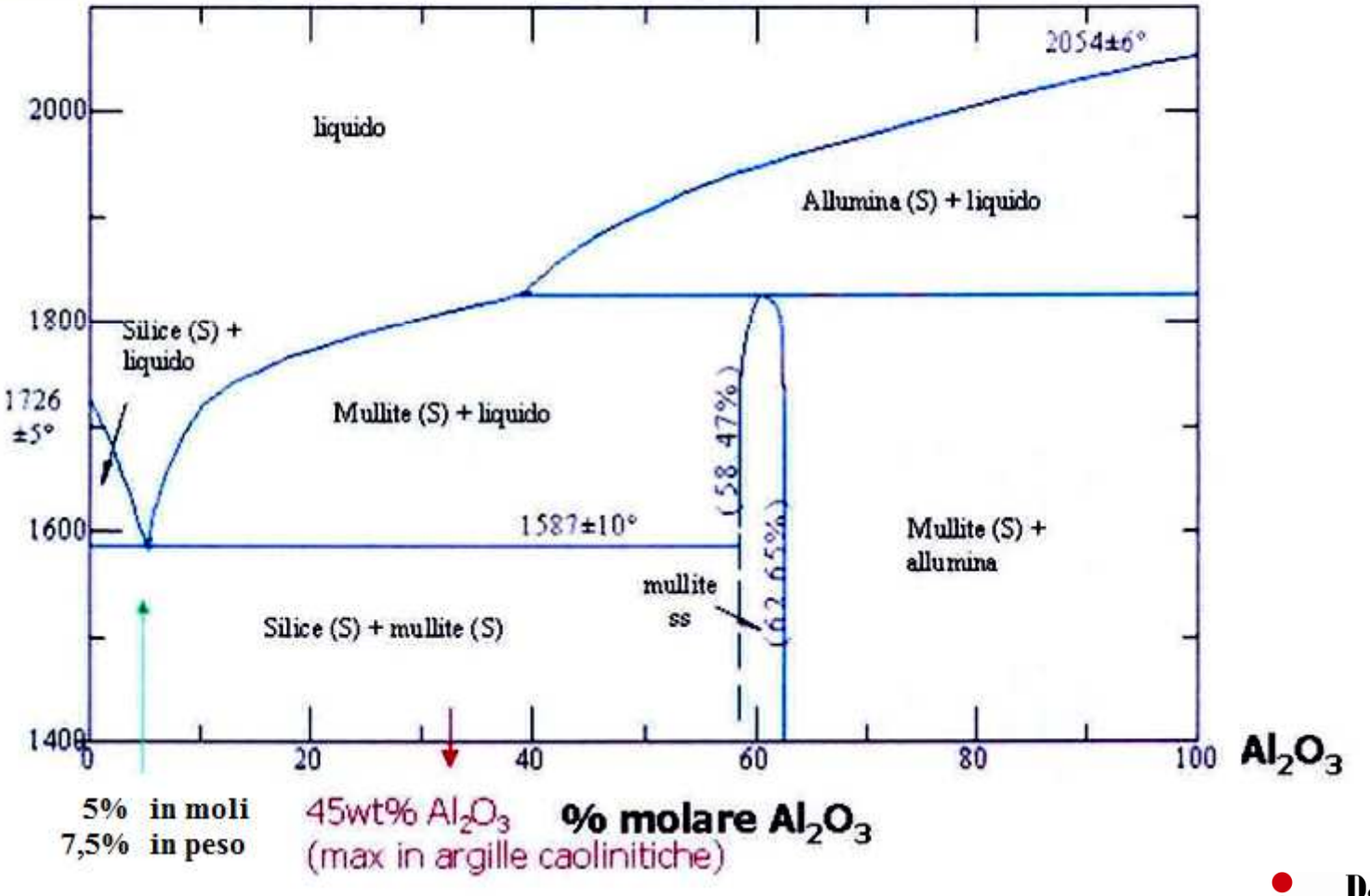
green density [2)]	(g/cm³)						1,80	2,00	2,25	2,30	2,35	2,50–2,55	2,65	2,25	2,25
sinter density	(g/cm³)						3,55	3,85	3,20	3,60	3,65	>3,85	>3,85	>3,85	>3,90
sinter temperature	(°C)						1750	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1650	1600
shrinkage	(%)						20,5	20,5	11,5	14,0	14,0	13,0	12,0	17,0	17,5

1) typical values *2) pressing moisture ca. 2%, pressing strength 100 MPa uniaxial*

Pagliara
prodotti chimici spa

Refrattari nel sistema SiO_2-Al_2O_3

Silico alluminosi: Al_2O_3 20 - 45 % in peso
Alluminosi: Al_2O_3 > 45 % in peso



Pagliara
prodotti chimici spa

Nabaltec AG

Your partner for high quality products

Variations of the chemical composition in the Al_2O_3 - SiO_2 system will influence the mineralogical and physical properties of mullite.

Stoichiometric mullite (3 Al_2O_3 : 2 SiO_2) consists of approx. 72 % by weight Al_2O_3 and approx. 28 % by weight SiO_2. Mullite exists in a single phase only in a very narrow stability field, as shown in the phase diagram at opposite side.

***SYMULOX®* M 72** of **Nabal**tec has the exact chemical composition of the only truly stable single phase region in the system Al_2O_3 - SiO_2.

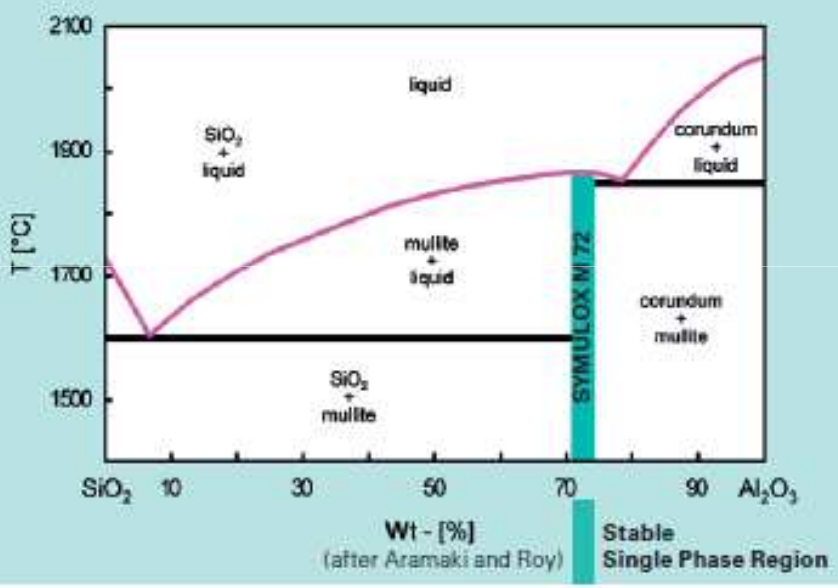


Diagramma di stato SiO_2 – Al_2O_3 in peso

Pagliara
prodotti chimici spa

MULLITE $3Al_2O_3 \bullet 2SiO_2$ SINTERIZZATA

	M72	Al_2O_3
D g/ml	3,17	3,98
Mohs	6-7	9
P. f. °C	1800	2050
Flessione Kg/cm^2	300	300
Cond. Term. Kcal/mh°C	2,0	4,0
Coeff. Dil. Term. da 20-800°C	3,8	8,8
T max esercizio	1500	1600

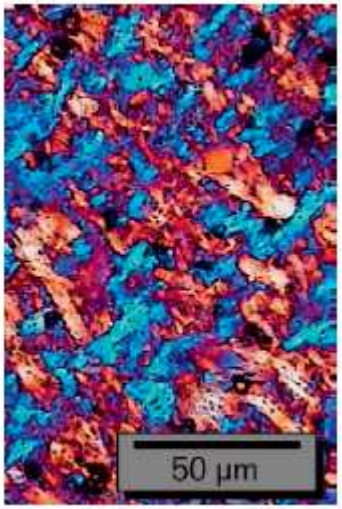
CARATTERISTICHE:

Rispetto all'allumina mostra maggiore tenacità e migliore resistenza allo shock termico pur essendo la temperatura massima di utilizzo alquanto inferiore.

Pagliara
prodotti chimici spa

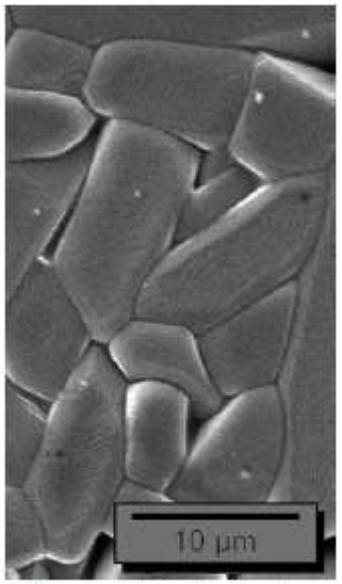
Nabaltec AG

SYMULOX®

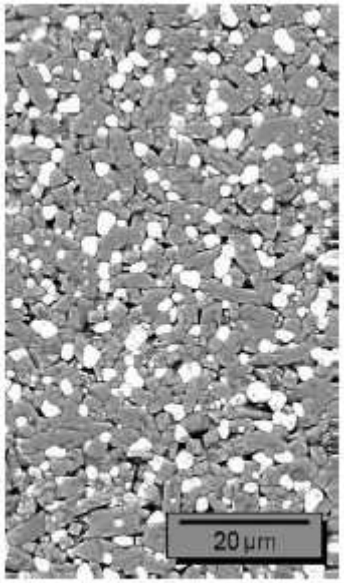


Structure of **M 72** under polarized light

Structure of **Z 72** under polarized light



Polished and thermally etched surface of **M 72** (SEM)



Polished and thermally etched surface of **Z 72** (SEM/BSE)
Light: **ZrO_2**, Grey: **M 72**

M 72	Chemical composition		Z 72
72	Al_2O_3	[%]	45
26	SiO_2	[%]	19
–	ZrO_2	[%]	35
0.3	Fe_2O_3	[%]	0.1
0.2	TiO_2	[%]	0.1
0.05	CaO	[%]	0.05
0.1	MgO	[%]	0.05
0.2	Na_2O	[%]	0.2
0.6	K_2O	[%]	0.1
M 72	**Mineralogical composition**		**Z 72**
90 - 95	Mullite	[%]	60 - 65
5 - 10	Glassy phase	[%]	0.5
~ 1	Corundum	[%]	~ 1
–	Baddeleyite (ZrO_2)	[%]	35
M 72	**Physical properties***		**Z 72**
2.8	Bulk density	[g/cm³]	3.5
3.13	Specific density	[g/cm³]	3.94
1	Water absorption	[%]	2
1.5	Open porosity	[%]	5
9	Total porosity	[%]	10
	*measured on pellets		

Standard grain sizes of M 72 / Z 72	
K1	0 - 0.5 mm
K2	0.5 - 1.5 mm
K3	1.5 - 3.0 mm
K4	3.0 - 5.0 mm
pellets	> 8.0 mm
Fine grain sizes of M 72	
K0 C	D50: 3 - 5 µm
K0	D50: 7 - 15 µm
K0 coarse	D50: 15 - 30 µm
K0 extra coarse	D50: 30 - 40 µm
Fine grain size of Z 72	
K0	D50: 7 - 15

Customer specific grain sizes of M 72 are offe

Pagliara
prodotti chimici spa

Nabaltec AG

SYMULOX®

Synthetic sintered mullite M 72

Synthetic sintered mullite from **Nabal**tec has been manufactured for almost 40 years under the brand name ***SYMULOX®* M 72** and is widely used as a high-grade raw material, primarily in the refractory industry.
The homogeneous phase constitution of ***SYMULOX®* M 72**, and the extremely low level of impurities offers considerable advantages over naturally occurring alumosilicates. Products based on sintered mullite ***SYMULOX®* M 72** also exhibit excellent chemical resistance and high refractory properties. Microcrystalline mullite shows relatively high strength, combined with a low thermal expansion, resulting in excellent thermal shock resistance. Since there are only a limited amount of amorphous components, its high-temperature creep resistance can exceed that of aluminium oxide ceramics.

The use of ***SYMULOX®* M 72** is "state of the art" at temperatures of up to 1700 °C, even in the presence of an oxidizing atmosphere.
The consistent and high quality of the sintered mullite ***SYMULOX®* M 72** is based on careful selection of raw materials partly produced by **Nabal**tec. The basic raw materials are sintered close to the melting or decomposition temperature (approx. 1840 °C). A perfected production process ensures a consistent and high raw density, along with high mullite forming rates. The sintered pellets will be mechanically crushed to a defined size.
Due to its relatively low thermal conductivity and high corrosion resistance, ***SYMULOX®* M 72** is used in many different areas:

- Refractory products
- Catalyst technology
- Friction lining industry
- High-quality tiles
- Electro ceramics...

***SYMULOX®* M 72**

Formula:	$Al_6Si_2O_{13}$
CAS No.:	1302-93-8
EINECS No.:	215-113-2
Harmonized tariff No.:	2508600

SYMULOX®

Synthetic sintered zircon mullite Z 72

The ZrO_2-containing synthetic sintered mullite ***SYMULOX®* Z 72** has been recently developed for highly demanding and specialist applications.

***SYMULOX®* Z 72** is a new type of a zircon mullite. There are, however, major differences between the synthetic sintered mullite and the widely used fused variety. One of the major quality characteristics of the new synthetic sintered material is the combination of low level of impurities and a genuine, homogeneous and microcrystalline structure. The crystallite sizes of the sintered ***SYMULOX®* Z 72** are a maximum of approx. 50 µm, as compared to the fused variants.

The matrix of ***SYMULOX®* Z 72** is formed by a stoichiometric sintered mullit ($3\ Al_2O_3 : 2\ SiO_2$, **M 72**) with the microcrystalline baddeleyite (ZrO_2) embedded in the gaps of the elongated mullite crystals. Due to a solid phase reaction, a unique microstructure is formed providing a mechanical stabilization by the baddeleyite.

***SYMULOX®* Z 72** has an outstanding high-temperature strenght and thermal shock resistance, along with excellent chemical (e. g. slag resistance) and mechanical resistance. As an example, it is possible to manufacture large refractory bricks without cracks and with optimized hot properties, consisting of > 95 % ***SYMULOX®* Z 72**.

***SYMULOX®* Z 72** is used in a variety of applications:

- Contact material for glass and alloys
- Cr-free lining material in incinerators
- Nozzles for direct contact with molten steel
- Cement kilns and fluidized bed systems
- Casting filters
- Friction linings ...

