

# Minerali industriali 1

# Definizione Minerali industriali

Materiali solidi estratti dalla Terra per usi diversi da quelli legati alla produzione di energia o di metalli.

(New Mexico State University)

E' uso chiamare "minerali industriali" quelli che hanno applicazioni diverse dall'estrazione di metalli e dalla produzione di energia, convenzione strana (anche l'estrazione di metalli e la produzione di energia sono industrie) ed ambigua (ematite e rutilo non sono industriali se usati per trarne ferro o titanio, lo sono se usati per produrre pigmento rosso o bianco). Convenzione che però vale una definizione se si sottintende che non è applicata a specie mineralogiche, e che implica una classificazione per impieghi.

(R. Mancini, Politecnico di Torino)

**Comprendono:**

- rocce
- minerali
- componenti disciolti in brine

R.D. 29-7-1927 n. 1443 - L. 7 novembre 1941

Norme di carattere legislativo per disciplinare la ricerca e la coltivazione delle miniere nel Regno.

**2.** Le lavorazioni indicate nell'art. 1 si distinguono in due categorie: miniere e cave.

Appartengono alla prima categoria la ricerca e la coltivazione delle sostanze ed energie seguenti:

- a)* minerali utilizzabili per l'estrazione di metalli, metalloidi e loro composti, anche se detti minerali siano impiegati direttamente;
- b)* grafite, combustibili solidi, liquidi e gassosi, rocce asfaltiche e bituminose;
- c)* fosfati, sali alcalini e magnesiaci, allumite, miche, feldspati, caolino e bentonite, terre da sbianca, argille per porcellana e terraglia forte, terre con grado di refrattarietà superiore a 1630 gradi centigradi;
- d)* pietre preziose, granati, corindone, bauxite, leucite, magnesite, fluorina, minerali di bario e di stronzio, talco, asbesto, marna da cemento, pietre litografiche;
- e)* sostanze radioattive, acque minerali e termali, vapori e gas. Appartiene alla seconda categoria la coltivazione:
  - a)* delle torbe;
  - b)* dei materiali per costruzioni edilizie, stradali ed idrauliche;
  - c)* delle terre coloranti, delle farine fossili, del quarzo e delle sabbie silicee, delle pietre molari, delle pietre coti;
  - d)* degli altri materiali industrialmente utilizzabili ai termini dell'art. 1 e non compresi nella prima categoria.

# Classificazione Minerali Industriali

Esistono tre tipologie di classificazione:

- 1) Geologica
- 2) Industriale
- 3) Economica

# Classificazione geologica

(Basata sulla genesi del materiale utile)

a) Da rocce ignee

a1) rocce

graniti  
basalto e gabbro  
pomice e cenere vulcanica  
perlite

a2) minerali

feldspato  
mica  
minerali di Li  
berillo  
diamante  
quarzo

b) Da rocce metamorfiche

b1) rocce

scisto  
marmo

b2) minerali

grafite  
talco  
vermiculite  
granato  
corindone

c) Da rocce sedimentarie, sedimenti e suoli

c1) rocce

sabbia e ghiaia  
arenaria  
argilla  
calcare rocce fosfatiche

gesso

sale

c2) minerali

diamanti  
minerali di K  
borati  
nitrati  
salgemma  
zolfo

d) Da mineralizzazioni idrotermali

d1) minerali

quarzo in cristalli  
fluorite  
barite  
magnesite

e) Da brine

nitrati  
borati  
minerali di sodio  
iodio

# Classificazione industriale

## (Basata sull'uso industriale del materiale)

### Abrasivi

diamante  
corindone  
granato  
quarzo

### Fluidi di perforazione

barite  
bentonite  
perlite

### Prodotti chimici

calcare puri  
zolfo  
fluorite  
rocce fosfatiche  
gesso  
minerali di K  
nitrati

### Ceramici/refrattari

argille  
feldspato  
quarzo  
grafite  
magnesite  
zircono  
olivina  
cromite

### Materiali da costruzione aggregati

sabbia e ghiaia  
rocce frantumate  
pietre da costruzione  
granito  
arenaria  
scisto  
marmo  
calcare  
cemento

### Gemme

diamante  
quarzo  
opale  
giada  
corindone  
berillo

calcare  
marna  
argilla

# Classificazione economica







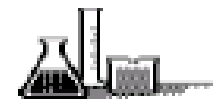

(Basata su considerazioni relative a domanda ed offerta)