***SYMULOX®* Z 72**

Formula:	$Al_6Si_2O_{13}$ / ZrO_2
CAS No.:	1302-93-8 / 1314-23-4
EINECS No.:	215-113-2 / 215-227-2
Harmonized tariff No.:	2508600

Pagliara
prodotti chimici spa

	SiO_2 %	ZrO_2 %	Al_2O_3 %	TiO_2 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Alkalien %	Glühv %
Zirkon von Madagaskar	33	66	1						-
Zirkon von Ceylon	33,86	64,25	-	-	1,08	-	-	-	-
Sand von Florida, gereinigt	98,5		1,5			-	-	-	-
Brasilianischer Baddeleyit	0,70	96,52	0,43	-	0,41	0,55	0,10	0,42	0,39
Zirkonfavas	0,48	97,19	0,40	0,48	0,92	Spur	-	-	0,38
Zirkonfavas, hellbraun	15,35	81,64	0,90	0,51	1,10	-	-	-	0,63

ANALISI DI DIVERSI MATERIALI ZIRCONICI

Lo ZIRCONE è $ZrSiO_4$. In gioielleria ZIRCONE è ZrO_2 sintetico che in mineralogia si chiama ZIRCONIA.

Pagliara
prodotti chimici spa

ZIRCONIA (ZrO_2)

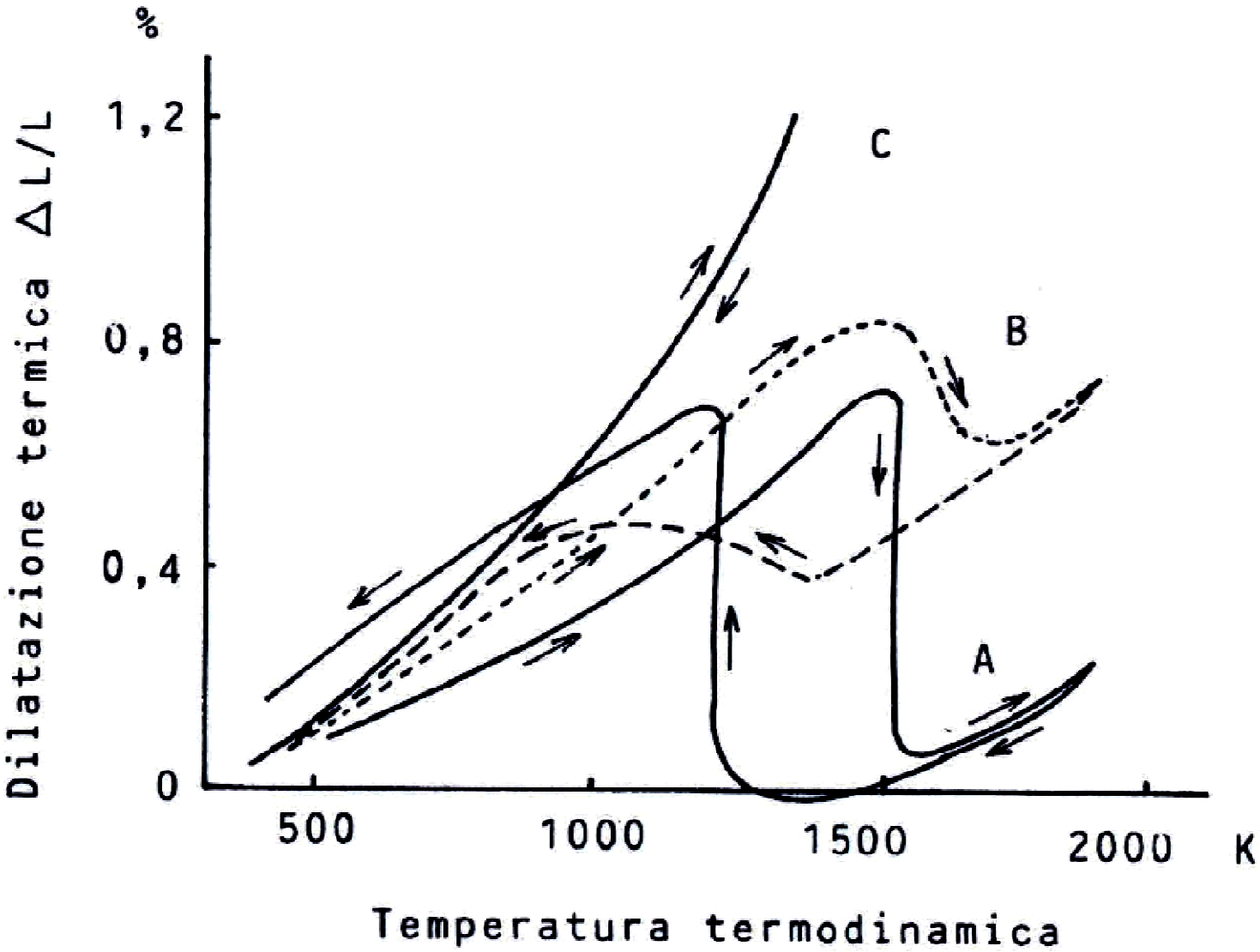
Si ottiene dallo Zircone ($ZrO_2 \bullet SiO_2$) e per l'uso come refrattario deve essere stabilizzata con CaO, MgO, Y_2O_3.
La stabilizzazione è parziale (PSZ) con 4 moli % è totale (SZ) con 8 moli %.

L'ossido di zirconio ZrO_2 subisce con la temperatura tre trasformazioni allotropiche:

$$\text{monoclina} \xrightarrow{1170°C} \text{tetragonale} \xrightarrow{2370°C} \text{cubica} \xrightarrow{2700°C} \text{fuso}$$

La trasformazione reversibile tetragonale $\rightleftharpoons$ monoclina (t $\rightleftharpoons$ m) è accompagnata da un'importante e brusca variazione di volume (5%) in senso inverso a quello della dilatazione termica. Si formano di conseguenza delle fratture nelle singole particelle di ZrO2 con risultati catastrofici sul prodotto sinterizzato, in fase di raffreddamento.

Pagliara
prodotti chimici spa

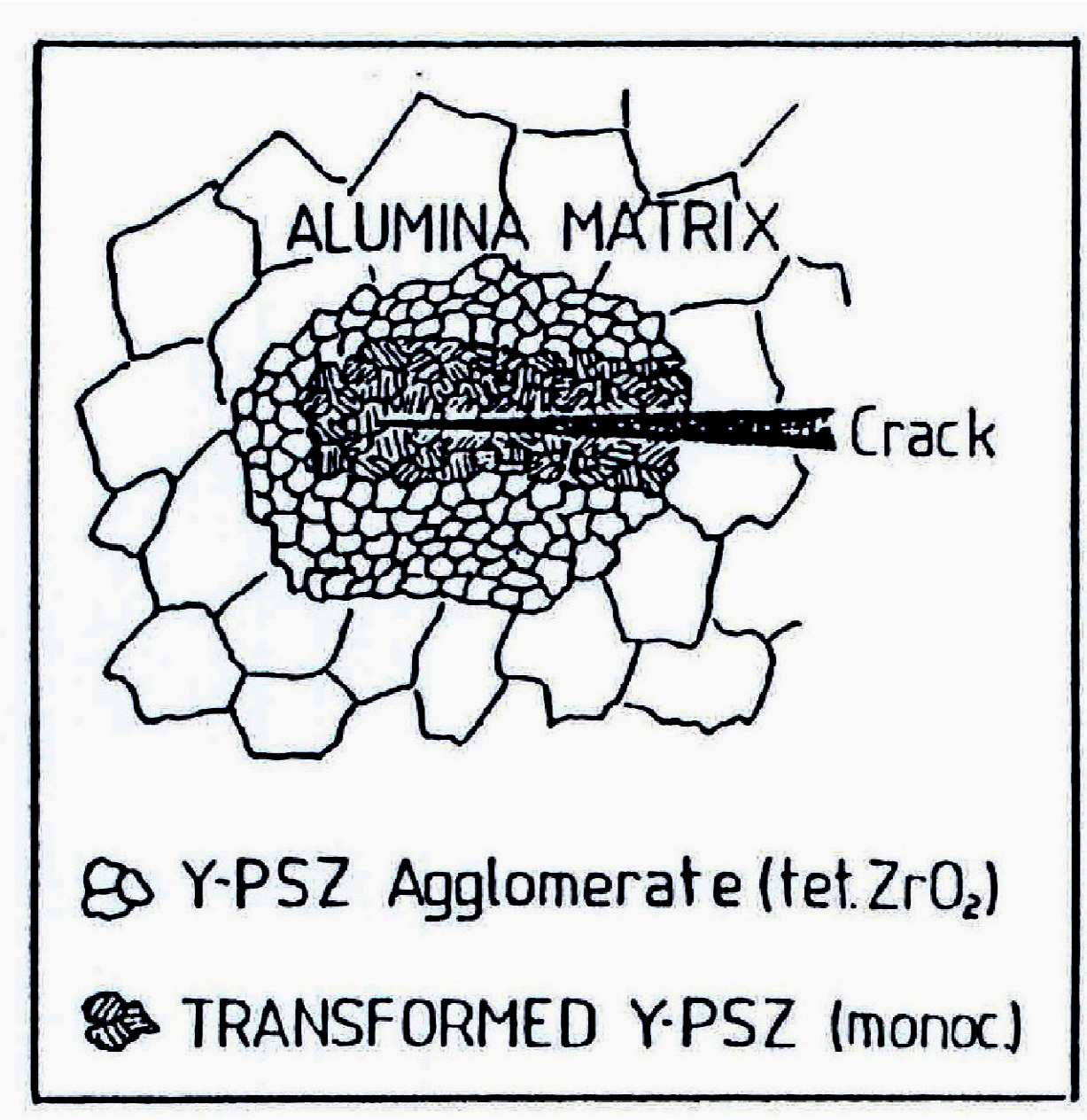


Dilatazione termica dell'ossido di zirconio.
A = puro
B = parzialmente stabilizzato
C = totalmente stabilizzato

L'introduzione di ZrO_2 nelle ceramiche e per es. nella Allumina Al_2O_3 evidenzia che a freddo non si forma una soluzione solida ma dalla figura si notano i diversi nuclei. In caso di cavillo dovuto a stress termico o meccanico, il cretto raggiungendo il nucleo di ZrO_2 gli trasferisce l'energia necessaria per il passaggio della forma tetragonale a quella monoclina che come abbiamo visto avviene con un aumento di volume del 5%. La derivante pressione chiude il cavillo che non può proseguire.

Questo micro meccanismo spiega perché la zirconia conferisce ai refrattari una maggiore tenacità e resilienza.

Pagliara
prodotti chimici spa



Y-PSZ = con Ittrio Parzialmente Stabilizzata Zirconia

Pagliara
prodotti chimici spa

	Al_2O_3 99,9%	TSZ ZrO_2	Al_2O_3 85 ZrO_2 15 PTA
Durezza Vickers S GPa	19,3	12 -15	17,50
Modulo Young GPa	400 - 410	120 - 200	310
Res. Fless. (MPa)	550 -600	500 – 800	760
Tenacità a frattura (MPa/m^2)	3,8 – 4,5	6 -8	6 -12
Densità g/ml	3,96 – 3,98	6 – 6,2	4,6 – 4,8

TSZ = Totalmente Stabilizzata Zirconia
PTA = Partially Toughened Alumina (+ 15% ZrO_2)

Pagliara
prodotti chimici spa

MAGNESIA (MgO)

In natura si trova come PERICLASIO ma industrialmente si ottiene per calcinazione della Magnesite $MgCO_3$ o della Brucite Mg $(OH)_2$. A temperatura di 300-1200°C si ottiene la magnesia leggera (d= 3,22 g/ml) detta anche caustica impiegata nei cementi SOREL e per ottenere composti del Magnesio. A temperature più elevate di 1200-1800°C si ottiene la magnesia pesante* (d= 3,58 g/ml) usata per materiali refrattari basici. A temperatura superiore ottenibile con un arco elettrico, si ottiene la elettrofusa (> 2800°C) che è la preferita nella produzione di refrattari formati per la sua più elevata stabilità dimensionale (d= 3,65 g/ml).

*** detta anche sinterizzata**

Pagliara
prodotti chimici spa

Caratteristiche di ossidi ceramici + SiC

	Densità teorica	Durezza Mohs	Resistenza a flessione	Modulo elastico	Conduttività termica	Coefficiente di dilatazione termica lin. (20°-1000°C)	Punto di fusione
	kg/m^3		MPa	GPa	$W/m \cdot K$	$10^{-6}/K$	°C
Al_2O_3	3970	9	380	320	30	8	2050
ZrO_2	6100	7-8	500	200	3	10	2600
MgO	3580	6	200	280	36	12	2800
BeO	3010	9	280	310	218	9	2570
ThO_2	10000	7	170	160	10	9	3300
SiC	3220	9,5	450	410	40-70	4,5	(2730)

Pagliara
prodotti chimici spa

CARBURO DI SILICIO (CARBORUNDUM)

Si ottiene in forno elettrico a 2500°C da COKE + Silicio. In prossimità dell'elettrodo di grafite si produce il tipo più puro e incolore. Il colore varia dal giallo, verdastro, blu fino a nero (il più abbondante) man mano che ci si allontana dalla resistenza. Azoto e alluminio sono le impurezze più comuni.

Per la sua durezza > 9 Mohs trova principale impiego come abrasivo. Il SiC non fonde, ma sublima a 2730°C ed è altamente conduttivo del calore oltre ad avere un basso coefficiente di espansione termica. Queste caratteristiche lo rendono idoneo per particolari di motori endogeni, turbine a gas. La sinterizzazione del SiC avviene sotto azoto come per tutti i materiali ceramici non ossidi. Ma una volta densificato supporta le alte temperature anche all'aria perché in superficie si autopassiva ricoprendosi di un sottile strato di SiO_2.