- Basso prezzo unitario/grandi volumi.
  - Materiali che vanno estratti in vicinanza delle zone di utilizzo. Costi di estrazione bassi.
    - Sabbia e ghiaia
    - Argille per mattoni e cemento
    - Calcare per cemento
    - Pietrisco
- Alto prezzo unitario/grandi volumi.
  - Il prezzo e' sufficientemente elevato da consentire lunghi trasporti ed elevati costi di estrazione. Le zone di estrazione possono essere anche a centinaia o migliaia di km dalle zone di utilizzo. Le operazioni di estrazione devono prevedere grandi volumi.
    - Gesso
    - Sale
    - Zolfo
    - Potassa
    - Silice
    - Calcare puro
- Alto prezzo unitario/bassi volumi
  - Il prezzo e' sufficientemente elevato da consentire l'estrazione anche a costi elevati e per piccoli volumi. I costi di trasporto sono molto bassi a causa dei volumi limitati.
    - Gemme
    - Barite
    - Fluorite

# Ceramiche: cosa sono?


- Dal greco *keramos*, a sua volta derivato da una radice sanscrita col significato di “bruciare”, per cui i greci usavano il termine per indicare “materiale”, “terra” bruciata, in riferimento ad oggetti ottenuti per effetto del fuoco sulla terra. (Journal of the American Ceramic Society, 1920)
- America: tutti i materiali inorganici non metalli, tra cui:
  - Vetri, cementi, gessi, abrasivi, refrattari e ossidi di metalli
- Europa: materiali inorganici, non metalli, cristallini insolubili in acqua e prodotti ad alta temperatura
- Tecnicamente: materiali che da uno stato plastico si trasformano in struttura rigida dopo riscaldamento



Product Area		Product
Aerospace		space shuttle tiles, thermal barriers, high temperature glass windows, fuel cells
Consumer Uses		glassware, windows, pottery, Corning® ware, magnets, dinnerware, ceramic tiles, lenses, home electronics, microwave transducers
Automotive		catalytic converters, ceramic filters, airbag sensors, ceramic rotors, valves, spark plugs, pressure sensors, thermistors, vibration sensors, oxygen sensors, safety glass windshields, piston rings
Medical (Bioceramics)		orthopedic joint replacement, prosthesis, dental restoration, bone implants
Military		structural components for ground, air and naval vehicles, missiles, sensors
Computers		insulators, resistors, superconductors, capacitors, ferroelectric components, microelectronic packaging
Other Industries		bricks, cement, membranes and filters, lab equipment
Communications		fiber optic/ <b>laser</b> communications, TV and radio components, microphones

# HISTORY OF CERAMICS

**26,000 B.C.**  
 Early man discovers that clay, consisting of mammoth fat and bone mixed with bone ash and local loess, can be molded and dried in the sun to form a brittle, heat-resistant material. Thus begins **ceramic art**.



**6,000 B.C.**  
 Ceramic **firing** is first used in Ancient Greece. The Greek pottery *Pithoi* is developed and used for storage, burial, and art.



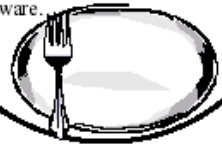
**4,000 B.C.**  
**Glass** is discovered in ancient Egypt. This primitive glass consisted of a silicate glaze over a sintered quartz body and was primarily used for jewelry. The use of ceramic coating continues today in many things from bathtubs to tailpipes of jet aircraft.



**50 B.C. - 50 A.D.**  
 Optical **glass** (lenses and mirrors), window **glass** and **glass** blowing production begins in Rome and spreads around the world with the Roman empire.




**600 A.D.**  
**Porcelain**, the first ceramic composite, is created by the Chinese. This durable material is made by firing clay along with feldspar and quartz. Porcelain is used in everything from electrical insulators, to dinnerware.



## 26,000 B.C.-PRESENT

**1870's**  
**Refractory** materials (able to withstand extremely high temperatures) are introduced during the Industrial revolution. Materials made from lime and MgO are used for everything from bricks for buildings to lining the inside of steel making furnaces.



**1877**  
 The first example of high-tech materials research is directed by inventor Thomas Edison. Edison tests a plethora of ceramics for **resistivity**, for use in his newly discovered carbon microphone.

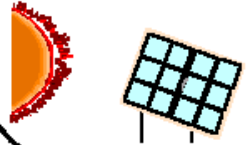


**1889**  
**The American Ceramic Society** was founded by Elmer E. Gorton, Samuel Geijsbeek and Colonel Edward Orton Jr.. The primary goal of this society continues to be unlocking the mysteries of high-tech ceramics.


---

*American Ceramic Society*  
 735 Ceramic Place  
 Westerville, Ohio 43081-8720  
 614-890-4700


**1965**  
 The development of **photo-voltaic cells** which convert light into electricity opens a new way to access solar energy.