Sfruttamento delle caratteristiche del SiC in vari campi applicativi

Applicazioni meccaniche	Applicazioni termiche	Ceramici resistenti ad usura	Applicazioni elettriche	Applicazioni chimiche
1. Elevata resistenza	1. Conducibilità termica	1. Durezza	1. Conducibilità elettrica	1. Resistenza agli attacchi chimici
2. Bassa densità	2. Elevata resistenza al calore	2. Basso coefficiente di frizione		
3. Durezza	3. Resistenza agli shock termici	3. Resistenza agli shock termici		
	4. Resistenza agli attacchi chimici			

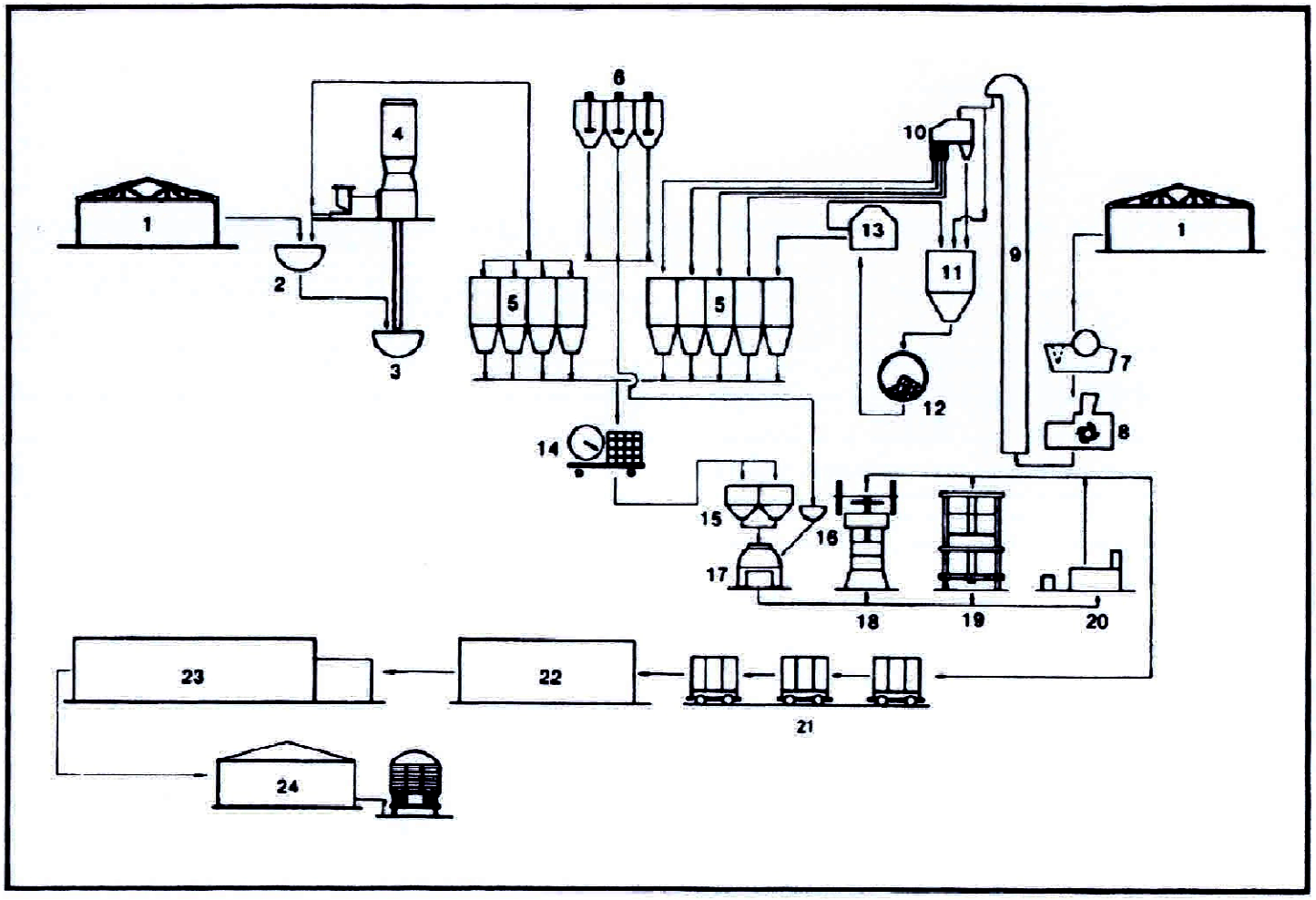
Pagliara
prodotti chimici spa

Applicazioni attuali e future di compatti di carburo di silicio.

	Applicazioni		Ambiente operativo
	Presente	***Futuro***	**Ambiente operativo**
Componenti resistenti ad usura e corrosione	1. Guarnizioni meccaniche 2. Pompe e cuscinetti 3. Ugelli 4. Cilindri 5. Valvole		Corrosione da acidi, alcali e slurry
	6. Cuscinetti 7. Strumenti di macinazione		Usura ed elevati carichi
	8. Componenti per l'industria cartaria		Corrosione da alcali e impasti cartacei
Componenti resistenti al calore	1. Scambiatori di calore 2. Palette 3. Elementi riscaldanti		Ossidazione ad alta temperatura
Componenti di motori		1. Turbine a gas 2. Turbocaricatori	Alte temperature e elevati carichi
Altri	1. Componenti per rifinitura e manifattura di acciai 2. Componenti per rifinitura di metalli non ferrosi 3. Catalizzatori		Alta temperatura Corrosione Alta temperatura
		1. Generatori MHD (coibentanti)	Alta temperatura, corrosione
		2. Reattori di fusione (muri refrigeranti)	Alta temperatura e radiazioni

Pagliara
prodotti chimici spa

PRODUZIONE REFRATTARI FORMATI



Fabrikationsvorgang trocken geformter feuerfester Schamottesteine. • 1 Rohstofflager • 2 Tonbrecher • 3 Tonmühle • 4 Trockenturm/Sichter • 5 Siloanlage • 6 Auflösevorrichtung für flüssige Komponenten • 7 Grobbrecher • 8 Feinbrecher • 9 Brechwerk • 10 Sieb • 11Aufgabesilo • 12 Kugelmühle • 13 Windsichter • 14 Waage • 15 Aufgabesilo 16 Dosierung flüssiger Komponenten • 17 Mischer • 18 Spindelpressen • 19 hydraulische Pressen • 20 Handformer/Stampfer • 21 Brennwagen • 22 Tunneltrockner • 23 Tunnelofen • 24 Steinlager/Verladung.

Manufacture of dry pressed refractory fireclay bricks:
1 raw material storage • 2 clay crusher • 3 clay mill • 4 drying tower/classifier • 5 storage silos • 6 mixing of liquid components • 7 coarse crusher • 8 fine crusher • 9 bucket elevator • 10 screen • 11 feed hopper • 12 ball mill • 13 air classifier • 14 weighing scales • 15 feed hopper • 16 dosing of liquid components • 17 mixer • 18 friction press • 19 l presses • 20 hand shaping/rammer • 21 kiln ca dryer • 23 tunnel kiln • 24 brick storage/loading

Pagliara
prodotti chimici spa

TEMPERATURA DI COTTURA

Refrattari formati:

Silico-alluminosi	**1250-1450°C**
Silicei	**1420-1480°C**
Alluminosi	**1500-1800°C**
Magnesiaci	**1500-1700°C**
Cromitici	**1450-1500°C**
Al Carburo di silicio e grafitici	**1400-1550°C**
Cordieritici	**1250-1550°C**

Durata cottura (ciclo completo): da 3 giorni (forni a tunnel) a 3 settimane (forni intermittenti).

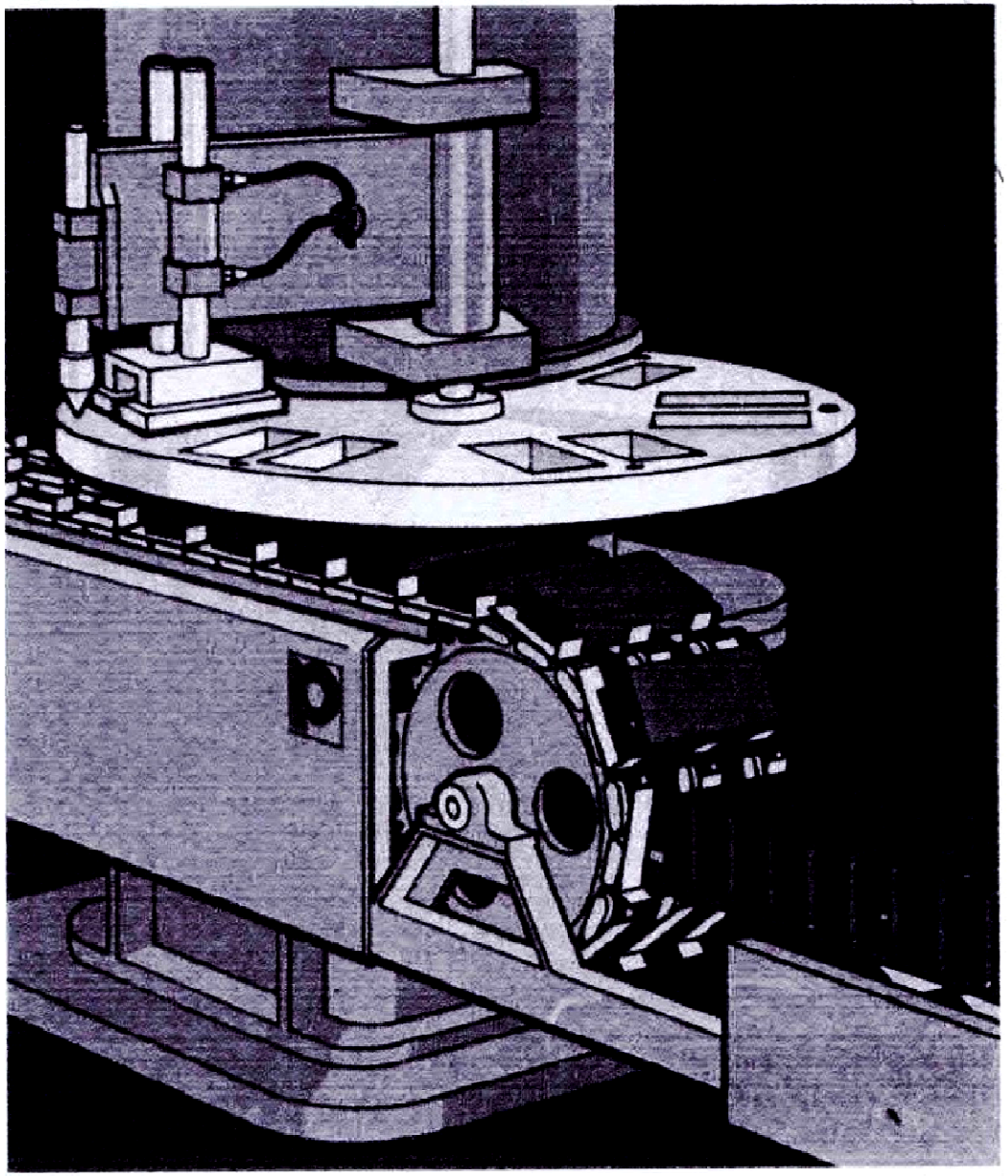
Anche per la cottura dei refrattari si sono ora sviluppati forni a cottura più veloce.

Pagliara
prodotti chimici spa

METODI DI FORMATURA

Manufacturing process	Bonding clay %	Moisture %	Linear shrink-age	Dimen-sional accuracy	Shaping
plastic shaping	35-50	12-16	6-8	fair	extrusion, pressing or hand shaping
semi-dry shaping	20-30	4-6	0-3	good	high pressure press
dry shaping	5-15	3-5	0-1	very good	high pressure press, vibrat-ing, ramming
slip cast	20-50	10-20	0-3	fair to good	plaster moulds