**1960**  
 With the discovery of the laser and the observation that its light will travel through glass, a new field called **fiber optics** opens. Fiber optic cable allows light pulses to carry large amounts of information with extremely low energy loss.



**1987**  
 Scientists discover a **superconducting** ceramic oxide with a critical temperature of 92K, surpassing the old metallic superconductor's critical temperature by over 60K. A potential application of ceramic superconductors is in integrated circuits in new high speed computers.



**1992**  
 Certain ceramics known as "**smart**" materials are widely publicized. These materials can sense and react to variable surface conditions, much like a living organism. For example, air bags in cars are triggered by a "smart" sensor which intercepts a pressure signal when the car is hit and **transforms** it into an electrical impulse that inflates the bag.



# Storia della ceramica

Development	Europe	Near East	Far East	Western Hemisphere
<b>Fired clay figurines</b>	Dolní Věstonice, Czechoslovakia, 30000 B.C.			
<b>Terra-cotta</b>	Neolithic	Anatolia, 8500-8000 B.C.	Japan, 10000 B.C.	Various, 3000-2500 B.C.
<b>Kiln (forno)</b>	[England, late 1 <sup>st</sup> millennium B.C.]	Iran, 7 <sup>th</sup> millennium B.C.	China, 4800-4200 B.C.	Mexico, A.D. 500
<b>Wheel</b>	Greece, 500 B.C.	3500 B.C.	China, 2600-1700 B.C.	[16 <sup>th</sup> century A.D.]
<b>Brick-adobe</b>	Neolithic	Zagros, 7500-6300 B.C.		Coastal Peru, 1,900 B.C. Mexico, 900-800 B.C.
<b>Brick-fired</b>	Neolithic	Sumer, 1500 B.C.		Mexico, A.D. 600-900
<b>Stoneware</b>	Germany, 14 <sup>th</sup> century		China, 1400-1200 B.C.	
<b>Porcelain</b>	Germany 1709 France 1768		China, 9-10 <sup>th</sup> century Japan, 1616	
<b>Bone china</b>	England, late 18 <sup>th</sup> century			

# Caratteri distintivi

## Metalli

Densità elevata

Punto di fusione  
medio-alto

Modulo elastico  
medio-alto

Reattivi

Duttili

## Ceramiche

Densità bassa

Punto di fusione alto

Modulo elastico  
molto alto

Non reattivi

Fragili

## Polimeri

Densità molto bassa

Punto di fusione basso

Modulo elastico basso

Molto reattivi

Sia duttili che fragili

# Applicazioni delle ceramiche

- **Prodotti strutturali da argilla**
  - Mattoni, grondaie, condotti per fognature, tegole, canne fumarie, piastrelle
- **Porcellane**
  - Stoviglie, piastrelle, sanitari, porcellana elettrica, porcellana decorativa, protesi dentali
- **Refrattari**
  - Mattoni e prodotti monolitici e prodotti colabili nell'industria dell'acciaio, dei metalli non ferrosi, vetro, cemento, conversione energetica, trasformazione del petrolio e industria chimica
- **Vetri**
  - Vetro piano, contenitori bottiglie, vetro soffiato e stampato, fibre di vetro, fibre ottiche
- **Abrasivi**
  - Naturali (granati, diamanti ..) e sintetici (allumina, carburo di silicio) usati per
- **Cementi**
  - Usati nella costruzione di edifici, ponti, strade, dighe

# Ceramiche: classificazione

- Hennicke (1967):
  - Contenuto di argille:
    - Ceramiche da argilla/ceramiche speciali (max. 20% di materiali argillosi)
  - Grana:
    - Grossa (visibile ad occhio nudo)/fine (max. 0.1 mm)
  - Porosità:
    - Poroso/denso (assorbimento dell'acqua max. 2% per la grana fine, 6% per la grana grossa)
  - Colore:
    - Bianca/colorata

# Ceramiche: Classificazione

	Specifiche	Assorbimento H <sub>2</sub> O	esempi
<b>1</b>	<b>Ceramiche silicatiche</b>		
1.1	ceramica grossolana		
1.1.1	Porosa	>6%	Mattoni, tegole, refrattari argillosi
1.1.2	Densa	<6%	Clinker, ceramiche da costruzione, refrattari resistenti agli acidi
1.2	Ceramica fine		
1.2.1	Porosa, colorata	>2%	Terrecotte, maiolica
1.2.2	Porosa brillante	>2%	Terraglie
1.2.3	Densa colorata	<2%	Steatite, terraglia
1.2.4	Densa bianca translucida	<2%	Porcellane, cinese
<b>2</b>	<b>Ossidi ceramici</b>		
2.1	Grossolane		
2.1.2	Porose	>4%	Refrattari
2.1.3	Dense	<2%	Refrattari speciali
2.2	Ceramica fine		
2.1.2	Porosa	<2%	Materiali isolanti, materiali per la macinazione
2.1.3	Densa	<2%	Allumina, zirconi, berilla
<b>3</b>	<b>Altra ceramica</b>		
3.1	Ceramica grossolana	>4%	Refrattari al carbonio e carborundum
3.2	Fine	<2%	Nitruri e carburi di silicio pressati a caldo

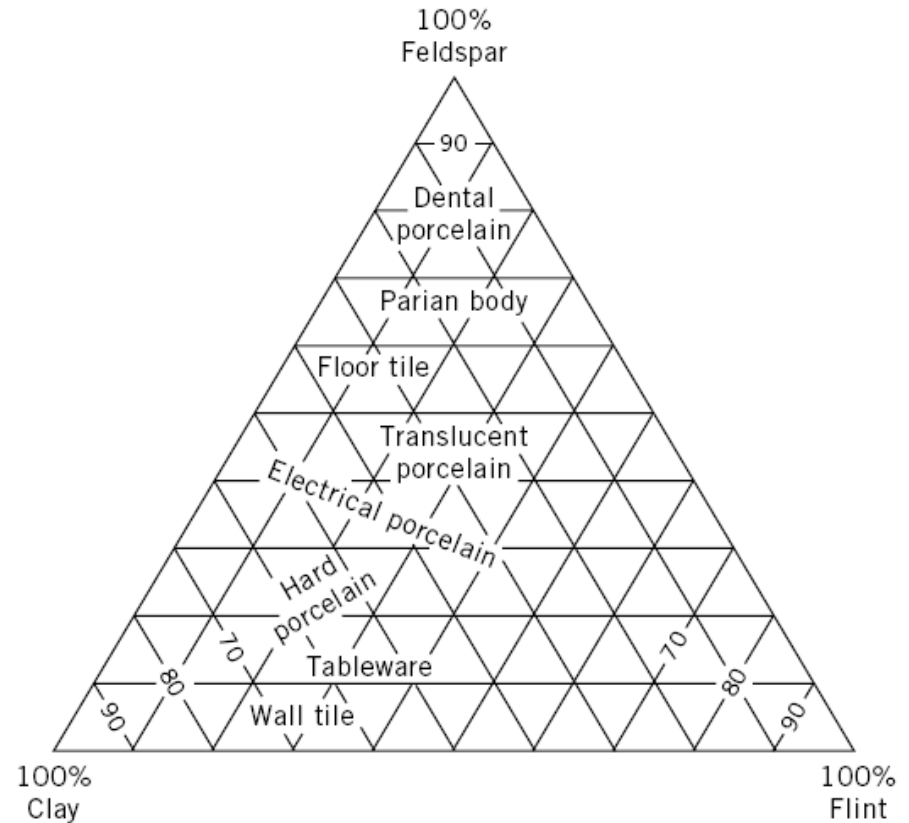
# Classificazione piastrelle

	Structure		Surface		Colour body		Class
	porous	high sintered	un glazed	glazed	white	other	
Majolica	*			*		*	BIII
“Cottoforte”	*			*		*	BIIb-B III
White single firing		*		*	*		BI-BIIa
Red single firing	*	*		*		*	BI-BII-BIII
Earthenware	*			*	*		BIII
Klinker		*	*	*		*	AI-AIIa
Cotto	*		*			*	AII-AIII
Grès		*	*			*	BI
Porcelain stoneware		*	*		*	*	BI(BIa)



# Ceramiche: materiali

- Materiali naturali:
  - Argille e caolini
  - feldspati
  - Sabbie
  - Carbonati
  - Talchi
- Materiali sintetici:
  - Allumina
  - Zirconi
  - Fanghi industriali



# Minerali argillosi

- Rocce sedimentarie con cristalli di dimensioni minori di 2  $\mu\text{m}$ .
- Per le applicazioni nelle ceramiche si usano solo quelle con alto tenore di allumino-silicati
- Minerali usati:
  - Argille cinesi o caolini:
    - presenza quarzo, mica feldspati
  - Ball Clays
    - Molto plastiche, dure se secche, grana minore delle cinesi
    - basati su miscele caolinite e illite + quarzo e materiale organica
  - Fire e Flint (selce) Clays
    - Speciali 'ball clays' con alto contenuto di caolinite e silice
    - Utilizzo per refrattari
  - Brick Clays
    - Caolini o illiti con alto contenuto di minerali di ferro (colore rosso)
    - Utilizzo per mattoni o terraglie