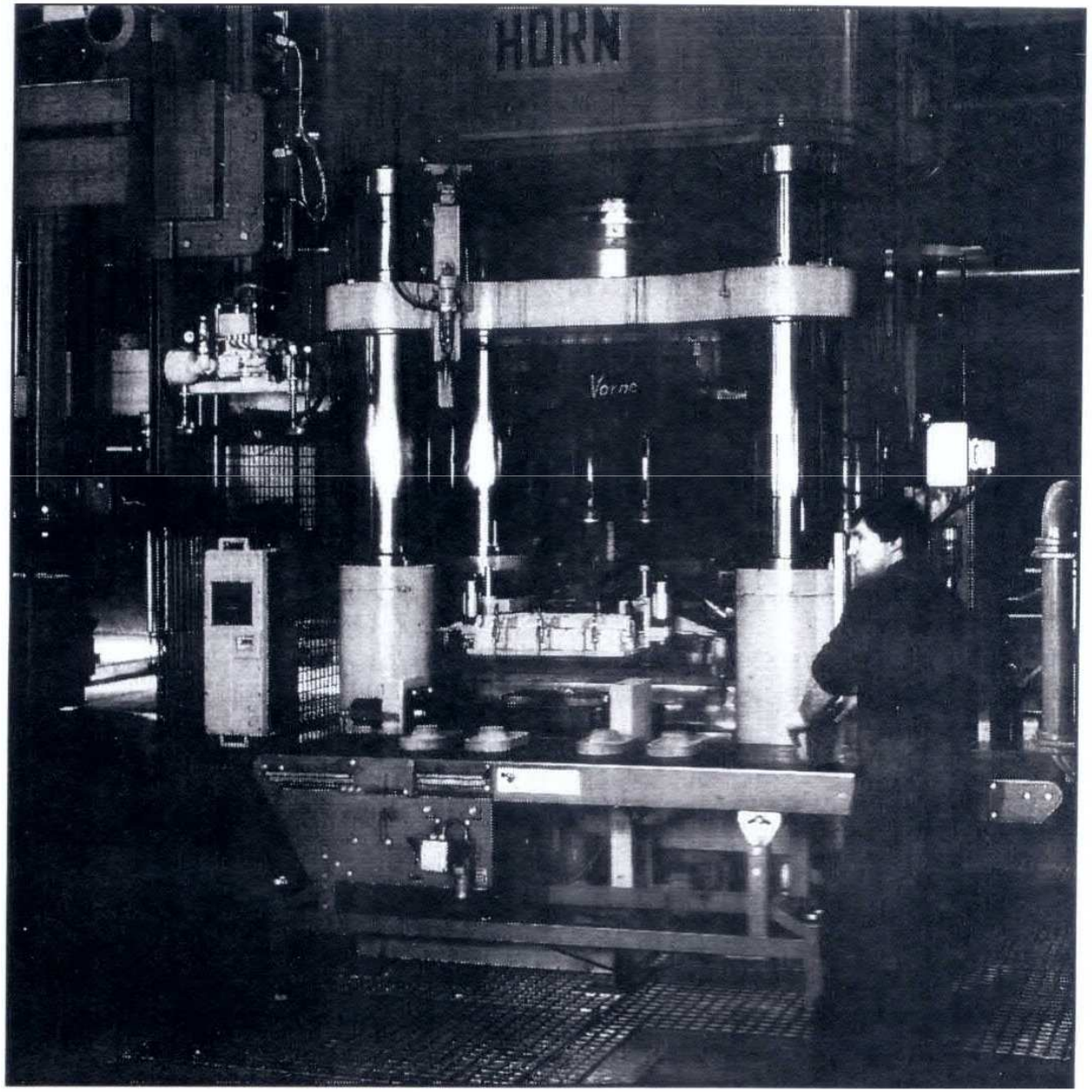
Pagliara
prodotti chimici spa



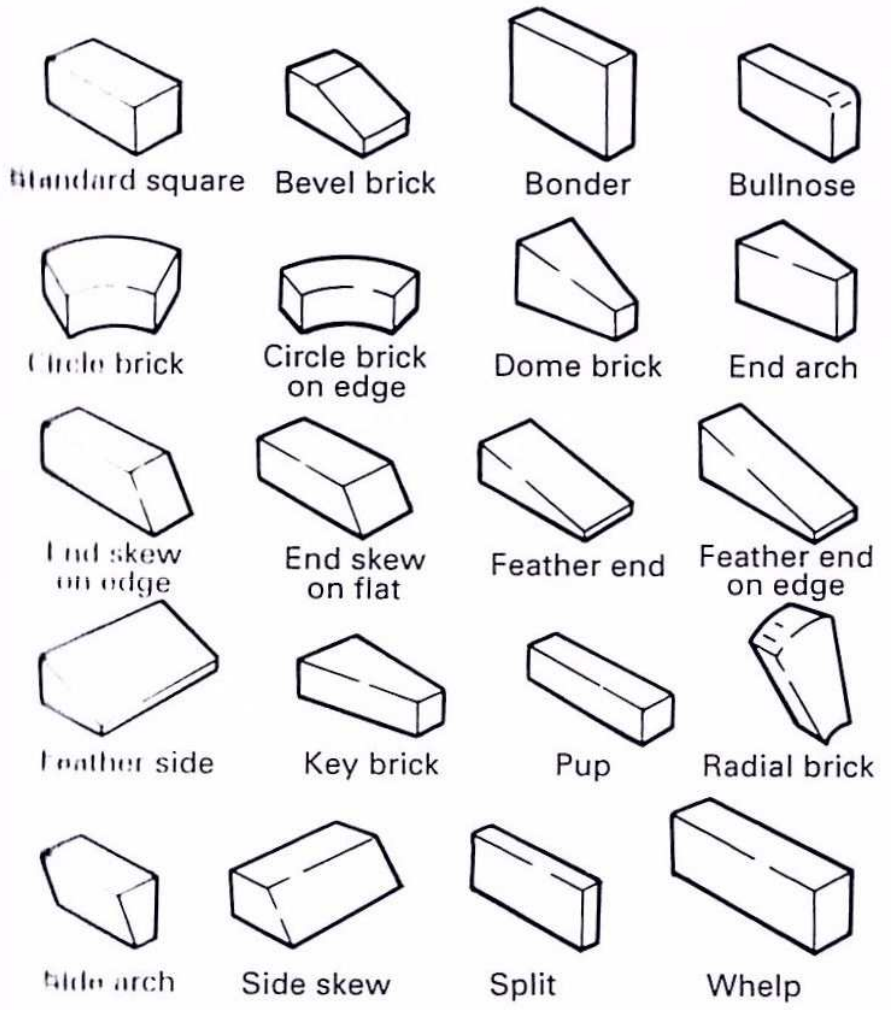
Macchina per la stampatura in pasta molle di mattoni che imitano quelli fatti a mano.

Pagliara
prodotti chimici spa

PRESSA IDRAULICA A FORMA DOPPIA

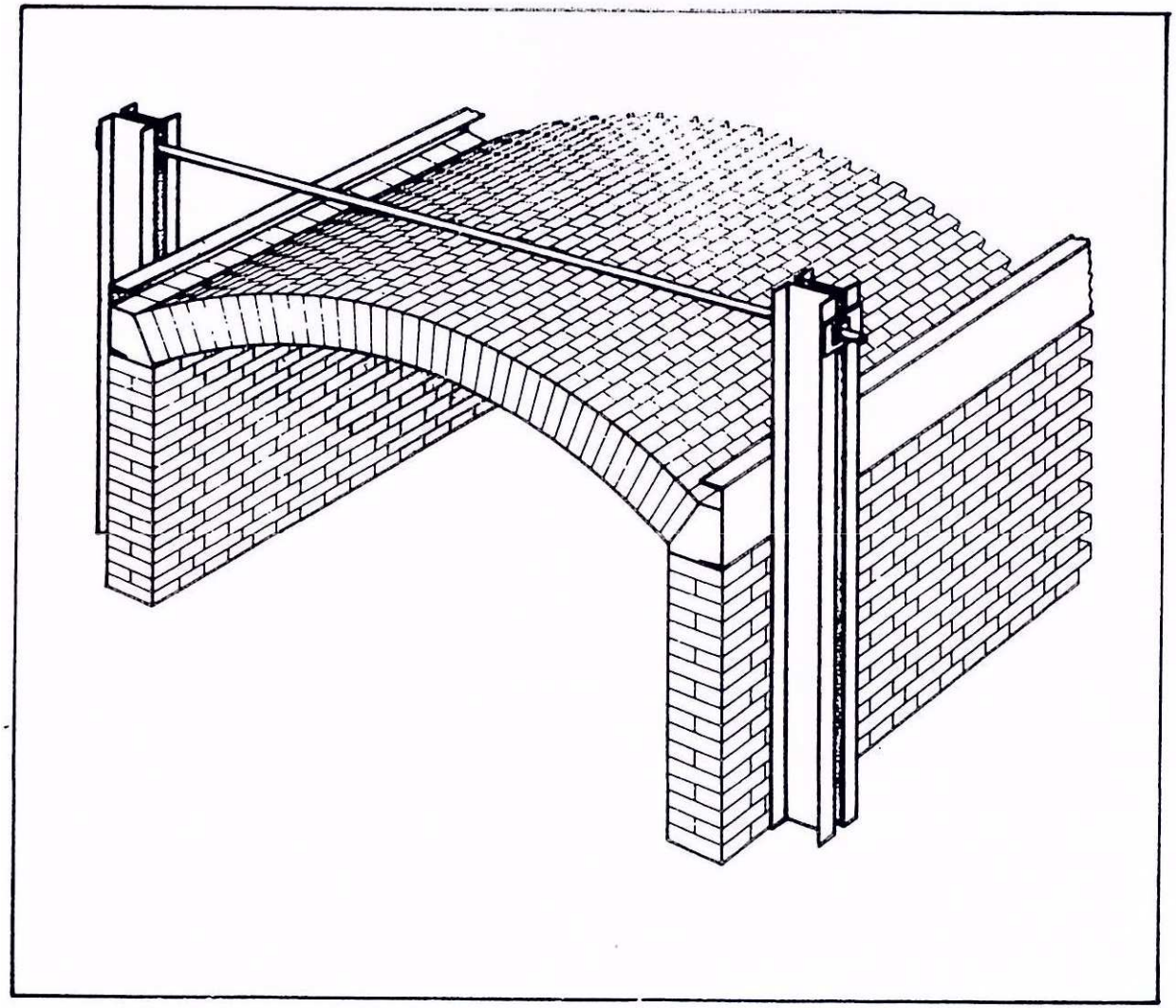


Pagliara
prodotti chimici spa



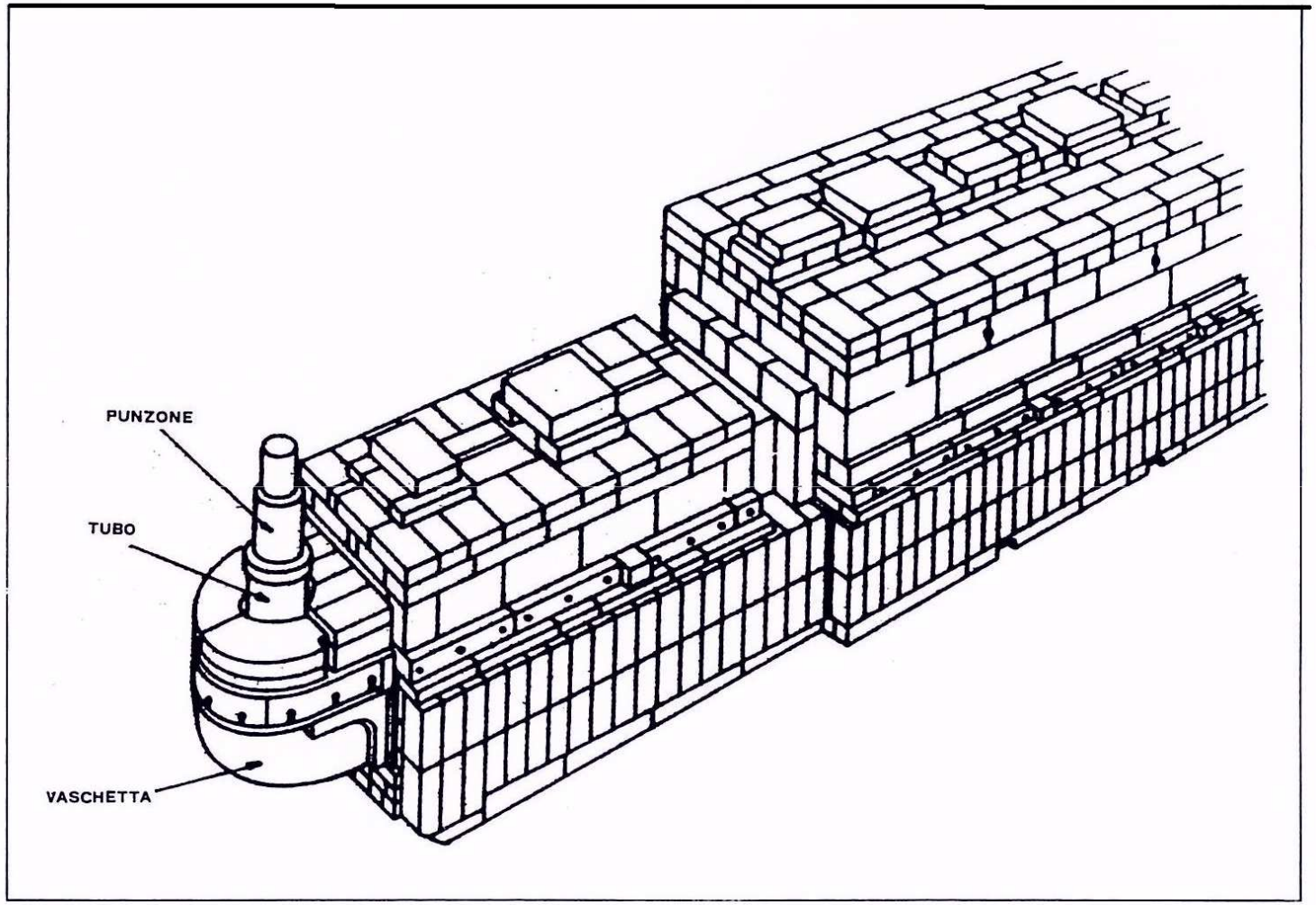
Brick types

Pagliara
prodotti chimici spa



Tipo di volta "legata"

Pagliara
prodotti chimici spa



Schema di feeder

Pagliara
prodotti chimici spa

MATTONI E ALTRI FORMATI REFRATTARI

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI ISOLANTI

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI ISOLANTI FORMATI E NON FORMATI

Si usano in unione con quelli densi per isolare termicamente l'impianto.
Quando i carichi lo consentono si possono anche usare da soli.
La porosità deve essere > 45% Vol. e si produce introducendo nella mescola originale una sostanza combustibile di granulometria idonea. Questa bruciando lascia i pori. Come sostanza si usa segatura di legno, pula di riso, carbone, naftalina, polistirene espanso etc, o anche una parziale aggiunta di allumina idrata che si decompone dando vapore H_2O che produce il poro.
Nei non formati si preferisce l'aggiunta di argilla espansa tipo PERLITE e in alternativa (o in più) forti schiumogeni che durante la miscelazione con acqua prima dell'applicazione formano una consistente schiuma densa.

Pagliara
prodotti chimici spa

Raggruppamento generale dei materiali isolanti.

MATERIALI ISOLANTI TERMICI

	ASPETTO MORFOLOGICO	TIPOLOGIA	
● **REFRATTARI ISOLANTI**	• **FORMATI**	- rettangoli - rastremati vari - pezzi speciali - piastre	
	• **INFORMI**	- calcestruzzi - cementi - granulati - intonaci	
	• **FIBROSI** (a base di fibre ceramiche)	- sfusi	
		- formati	- materassini - feltri - formati rigidi - manufatti vari
		- non formati	- calcestruzzi - cementi - intonaci - mastici

Pagliara
prodotti chimici spa

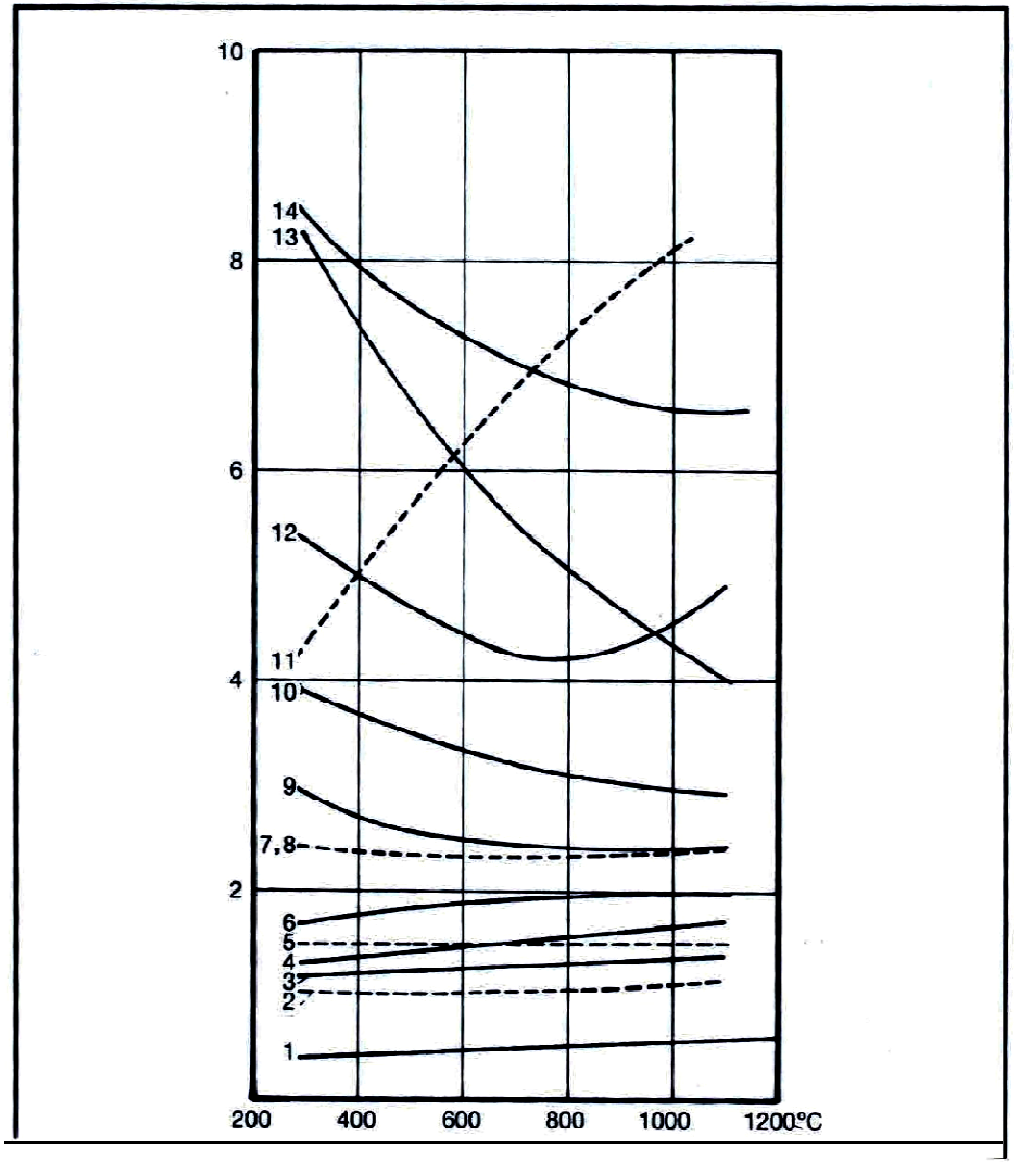
Confronto fra le classificazioni ISO 2245-90 e ASTM C155-88 dei prodotti refrattari isolanti formati. (°)