# Composizione ceramiche tradizionali

Type	China Clay	Ball Clay	Feld-Spar	Flint (SiO <sub>2</sub> )	Other
Hard Porcelain	40	10	25	25	
Electrical Insulators	28	10	35	25	2 talc
Sanitary Ware	30	20	34	18	
Semi-vitreous Whiteware	23	30	25	21	
Bone China	25	-	15	22	38 bone ash
Hotel China	31	10	22	35	2 CaCO <sub>3</sub>
Dental Porcelain	5	-	95	-	

# Fondenti e additivi

- Abbassano le temperature di fusione, particolarmente utili per refrattari densi
- Introducono alcali nelle ceramiche in modo non solubile
- Principalmente alcali o terre alcaline:
  - Feldspato di potassio (p.f. 1150°C, forma leucite)
  - Feldspato di sodio (p.f. 1118°C, 1062°C con silice)
  - Arkose sand (K-feldspato e quarzo)
  - Nepheline syneite (feldspato e nefelina, alto contenuto in alcali)
  - Allumino-silicati di litio (spodumene e petalite)
    - Fondenti molto forti ed espansione termica quasi nulla
    - Utilizzati per ceramica resistente a shock termici

# Fondenti e additivi

- Additivi:
  - Talco
    - Aumenta la plasticità nella fase di formazione dei pezzi
  - Carbonati alcalino terrosi
    - Usati per inserire ossidi alcalino terrosi nelle ceramiche bianche
    - Sono anche dei forti fondenti
  - Ceneri d'osso
    - Inserimento di idrossi-apatite per fare porcellane cinesi
  - Allumina
    - Rinforza le ceramiche bianche
    - Utilizzata negli ossidi ceramici

# Ceramiche a Cordierite

- Cordierite:  $\text{Al}_3(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_5\text{AlO}_{18}$ 
  - Tre forme  $\alpha$  (naturale, HT),  $\beta$  (LT) e  $\mu$  (metas.)
  - Pura: MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  a 1000-1400°C
  - Da argille sempre presente mullite, forsterite e spinello (tra 1150 e 1200°):
    - Talco+ $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cordierite} + \text{MgSiO}_3$
    - Kaolinite+ $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Spinello} + \text{SiO}_2 + \text{mullite} \rightarrow \text{cordierite} + \text{mullite} + \text{spinello}$
    - Benteoite + $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Spinello} + \text{SiO}_2 + \text{mullite} \rightarrow \text{cordierite} + \text{mullite} + \text{spinello}$
  - Sopra i 1200° si forma un eccesso di mullite forsterite e vetro
  - Sotto 1170° la cordierite non si forma a sufficienza
  - L'utilizzo di fondenti aiuta, ma forma più vetro

# Utilizzo della Cordierite

- Bassa espansione termica
- Refrattari con grande resistenza a shock termici (rulli e supporti per forni)
- Isolanti elettrici
- Sopra i  $1460^{\circ}\text{C}$  forma mullite e perde tutte le sue caratteristiche

# Ceramiche a Mullite

- Due composizioni:
  - $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$  fase stabile
  - $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  mullite-corindone
- Fusione a  $1800^\circ \text{ C}$ 
  - Alto punto di ammorbidimento bassa espansione termica
  - Resistenza agli shock termici e chimicamente neutra
- Due tipi di qualità:
  - Sinterizzata : 85/90% mullite
  - Elettrofusa: 95% mullite

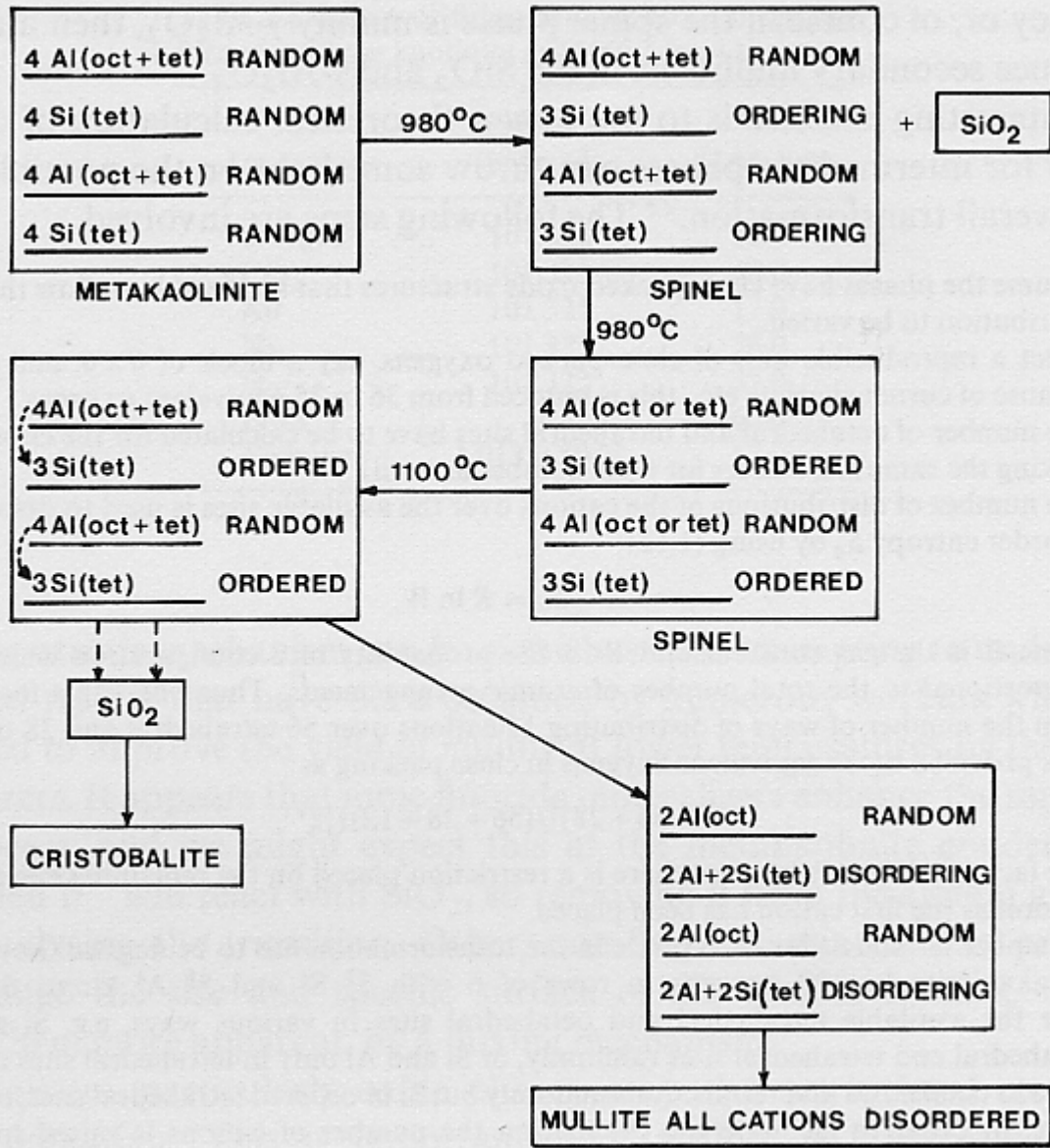


# Formazione di Mullite

- Reazione tipica:
  - Caolino → Mullite
    - $6\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow 2(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 8\text{SiO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
    - 450°C deossidrilazione
    - 600°C formazione metakaolino (fase amorfa) e silice amorfa
    - 980°C Formazione di una fase pseudo - spinello
    - 1100°C Cristallizzazione di mullite in una matrice di silice amorfo o tridimite
  - Esiste una relazione tra la struttura del kaolino con quella della mullite → reazione TOPOTATTICA

# Esempio di reazione topotattica

- La reazione mullite è un buon esempio di reazione topotattica
  - deossidrilazione (500°C):
    - I fogli silicatici rimangono inalterati e  $Al^{3+}$  coordinata tetraedrica →  $c$  collassa → amorfizzazione
  - Espulsione di  $SiO_2$  e formazione dello spinello
    - La silice viene espulsa dai fogli tetraedrici → formazione dello spinello con  $[111]$  perpendicolare ai piani (001) della caolinite e la direzione  $\langle 110 \rangle$  parallele all'asse  $b$
  - Formazione della mullite
    - L'asse  $c$  della mullite paralleli alle direzione  $\langle 110 \rangle$  dello spinello



# Refrattari: Allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

- Esistono circa 25 politipi dell'allumina
  - $\alpha$ -allumina o corindone è l'unica fase stabile fino a  $2050^\circ\text{C}$
  - Bauxite è il minerale per l'estrazione dell'allumina
    - Processo Bayer
- Allumina Tabulare:
  - Allumina fusa:
    - Fusa direttamente dalla bauxite o allumina calcinata e poi frantumata
    - Usata anche per abrasivi
  - Allumina purissima portata poco sotto al punto di fusione (dura e densa)