GRUPPO		Temperatura alla quale deve essere effettuata la misura della variazione lineare permanente (VL), °C		Peso volumetrico (PV) Valori max, g/cm³	
ISO	ASTM	ISO	ASTM	ISO CLASSE «L»	ASTM
75	—	750	—	0,40	—
85	16	850	845	0,55	0,54
95	—	950	—	0,65	—
105	20	1050	1065	0,65	0,64
110	—	1100	—	0,70	—
125	23	1250	1230	0,75	0,77
130	—	1300	—	0,80	—
135	—	1350	—	0,85	—
140	26	1400	1400	0,90	0,86
150	28	1500	1510	0,95	0,96
160	30	1600	1620	1,15	1,09
170	32	1700	1730	1,35	1,52
180	33	1800	1790	1,60	1,52

(°) La riproduzione dei valori inerenti alla classificazione ISO 2245-90 è stata autorizzata dall'UNI, Ente Nazionale di Unificazione, Via Battistotti Sassi 11 20133 Milano.
La garanzia di esattezza dei valori riportati è data esclusivamente dalla norma originale ISO, reperibile presso l'UNI.

- Un refrattario isolante per *poter appartenere ad un gruppo tecnologico* ISO Classe L od ASTM deve avere PV inferiore al valore indicato in tabella e VL ≤ 2% alla temperatura indicata pure in tabella.
- I refrattari isolanti ISO non appartenenti alla «Classe L» perché hanno PV alto, devono avere sempre VL ≤ 2% alla temperatura del gruppo di appartenenza: essi non sono però classificabili come prodotti ASTM.

Pagliara
prodotti chimici spa



Wärmeleitfähigkeit gebrannter feuerfester Steine.

Thermal Conductivity of Fired Refractory Bricks.

1. Leichtsteine (R 1,2) / insulating refractory bricks (R 1,2)
2. Zirkonoxid / zirconia
3. Hartschamotte / dry-pressed fireclay
4. Quarzgut / fused silica
5. Forsterit / forsterite
6. Chromit / chromite
7. Korund 90 / corundum 90%
8. Magnesiachrom / magnesia-chrome
9. Zirkonsilikat / zircon silicate
10. Korund 99 / corundum 99%
11. Kohlenstoff / carbon
12. Siliciumcarbid 40 / silicon carbide 40%
13. Magnesia / magnesia
14. Siliciumcarbid 60 / silicon carbide 60%

Pagliara
prodotti chimici spa

Dati sperimentali di conduttività termica di diversi gas.
Valori in kcal/mh°C (°).

t	H_2	CO_2	CO	O_2	Aria	N_2	CH_4	C_2H_4	NH_3	H_2O
°C										
0	0,145	0,012	0,019	0,020	0,020	0,020	0,026	0,015	0,018	
100	0,178	0,019	0,025	0,027	0,026	0,026	0,039	0,027	0,028	0,021
200	0,210	0,027	0,031	0,033	0,031	0,031	0,054	0,040	0,040	0,028
300	0,241	0,033	0,036	0,039	0,037	0,036	0,069	0,054	0,052	0,037
400	0,272	0,039	0,041	0,045	0,042	0,040	0,085	0,069	0,066	0,045
500	0,301	0,045	0,046	0,050	0,047	0,045	0,101	0,086	0,080	0,056
600	0,331	0,050	0,050	0,055	0,051	0,048	0,119	0,108		0,064
700	0,362	0,055	0,054	0,060	0,055	0,052	0,140			0,074
800	0,389	0,060	0,058	0,065	0,060	0,055				0,082
900	0,419	0,064	0,062	0,069	0,063	0,059				0,092
1000	0,446	0,069		0,073	0,067	0,061				0,102
1100	0,473	0,073		0,078	0,071	0,064				
1200	0,498									

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI ISOLANTI

PER USO CIVILE – Temperatura massima di esercizio 900-1100°C per es. mattoni di vermiculite, kieselgur, perlite etc.

PER USO TECNICO – Temperatura di esercizio > 1100°C come da tabella allegata sotto:

Feuerleichtsteine aus Insulating refractory bricks out of							
		Schamotte fireclay		Sillimanit sillimanite		SiO_2-reichen Rohstoffen high SiO_2 raw materials	
Klassifikationstemperatur °C Classification temperatur		1300	1350	1400	1550	1550	1550
Rohdichte g/cm³ Bulk density		0,8—0,9	1,0—1,1	1,2—1,3	1,3—1,4	0,95—1,05	1,15—1,25
KDF N/mm² Cold crushing strength		3	4	6	7	2,5	3,5
DFB (0,05 N/mm²) Refractoriness under load	°C ta °C te	1300 1430	1350 1520	1400 1550	1550 >1700	1550 1570	1550 1570
Wärmeleitzahl W/K•m bei Mitteltemp. / Coefficient °C of thermal conductivity W/K•m at mean temperature °C	600 800 1000 1200	0,38 0,41 0,44 0,48	0,45 0,49 0,53 0,58	0,50 0,56 0,60 0,67	0,62 0,65 0,70 0,74	0,50 0,60 0,75 0,90	0,55 0,65 0,65 0,95

KDF = Kalt Drukfestigkeit

DFB = Druck Feuer Bestendigkeit

Ta = Temperatura di inizio rammollimento (deformazione 0,6%) del provino da 5 cm

Te = Temperatura di fine rammollimento (deformazione 20%) del provino da 5 cm

Pagliara
prodotti chimici spa

TRASMISSIONE DEL CALORE

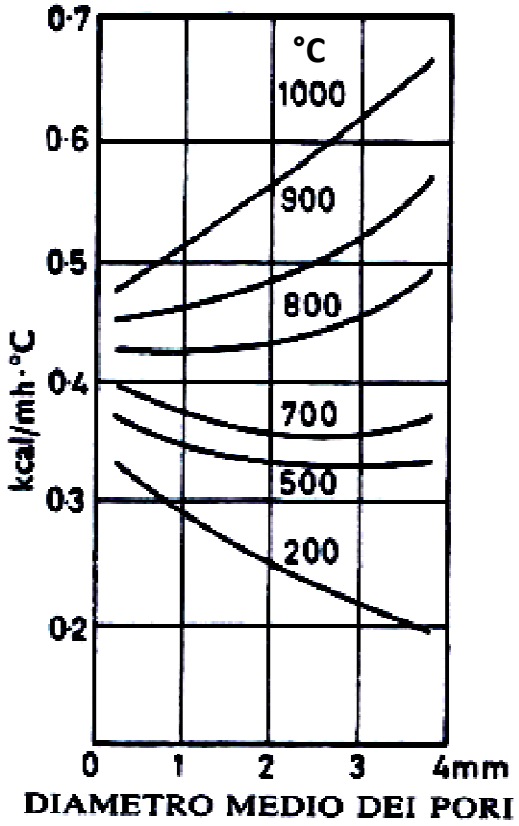
IRRAGGIAMENTO → **Nel vuoto e nei gas**

CONVENZIONE → **Nei fluidi liquidi e gassosi**

CONDUZIONE → **Nei solidi**

Pagliara
prodotti chimici spa

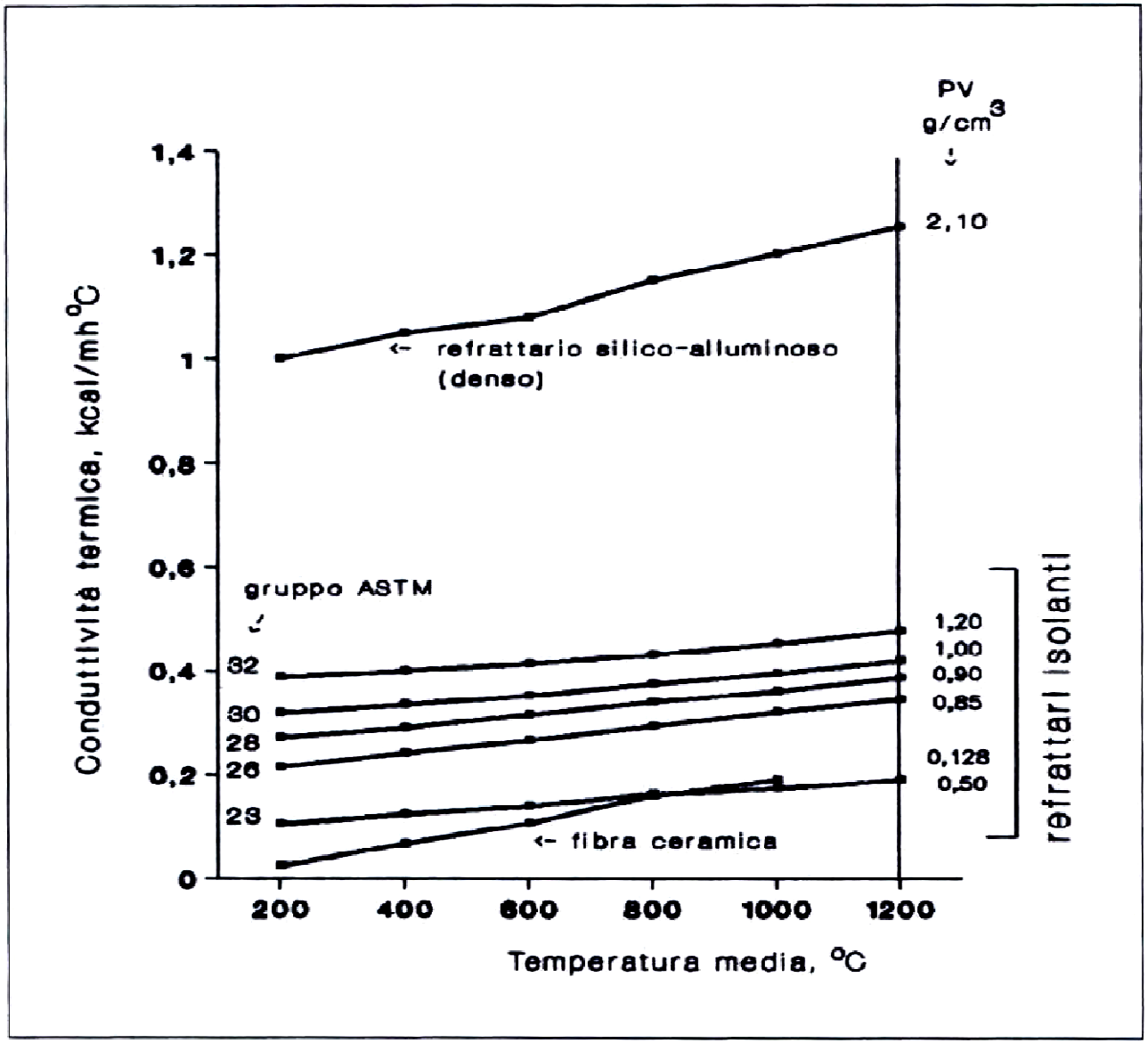
La figura seguente mostra la variazione della CT riscontrata da J.F. Clements e Coll. nei refrattari isolanti aventi PV = 0,40 g/cm³ e pori con differenti diametri (p.c.bibl.).



Variazione della conduttività termica nei refrattari isolanti in funzione del diametro dei pori.

(da J.F. Clements, J. Vyse e G.R. Rigby - 1946-47. Riferimento: H. Salmang - 1961).

Pagliara
prodotti chimici spa

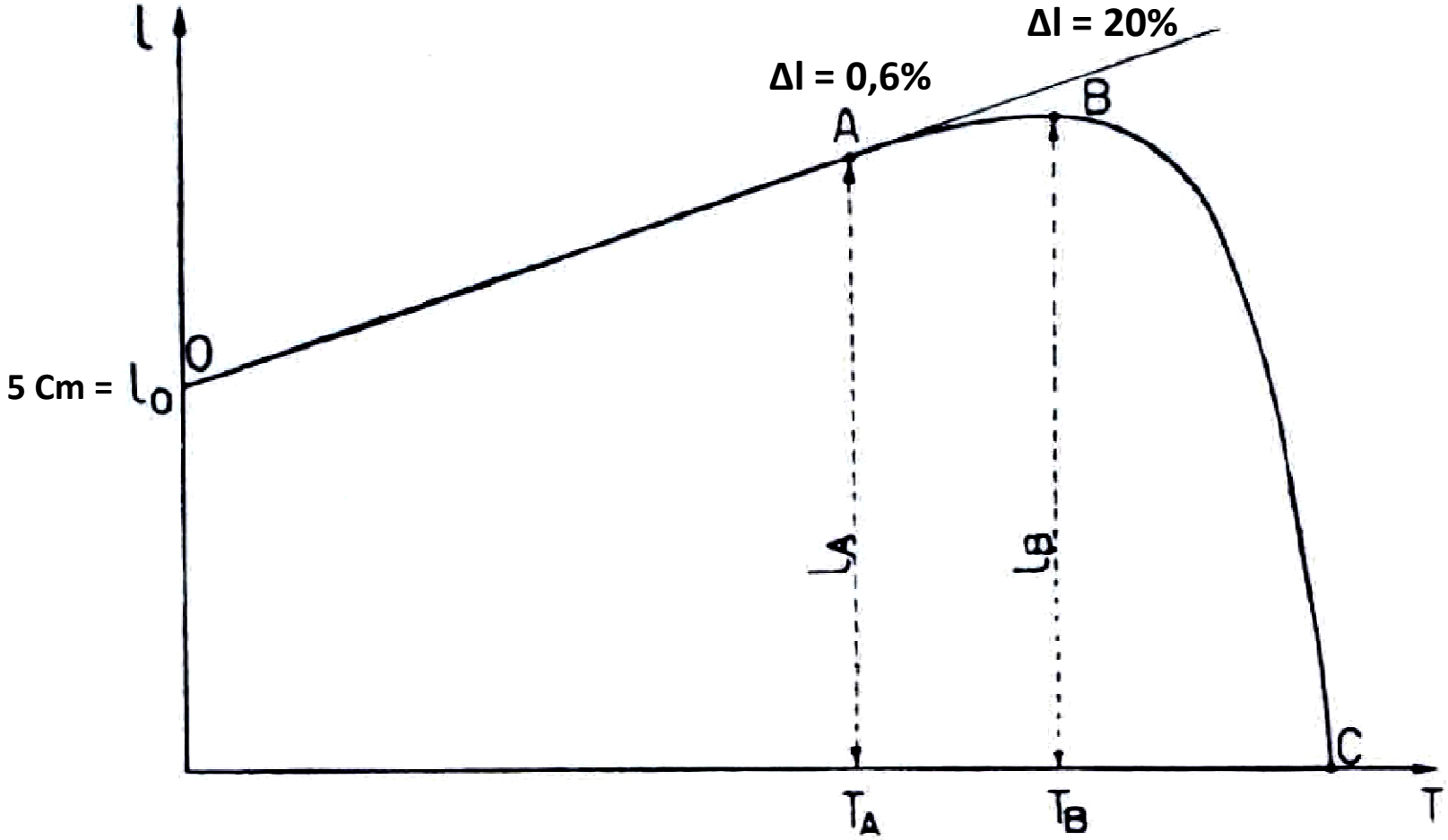


Conduttività termica di alcuni refrattari isolanti in confronto con un refrattario silico-alluminoso denso e con la fibra ceramica 128. Sono indicati i valori di PV dei vari materiali.