# Sinterizzazione

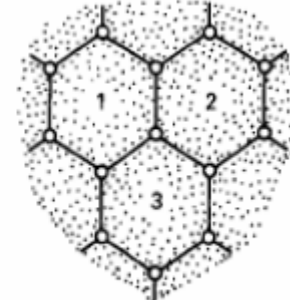
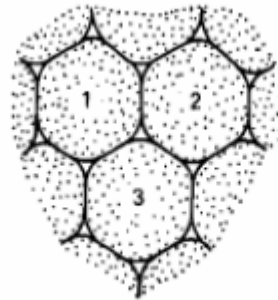
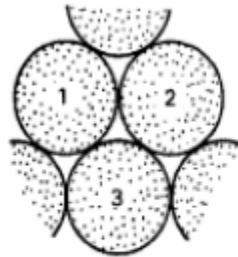
- Processo di trattamento termico, con o senza applicazione di pressioni esterne, mediante il quale un sistema di particelle individuali o un corpo poroso modifica le sue proprietà evolvendo verso uno stato di massima densità e minima porosità
- Durante la sinterizzazione avvengono contemporaneamente trasformazioni di fase, reazioni chimiche, la formazione microstrutturale e macrostrutturale del prodotto finito

# Meccanismi di sinterizzazione

- Si possono distinguere **4 categorie di densificazione**
  - **Vetrificazione** con formazione di una fase liquida e conseguente eliminazione della fase gassosa e dei pori intergranulari. La driving force per la piena densificazione è rappresentata dalla riduzione dell'area superficiale conseguente all'eliminazione dei pori/bolle.
  - **Sinterizzazione con fase liquida** in cui la formazione della fase liquida non elimina totalmente la porosità; la piena densificazione si raggiunge per reazione della fase solida.
  - **Allo stato solido** in cui la densificazione e compattazione avvengono al di sotto del punto di fusione di tutte le possibili fasi liquide. La sinterizzazione è accompagnata dalla cambiamento in forma dei grani
  - **Sinterizzazione reattiva** il compatto di polveri reagisce chimicamente con fasi liquide e gassose

# Gli stadi del processo di sinterizzazione

- Il processo di sinterizzazione si può suddividere in tre stadi:
  - stadio iniziale (fino al 3% del ritiro) nel quale il sistema viene assimilato ad un insieme di sfere uniformi legate da “colli”
  - stadio intermedio (fino al 92% della densità teorica): il sistema si presenta come un insieme di grani uniformi con facce in comune e pori cilindrici lungo i bordi dei grani. La fase porosa viene considerata continua all’inizio dello stadio mentre alla fine tendono a chiudersi
  - stadio finale: si hanno pori isolati in ciascuno degli angoli del grano



# Sinterizzazione con fase liquida

- La fase liquida non è sufficiente a chiudere la porosità
- Si utilizza quando la sinterizzazione allo stato solido richiede temperature troppo elevate (e.g. sistemi covalenti come SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ionici ad alta temperatura di fusione e.g. MgO, UO<sub>2</sub>)
- La creazione della fase liquida avviene attraverso additivi di sinterizzazione: CaO-SiO<sub>2</sub> per MgO, MgO-SiO<sub>2</sub> per Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO per Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
- Il meccanismo prevede due stadi:
  - ricoprimento del particolato solido con la fase fluida, aggregazione e impacchettamento sotto la spinta delle forze di capillarità
  - dissoluzione e precipitazione del materiale maggioritario nel film liquido sotto la spinta dei gradienti di potenziale termodinamico

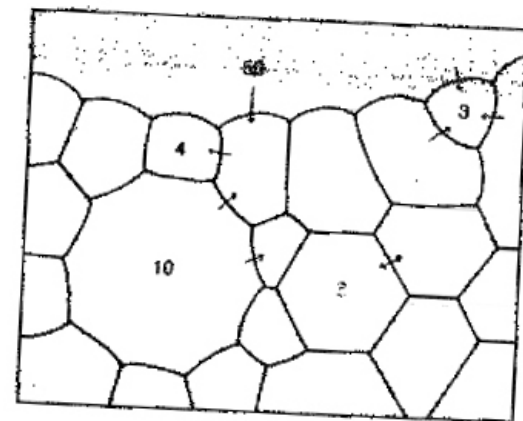
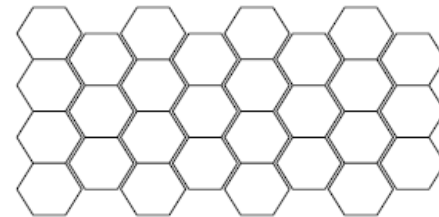
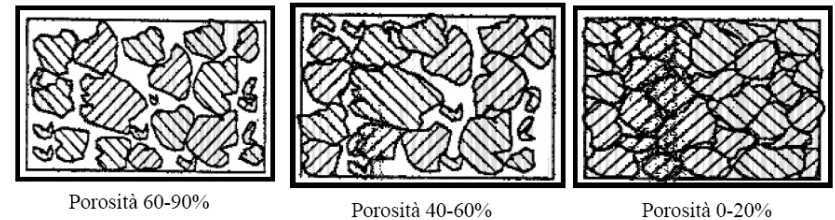