PV = Peso/Volume

Pagliara
prodotti chimici spa

10.7 Rammollimento sotto carico (0,2 N/mm² = 2 Kg/cm²)



Rammollimento sotto carico (termopressione) di un Provino cilindrico di 50 mm di altezza e 50 mm di diametro

Pagliara
prodotti chimici spa

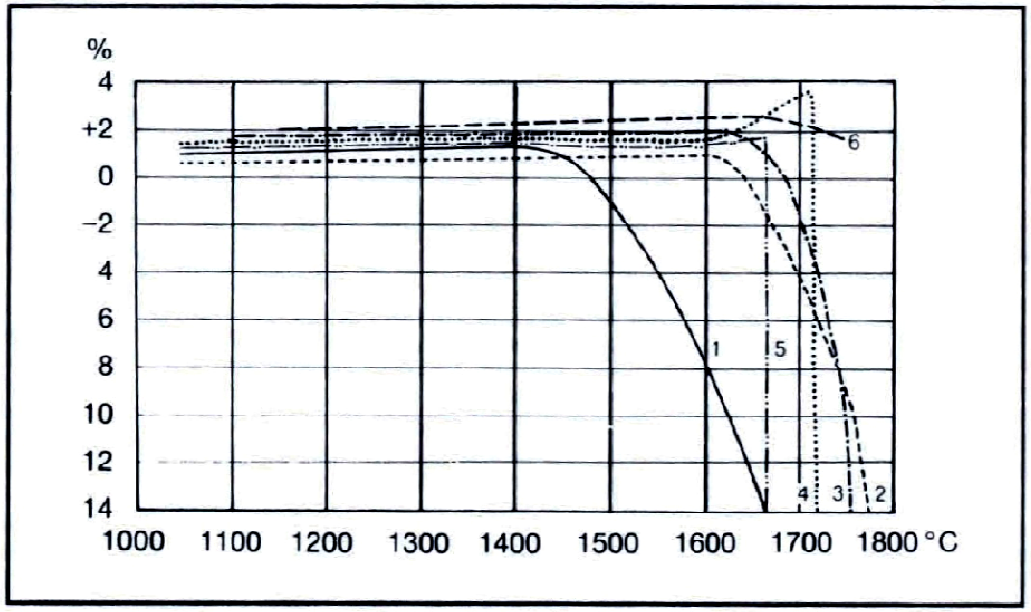


Bild 47: Druckfeuerbeständigkeits-Kurven von feuerfesten Steinen:
1. Schamotte
2. Sillimanit
3. Chrommagnesia
4. Silika (-Gewölbe)
5. Silika (-Koksofen)
6. Magnesiachrom

Picture 47: Refractoriness under load curves of refractory bricks:
1. fireclay
2. sillimanite
3. chrome-magnesia
4. silica (crown)
5. silica (coke oven)
6. magnesia-chrome

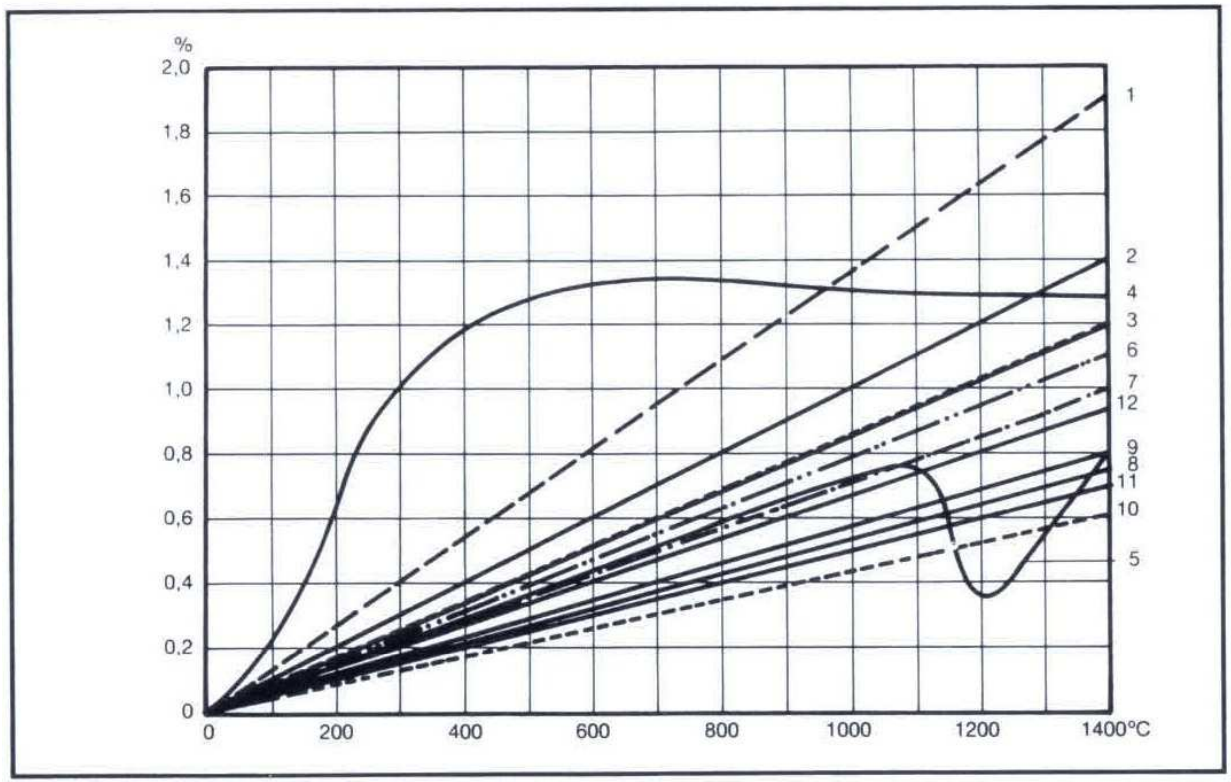
Pagliara
prodotti chimici spa

The following table gives the t_a-points of the most commonly used fired refractory bricks:

Brick type	t_a-point
Fireclay brick	1,300 - 1,550 °C
Corundum brick	
approx. 65 % Al_2O_3	above 1,600 °C
approx. 85 % Al_2O_3	above 1,700 °C
approx. 99 % Al_2O_3	above 1,750 °C
Mullite brick, approx. 72 % Al_2O_3	above 1,750 °C
Sillimanite brick, approx. 65 % Al_2O_3	above 1,700 °C
Silica brick for coke oven	above 1,660 °C
Magnesia brick, low-iron, C_2S-bonded	above 1,750 °C
Sintered dolomite brick	above 1,700 °C
Chromite brick	above 1,600 °C
Chrome-magnesia brick	above 1,550 °C
High-fired chrome-magnesia brick	above 1,700 °C
Silicon carbide brick, 85 - 90 % SiC	above 1,650 °C
Zircon silicate brick	above 1,600 °C
Zircon cristobalite brick	above 1,600 °C
Fused silica brick	
not devitrified	below 1,400 °C
devitrified to cristobalite	above 1,700 °C
Fused mullite brick	above 1,750 °C
Carbon brick	no softening

FIRECLAY = SCHAMOTTE
BRICK = MATTONE

Pagliara
prodotti chimici spa



Wärmedehnung von feuerfesten Steinen:
1. Magnesia • 2. Chrommagnesia • 3. Chromit • 4. Silika • 5. Zirkonoxid • 6. Korund 99% • 7. Korund 90% • 8. Schamotte • 9. Sillimanit • 10. Zirkon • 11 Siliciumcarbid.

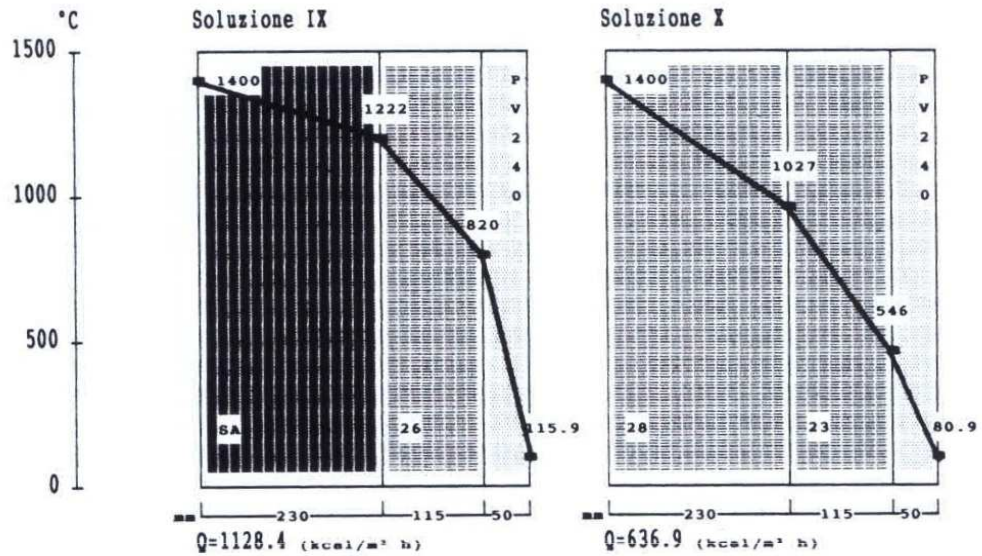
Thermal expansion of refractory bricks:
1. Magnesia • 2. Chrome-Magnesia • 3. Chromite • 4. Silica • 5. Zirconia • 6. Corundum 99% • 7. Corundum 90% • 8. Fireclay • 9. Sillimanite • 10. Zircon • 11. Silicon Carbide.

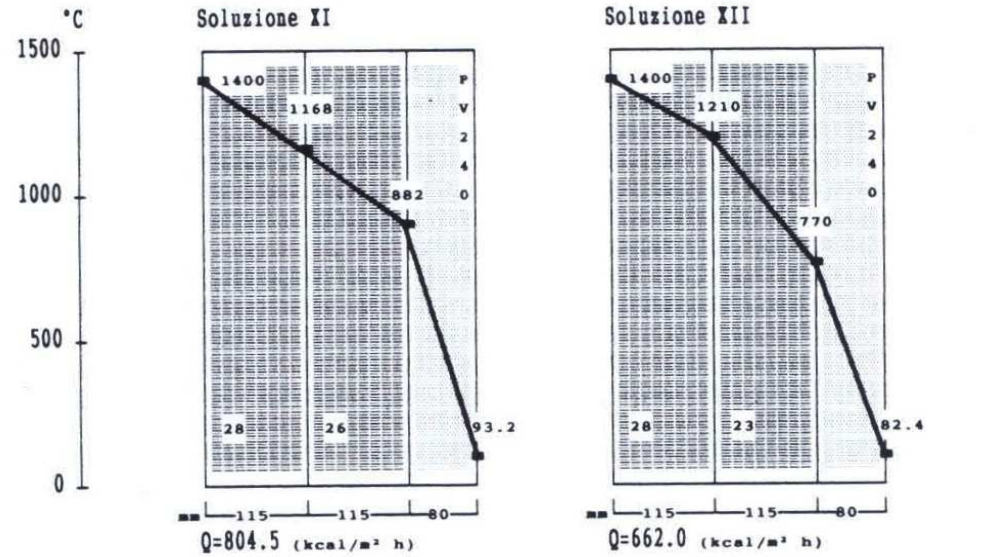
Pagliara
prodotti chimici spa

Refrattario DENSO | Refrattario ISOLANTE | LASTRA Isolante | ARIA CALMA | 20 °C

Dr. G.GRUNGO

FACCIA CALDA = 1400 °C





Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI NON FORMATI

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI NON FORMATI

Hanno composizione corrispondente ai refrattari formati. E il loro indurimento ceramico avviene per azione del calore quando vanno in esercizio. Nel tempo tra l'applicazione e l'accensione dell'impianto hanno quindi bisogno di un legante aggiuntivo che ne permetta la verticalizzazione o per lo meno un minimo consolidamento parziale. Tale legante può mancare solo nelle pigiate orizzontali.

Quando il legante supplementare è idraulico il preparato confezionato non può contenere acqua. Difficoltà con l'acqua si possono avere anche con i silicati. Invece con i leganti chimici ed aerei (calce) l'acqua può essere aggiunta già durante la preparazione fino alla consistenza plastica di applicazione. Per i prodotti secchi in polvere la necessaria acqua viene aggiunta in applicazione come specificato nella seguente tabella.

Pagliara
prodotti chimici spa

TIPO	ACQUA % AGGIUNTA	CONSOLIDAMENTO	L'INDURIMENTO PARTE
			ALLA TEMP. DI °C
PIGIATE SECCHE	0 - 3	CERAMICO	ca. 1000
	3 - 6	CHIMICO + CERAMICO	110 e 1000
MASSE PLASTICHE	5 - 8	CHIMICO + CERAMICO	110 e 1000
	6 - 10		110 e 1000
CEMENTO REFRATTARIO	6- 12	IDRAULICO + CERAMICO	T.a. + 1000
	10 - 50	IDRAULICO + CERAMICO	T.a. + 1000
SPRITZ BETON E MASSE	5 - 50	CHIMICO, IDRAULICO,	DIPENDE DAL TIPO DI LEGANTE
STROLLATE		CERAMICO	

Per es.:
Legante organico = Catrame, pece, colofonia (sale sodico).
Legante inorganico = Acido fosforico, Alluminio Fosfato, silicati alcalini, Silice colloidale.
Legante Idraulico = Cemento alluminoso fino a 1500°C, cemento d'alto forno fino a 1200°C, cemento alluminoso fuso.

Pagliara
prodotti chimici spa

Classificazione dei materiali refrattari non formati (secondo le norme ISO)

Classe	Tenore limite dell'ossido principale e denominazione
I	Materiali con tenore di Al_2O_3 > 45%
II	Materiali con tenori: 10% < Al_2O_3 < 45%
III	Materiali con tenori: SiO_2 > 85%; Al_2O_3 < 10%
IV	Materiali basici (magnesite, cromite, spinello, dolomite, altri ossidi alcalino terrosi) e loro miscele.
V	Materiali speciali (carbone, carburo, nitruri, zirconi, ecc.) e loro miscele
VI	Materiali misti: miscele di materie prime che entrano nelle composizioni dei materiali delle classi da I a V, pur essendo le materie prime fondamentali quelle relative ai materiali delle classi da I a IV
VII	Materiali speciali misti: miscele di materie prime che entrano nelle composizioni dei materiali delle classi da I a V, pur essendo le materie prime fondamentali quelle relative ai materiali della classe V.

Pagliara
prodotti chimici spa

MALTE REFRATTARIE

Per assemblare i refrattari formati si utilizzano malte idrauliche refrattarie che dopo il consolidamento iniziale, sinterizzano alle elevate temperature di esercizio dell'impianto in questione aderendo alla superficie dei singoli pezzi. I leganti maggiormente utilizzati sono: il cemento d'alto forno (fino a 1200°C) e quello alluminoso (fino a 1800°C) rinforzati da inerti scelti in funzione delle condizioni di lavoro e per es.: quarzo, allumina calcinata, corindone, fibre refrattarie tagliate.

Pagliara
prodotti chimici spa

CEMENTO ALLUMINOSO

Si ottiene per fusione (a 1600°C) di Bauxite + Calcite e successiva macinazione spinta del prodotto finale costituito principalmente da alluminati di calcio che danno una rapida presa con la seguente reazione:

$$CaO \bullet Al_2O_3 \xrightarrow{H_2O} CaO \bullet Al_2O_3 \bullet 10\ H_2O$$

L'indurimento è rafforzato dalla presenza di silicati e silico-alluminati di calcio che però si idratano più lentamente. Il contenuto di Al_2O_3 deve essere non meno del 35%.
Il rapporto Bauxite/Cemento Portland dipende dalla temperatura di esercizio, come evidenziato dalle seguente tabella.

Composizione chimica e mineralogica dei cementi alluminosi

Qualità del legante	Composizione chimica			Costituzione mineralogica						
(Secondo la temperatura d'impiego)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 + FeO (%)	CA	CA_2	$C_{12}A_7$	A	C_2AS	C_2S	C_4AF
1350°C	40-42	38-39	12-13	X		X		X	X	X
1600°C	60-62	27	2-3	X	X		X	X		
1700°C	70-72	26-27	0,1-0,2	X	X		X			
1850°C	78-81	17-19	0,1-0,2	XX	X		X			

Pagliara
prodotti chimici spa

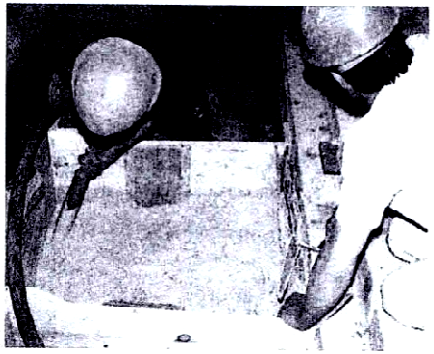
CEMENTO D'ALTO FORNO

Si intende il prodotto ottenuto per macinazione spinta di clinker di cemento portland e di loppa basica di altoforno a struttura vetrosa, cioè raffreddata rapidamente dallo stato fuso.
Per loppa d'alto forno si intendono le scorie costituite all'incirca da CaO (40%) SiO_2 (30%) Al_2O_3 (10%) MgO (10%) + MnO, Fe_2O_3 ecc. (10%) con un rapporto (CaO+MgO)/SiO_2 > 1. La loppa allo stato di polvere fine ha caratteristiche idrauliche a indurimento lento, accelerabile dall'aggiunta di calce o di cemento portland. Le proporzioni Cem. Portland/Loppa più utilizzate sono:

CEM/Loppa	**36 ÷ 65%**
CEM/Loppa	**66 ÷ 80%**
CEM/Loppa	**81 ÷ 95%**

Pagliara
prodotti chimici spa

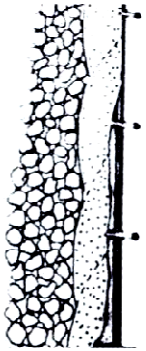
PIGIATA



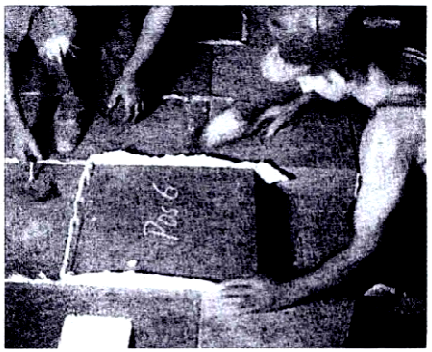
GETTATA

SPRUZZO

INTONACATURA



INIEZIONE



PREFABBRICAZIONE

Vari sistemi di messa in opera dei refrattari monolitici.

Pagliara
prodotti chimici spa

Tabella 8.1. - Varietà e caratteristiche dei principali refrattari monolitici

col. 1	col. 2	col. 3	col. 4	col. 5	Materiale	Caratteristiche
P	G/S	I/CH			GETTATA	calcestruzzo refrattario per installazione per gettata
P	R	I			RINZAFFO	sorta di calcestruzzo refrattario
PS	P/S	A/C/CH			PLASTICO	refrattario plastico per installazione mediante pestellatura
PS	P	C/CH			SEMI-PLASTICO	refrattario simile al plastico, ma più compatto ed a struttura granulare. Installazione mediante pigiatura.
PS	P	CH/C			TAPPARE	refrattario a «soffice» plasticità
P/PS	S	A/I/CH/C	—	—	SPRUZZO	calcestruzzo e/o pigiata speciale indicati per installazione a spruzzo (gunitatura)
F	I	I/CH	VEDI LA LEGENDA	VEDI LA LEGENDA	INIEZIONE	refrattario «fangoso» indicato per installazione mediante iniezione
P	V	I/CH			VIBRABILE	calcestruzzo refrattario a basso contenuto di cemento per installazione esclusivamente per vibrazione
PS	S	CH/C			PROIEZIONE	refrattario indicato per installazione con macchine a proiezione centrifuga
P-F	R/S	CH/C			INTONACO	refrattario indicato per intonacatura di protezione
P-F	R/S	A/C/CH			MALTA	refrattario a grana fine, indicato per posa in opera di mattoni refrattari

LEGENDA

col. 1 - Classificazione in base allo stato apparente visivo:
P = polvere PS = pastoso F = fangoso

col. 2 - Classificazione in base al metodo di installazione:
G = gettata P = pigiata V = vibrabile
S = spruzzo/gunite R = rinzaffo I = iniezione

col. 3 - Classificazione in base al tipo di presa:
I = idraulica A = aerea CH = chimica C = ceramica

col. 4 - Classificazione in base ai componenti chimici:
refrattari silicei; silico-alluminosi; alluminosi; cromitici; magnesiaci; cromo-magnesiaci; dolomitici; carboniosi; di carburo di silicio; zirconici.

col. 5 - Classificazione pratica in base alla densità:
I calcestruzzi refrattari con densità superiore a 1,7 g/cm³ vengono definiti «densi», mentre quelli con densità inferiore a tale valore vengono definiti «isolanti-refrattari leggeri». Tra questi ultimi (detti anche «LW» = LIGHT-WEIGHT) e quelli densi vi è un prodotto intermedio definito «refrattario-isolante medio» (o «MW» = MEDIUM-WEIGHT).

c - Designazione

I refrattari non formati preparati devono essere definiti con modalità di confronto ottimali sia tecnologiche che tecno-commerciali e devono comprendere le seguenti informazioni:

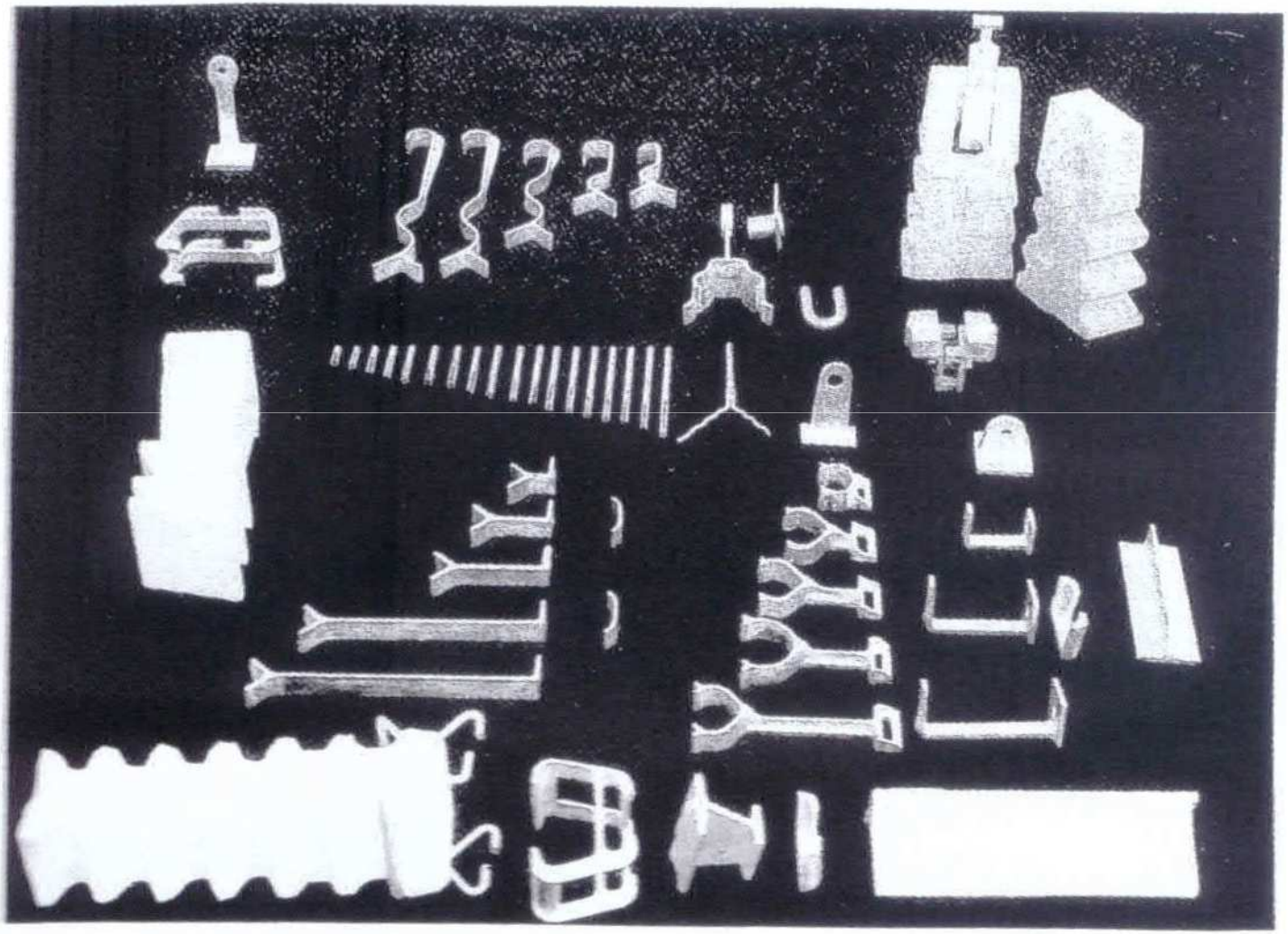
- tipo di prodotto e riferimento alla normativa di appartenenza;
- principali materiali che costituiscono l'aggregato e relativa granulometria;
- natura del legante;
- stato in cui viene fornito;
- modalità per la messa in opera;
- resa in volume.

Pagliara
prodotti chimici spa

REFRATTARI INFORMI

Pagliara
prodotti chimici spa

ANCORAGGI METALLICI



Pagliara
prodotti chimici spa

VANTAGGI E SVANTAGGI DEI REF. NON FORMATI

VANTAGGI

- Produzione più rapida
- Meno consumo di energia per la cottura
- Magazzino prodotti finiti più semplice e meno costosa
- Applicazione più rapida e più facile
- Prestazioni di isolamento migliori
- Resistenza a Shock termico migliore
- Struttura monolitica senza infiltrazioni di aria o fumi

SVANTAGGI

- Messa in opera essiccazione e cottura fuori controllo del produttore con possibilità di influenzare il risultato finale.
- Minore resistenza agli sbalzi termici ripetuti.