# Sinterizzazione viscosa

- Quando una frazione del volume iniziale di almeno il 20% si trasforma in una fase fluida si ha la chiusura della porosità iniziale
- Il consolidamento avviene attraverso:
  - la formazione del liquido
  - lo scorrimento viscoso con la conseguente compattazione del particolato solido sospeso nella fase fluida
- la vetrificazione durante il raffreddamento e/o la simultanea cristallizzazione della fase vetrosa
  - La sinterizzazione viscosa è usata per porcellana e gres

# Sinterizzazione allo stato solido

- Processo spontaneo la cui forza motrice è la minimizzazione delle superfici.
  - Le polveri compattate del green assimilabili a particelle slegate, con elevata energia superficiale solido-vapore si trasformano in un solido organizzato, formato da cristalli ben collegati e con minor energia superficiale solido-solido
  - Geometricamente un poliedro di 6 lati piani rappresenta un policristallo a livello minimo di energia
  - Particelle con meno di 6 lati hanno bordi concavi
  - I granuli cresceranno o si ritireranno a seconda del numero di lati, quelli con più di 6 lati cresceranno, quelli con meno si ritireranno
  - grani maggiori crescono a spese di quelli più piccoli



# Refrattari al magnesio

- Usata per mattoni refrattari
- Fase principale MgO:
  - Formato da carbonato magnesite (calcinazione a  $800^{\circ}$ ) → magnesia caustica
  - Sinterizzazione a  $1700^{\circ}$  → stabile
  - Due prodotti industriali:
    - Magnesia a basso contenuto in Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_2 < 2\%$ )
    - Magnesia contenente ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_2 > 2\%$ )
  - Magnesia pura:
    - Estratta dal sale marino
    - Tramite fusione

# Refrattari al magnesio

- Le proprietà del refrattario dipendono dal sistema:
  - CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Classificazione:
  - Magnesia MgO > 80%
  - Magnesia-cromo 55% < MgO < 80%
  - Cromo-magnesia 25% < MgO < 80%
  - Cromite MgO < 25%

# Refrattari magnesia-cromite

- Magnesia e cromite vengono miscelate e compresse prima di essere scaldate a  $1780^{\circ}\text{C}$ :
  - La cromite si dissolve nella magnesia, raffreddando la cromite ricristallizza a bordo grano
  - Miscela di magnesia + minerali di Cromo rimane inalterata ad alta temperatura.
  - La presenza di Fe nei minerali di cromo porta alla formazione di ematite o magnesio spinello
- refrattario di elevata resistenza meccanica

# Refrattari cromite-magnesia

- Formata da grani grossi di cromite (60-80%) e magnesia fine (40-20%):
  - Impurità della cromite da la formazione forsterite
- Questi refrattari resistono ad elevati shock termici e chimici:
  - Utilizzati negli alto-forni per l'acciaio
  - Poco attaccati dalle scorie (la cromite è poco solubile in  $\text{SiO}_2$ )

# Refrattari: olivine

- Si estraggono da uniti o peridotiti naturali
  - A olivine naturali si aggiunge MgO
    - Fayelite+MgO→fosterite+MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
    - T.F. forsterite> T.F. fallite
  - Senza aggiunta di MgO:
    - Fayelite si ossida e forma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ SiO<sub>2</sub>
    - La silice reagisce con forsterite a formare metasilicati basso-fondenti
  - la presenza di serpentino o talco da alta porosità e si deve ricuocere 1550°C

# Refrattari: Olivine

- Molto stabili alle scorie alcaline e di ferro
- Usati nelle fornaci per l'acciaio sotto 1500°C
  - Al di sopra di 1500°C preferita la magnesia
- Resistenza agli alcali:
  - Na e K non entrano nella struttura dell'olivina
  - Ca e Mg reagiscono ad alta T con olivina a formare monticellite



# Refrattari: zirconi

- Prodotta da sabbie contenenti quarzo, rutilo, zircone
  - Zircone viene concentrato al 65%
- Questi refrattari resistenti agli fusi di Fe e alcali
  - Usualmente nel corindone+5% zircone
  - Per avere migliori qualità di resistenza chimica si porta la zirconia al 30%
  - Bassa porosità e forma un eutettico a 1730°C