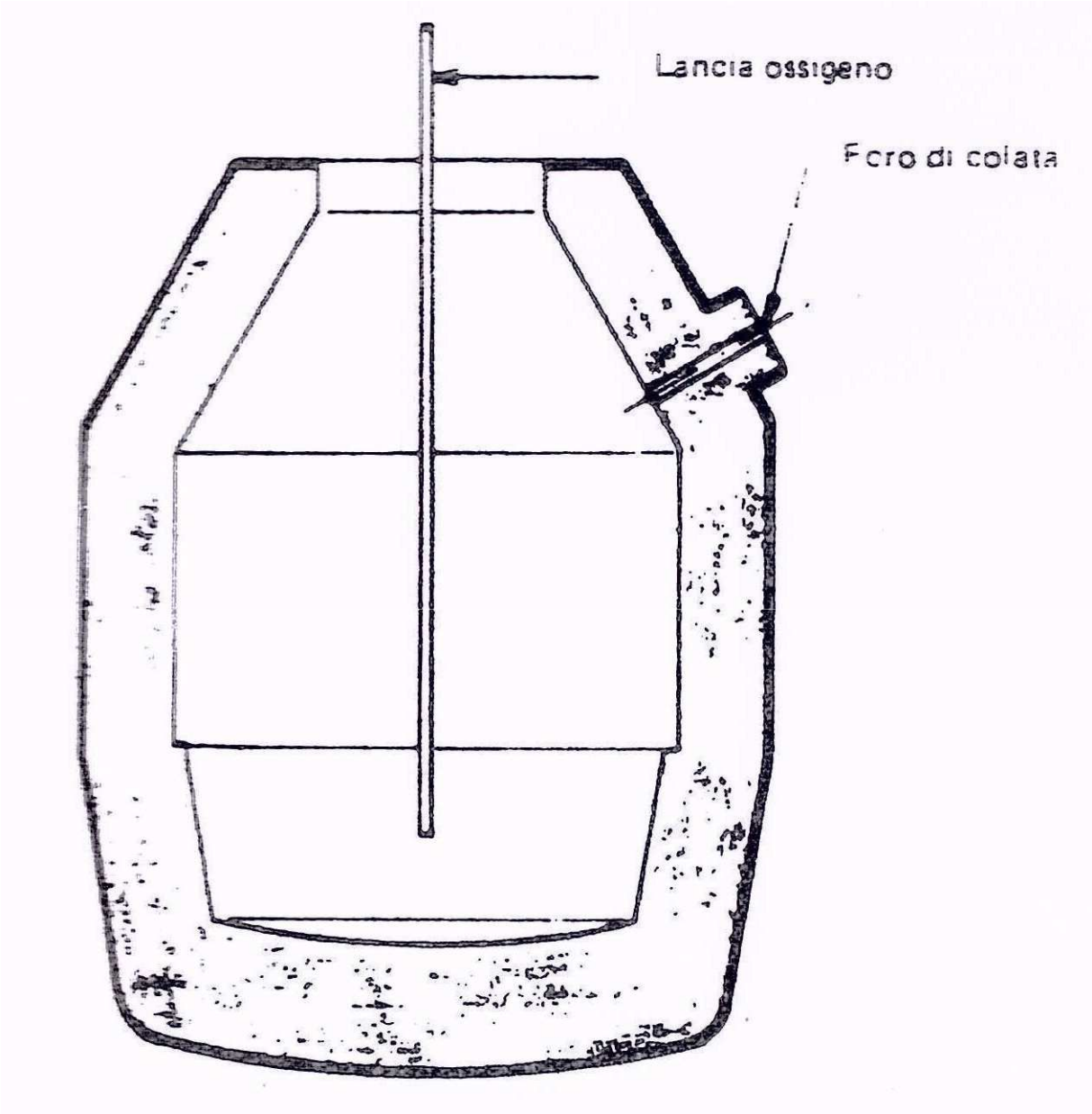
Pagliara
prodotti chimici spa

LE FIBRE REFRATTARIE SARANNO TRATTATE

A PARTE CON

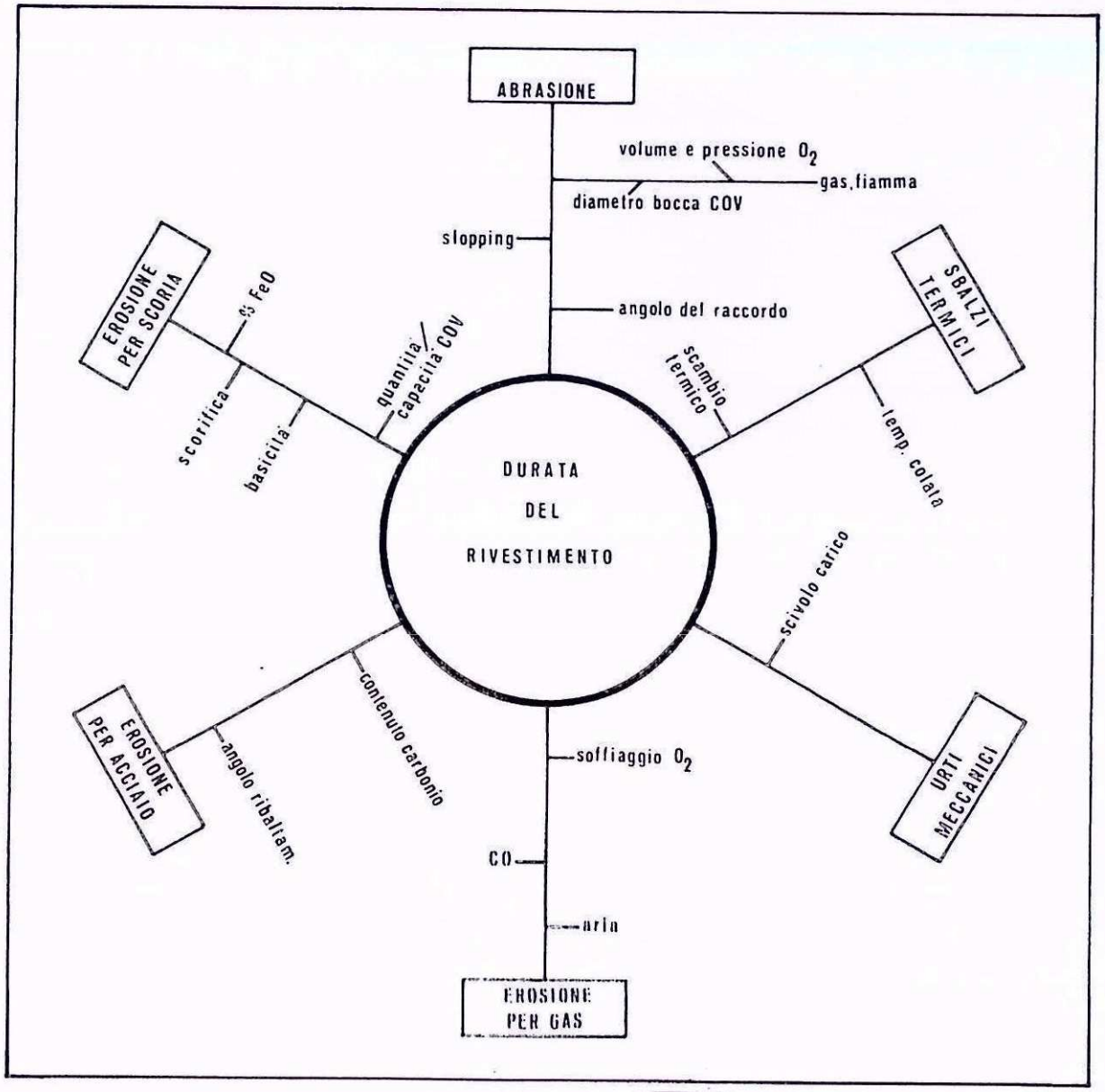
LE FIBRE DI VETRO

Pagliara
prodotti chimici spa



Convertitore LD

Pagliara
prodotti chimici spa



Fattori influenzanti la durata dei refrattari (a parità di qualità)

Pagliara
prodotti chimici spa

LE FIBRE REFRATTARIE SARANNO TRATTATE A PARTE CON

LE FIBRE DI VETRO

Pagliara
prodotti chimici spa

ULTRAREFRATTRI

UHTC

Ultra High Temperature Ceramic

Pagliara
prodotti chimici spa

ULTRA-REFRATTARI / UHTC

I metalli di transizione (Ti, Zr, Hf, Ta) formano nitruri boruri e carburi che, per il loro punto di fusione tra 3000°C e 4000°C vengono definiti ultra refrattari (UHTC).
Questi materiali sono contraddistinti da:

- **Punti di fusione elevatissimi.**
- **Alta durezza.**
- **Elevata conduttività termica ed elettrica .**
- **Buona resistenza all'ossidazione (i carburi resistono solo fino a 600°C).**
- **Resistenza meccanica ad alta temperatura.**
- **Comportamento superconduttivo a temperatura bassissima.**

Queste caratteristiche li rende unici per alcune applicazioni in condizioni estreme ed in particolari per veicoli aerospaziali destinati al rientro:

- **Ugelli di razzi.**
- **Piastrelle di protezione per il rientro di navicelle spaziali.**
- **Sistemi di propulsione forzata in aria.**
- **Coni di prua di razzi e velivoli spaziali.**

Pagliara
prodotti chimici spa

Applicazioni aerospazio: ceramici ultrarefrattari (UHTC)

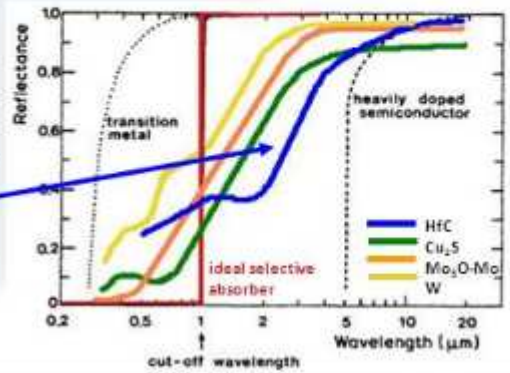
Materiali ultrarefrattari con temperatura di fusione (3000-4000°C): boruri e carburi di Zr, Hf, Ta

Applicazioni: Bordi alari, coni di prua, Componenti propulsione, assorbitori solari, protezioni termiche

Missione BION_M1 Sperimentazione biologica in orbita (lancio maggio 2011, Russia) su portacampioni realizzato all'ISTEC (Progetto ESA)

Assemblaggio di un razzo con 2 payload in materiale ceramico UHTC con fibre forniti da ISTEC a CIRA per il Progetto SCRAMSPACE finanziato da Australian Space Research Program

Proprietà ottiche di assorbitori solari prodotti presso ISTEC



accenditore

Caratteristiche fisiche

NITRURI	T_f °C	Densità g/cm³	Durezza Mohs
BN cubico	3000	2,3	> 9
AlN	2200	3,3	8
Si_3N_4	1900	3,2	> 9
TiN	2940	5,4	8

CARBURI	T_f °C	Densità g/cm³	Durezza Mohs
HfC	3900	12,7	9
TaC	3900	14,5	> 8
ZrC	3400	6,56	9
TiC	3250	4,92	9
SiC	2830	3,22	9
B_4C	2450	2,51	9
WC	2900	15,6	9

BORURI	T_f °C	Densità g/cm³	Durezza Mohs
HfB_2	3250	11,20	9
TaB_2	3100	12,60	9
ZrB_2	3060	6,10	9
TiB_2	2980	4,50	> 9

Pagliara
prodotti chimici spa

Eigenschaften einiger nichtoxidischer Substanzen

Substanz		Kristallsystem	Schmelz-temperatur C	Dichte (20 C) g/cm³	Lin. Ausdehnungs-koeffizient (25/1000 C)*10^4 grd^{-1}	E-Modul (20 C) *10^{-4} kp/cm³	Wärme-leitfähigkeit (20 C) cal/cm*s*grd	Elektr. Widerstand (20 C) Ω*cm
Kohlenstoff	Graphit	hexagonal	3800 1)	2,26	1,0...5,0	0,1	0,008...0,550	10^{-3}
	Diamant	kubisch	3800 1)	3,52	1,0...5,0	9,0	0,330	10^{-12}
	„glasig"	amorph	-	1,50	2,0	0,2	0,020	-
Carbide	Be_2C	kubisch	2150	2,26	7,4	3,5	0,050	10^{-3}
	B_4C	rhomboedrisch	2450	2,52	6,0	4,5	0,070	400
	SiC	hexagonal	2300 1)	3,21	5,0	4,8	0,140	>5
	TiC	kubisch	3140	4,93	7,4	3,2	0,070	$7*10^{-5}$
	ZrC	kubisch	3420	6,60	6,7	3,9	0,045	$6*10^{-5}$
	HfC	kubisch	3890	12,30	6,4	4,0	0,030	$4*10^{-5}$
	TaC	kubisch	3880	14,50	6,3	2,9	0,105	$3*10^{-5}$
	WC	hexagonal	2780	15,70	5,2	7,3	0,280	$2*10^{-5}$
Nitride	BN	hexagonal	3000 1)	2,25	3,8	0,9	0,060	10^{9}
	BN	kubisch	-	3,45	-	-	-	$>10^{10}$
	AlN	hexagonal	2300 1)	3,25	6,0	3,5	0,025	10^{5}
	Si_3N_4	hexagonal	1900 1)	3,20	2,8	2,2	0,028	10^{9}
	TiN	kubisch	2950	5,40	9,4	2,8	0,090	$3*10^{-5}$
	ZrN	kubisch	2980	7,30	6,5	-	0,045	$2*10^{-5}$
Boride	TiB_2	hexagonal	2900	4,50	7,4	3,7	0,065	10^{-5}
	ZrB_2	hexagonal	2990	6,10	6,8	3,5	0,055	10^{-5}
Silicide	Ti_5Si_3	hexagonal	2120	4,30	10,0	-	-	$5*10^{-5}$
	$MoSi_2$	tetragonal	2030	6,20	8,5	3,8	0,075	$2*10^{-5}$
Sulfide	BaS	kubisch	> 2200	4,30	12,0	-	-	10^{6}
	CeS	kubisch	2450	5,90	-	-	0,050	$6*10^{-5}$
	ThS	kubisch	> 2200	9,50	10,2	-	-	$2*10^{-5}$
Fluoride	CaF_2	kubisch	1360	3,18	25,0	1,5	0,020	$>10^{15}$

1) Sublimation oder Zersetzung

Pagliara
prodotti chimici spa

DENSIFICAZIONE DEGLI UHTC

La preparazione prevede la selezione dei tipi più idonei eventualmente usati con un rinforzo fibroso di SiC. I boruri o carburi selezionati e dosati vengono miscelati, macinati ed essiccati per passare poi alla formatura in pressa a caldo e sinterizzazione con forno assistito da pressione di gas inerte fino alla temperatura di 2150°C.

Pagliara
prodotti chimici spa

ASSORBITORI SOLARI

Molti composti UHTC hanno anche la capacità di assorbire in modo selettivo la radiazione solare anche ad alta temperatura.

Questo argomento è di grande interesse sempre in relazione ai viaggi interspaziali perché attualmente la massima temperatura di esercizio di un impianto solare è di circa 500°C a causa del rapido degrado dei componenti fotoelettrici. Per il funzionamento su veicoli spaziali si richiedono invece assorbitori solari funzionanti fino a 1000°C.

Pagliara
prodotti chimici spa

BIBLIOGRAFIA

G. TAVOLETTI – *Materiali Refrattari* – Scienza e Tecnica Ed. - 1987

R. SERSALE – *I Materiali Ceramici* – Ambrosiana Ed. - 1975

G. ALIPRANDI – *Ceramurgia e Tecnologia Ceramica – Vol. I e II* – Ecig Ed. - 1975

G. ALIPRANDI – *I Refrattari* – Faenza Ed. – *1987*

G.P. REGGIORI – *Ceramica Industriale* – Hoepli Ed. – 1958

SITOGRAFIA

A. Licciulli – Prof. Unile – *SINGOLE VOCI*

Wikipedia – *SINGOLE VOCI*

Pagliara
prodotti chimici spa