

# Cenni storici sull'evoluzione tecnologica del metallo Ferro

## L'ELEMENTO FERRO

### Origine

Il ferro è il quarto elemento in ordine di abbondanza, costituisce il 5.1% della crosta terrestre ed è contenuto in quantità variabile in quasi tutte le rocce della litosfera. Il ferro allo stato elementare si trova sulla terra nelle meteoriti (sideroliti) di origine extraterrestre e come corpo del nucleo terrestre, di solito accompagnato da altri metalli in lega (nickel e cobalto).

Il ferro nativo di origine terrestre è piuttosto raro: masse di varia entità vennero scoperte in alcune località della Groenlandia occidentale (Ovifak, Isola Disko). Questo Fe nativo contiene un certo tenore (1-2 %) di cobalto e si è formato per riduzione degli ossidi ferrosi presenti in un magma basaltico durante la sua ascesa attraverso dei banchi di carbone (lignite). Altri ritrovamenti di ferro nativo si hanno a Bühl (Kassel, Germania) e in Alvernia (Francia).

I minerali utili nell'estrazione del ferro sono soprattutto gli ossidi: ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ed il carbonato ( $\text{FeCO}_3$ ). Non meno importanti sono i solfuri: pirite ( $\text{FeS}$ ), marcasite e pirrotina. Giacimenti importanti di magnetite ed ematite si trovano in Svezia, negli Urali centrali, negli USA Appalachi e Grandi laghi, nel Nord-Est della Cina, in Canada Ontario, in India, in Sud Africa e in Venezuela con una distribuzione piuttosto diffusa. Lo sfruttamento è economicamente possibile soltanto in presenza di depositi di carbone nelle vicinanze per attuare il processo di produzione della ghisa mediante l'altoforno.

### Proprietà fisiche e chimiche

Il ferro è un metallo bianco splendente, duttile e malleabile, è ferromagnetico a bassa temperatura e tipicamente polimorfo: esistono cioè delle forme allotropiche, stabili entro determinati intervalli di temperatura, denominate "alpha", ("beta"), "gamma" e "delta".

La forma "alpha", ferromagnetica, è stabile dalla temperatura ambiente fino a  $760^\circ\text{C}$  (temperatura di transizione, detta "di Curie") al di sopra della quale, pur mantenendo la stessa struttura "alpha", perde la caratteristica della magnetizzazione permanente. Perciò per un certo tempo, nei primi anni del '900, questa forma "alpha" non-ferromagnetica venne definita come forma "beta", stabile fino a  $910^\circ\text{C}$ . Da questa temperatura fino a  $1400^\circ\text{C}$  è stabile la forma "gamma" che si trasforma nella forma "delta" stabile, a sua volta, fino al punto di fusione a  $1535^\circ\text{C}$ . Il ferro liquido sussiste alla pressione di 1 atmosfera fino a  $2862^\circ\text{C}$  che rappresenta la temperatura di ebollizione.

Il ferro è un metallo molto reattivo, tuttavia a freddo non reagisce né con l'aria secca né con l'acqua disareata. La presenza di ossigeno e acqua, però, specialmente in presenza di acido carbonico (anidride carbonica sciolta in acqua), porta alla formazione dell'ossido ferrico idrato (*ruggine*) la cui formula generica è  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Il numero "n" di molecole d'acqua è variabile e dipende dalle condizioni di formazione dell'idrato, cioè dalle condizioni con cui precipita in fase solida.

Solitamente il precipitato si rappresenta come  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , idrossido ferrico, la cui solubilità è estremamente bassa ( $K_{ps} = 4 \cdot 10^{-38}$ ). Questo precipitato si scioglie in una soluzione fortemente acida

ma non in una basica e proprio ciò consente di effettuare il processo Bayer di separazione dell' ossido di alluminio (allumina) dagli ossidi di ferro ferrico mediante un bagno fortemente basico in cui sono trattate le miscele dei due ossidi, note come "bauxiti".

Il ferro è solubile in tutti gli acidi e la dissoluzione è accompagnata dallo svolgimento di idrogeno e dalla formazione di sali "ferrosi" o "ferrici", a seconda della natura ossidante dell' acido (es. acido nitrico) e della presenza di ossigeno che determina un'ossidazione piuttosto lenta.

Il ferro è resistente alle soluzioni basiche (alcaline) concentrate e alle alte temperature, anche in presenza di ossidanti.

Il ferro gioca un ruolo fondamentale nella chimica delle molecole biologiche, basti citare per tutte il suo ruolo nell' emoglobina trasportatrice di ossigeno.

## **Il ferro metallico**

Il ferro forma leghe con quasi tutti gli altri metalli e con alcuni elementi "non-metallici" come carbonio ed azoto. Le leghe "ferro-carbonio" hanno costituito il campo di studio più approfondito della metallurgia e sono state il modello per gran parte delle ricerche in campo metallurgico contemporaneo.

Le leghe ferro-carbonio sono dette "ghise" ed "acciai" a seconda del tenore di carbonio presente nella lega. Sono detti "acciai" le leghe che contengono al massimo 1.7 % di carbonio. Sono dette "ghise" le leghe con tenori di carbonio dal 2.0 % al 4.0 %. Acciai e ghise speciali possono contenere anche elevate quantità di altri elementi che costituiscono il complemento al ferro nella composizione complessiva. Se il ferro supera il 50 % in peso della lega, questa può essere considerata una "lega ferrosa", viceversa, se il ferro scende sotto il 50 %, non si parla più di leghe ferrose ma di leghe denominate sulla base dell' elemento dominante: per es. di nickel, di cromo, cobalto ecc. Le leghe "non-ferrose" sono, invece, quelle basate su altri elementi in concentrazioni tali che il ferro, se presente, lo è come impurezza più o meno controllata.

## **CENNI STORICI SULL' EVOLUZIONE TECNOLOGICA DELL' ACCIAIO**

Anche volendo trattare solo in breve la storia dell' acciaio, si devono citare quelle antiche popolazioni che per prime apprezzarono il ferro, che dell' acciaio è il primo e più importante componente. Già verso il 4000 a.C., Assiri, Babilonesi ed Egiziani potevano utilizzare questo strano metallo che si trovava in alcune meteoriti, cadute sul suolo terrestre, ricavandone piccoli oggetti quali fibbie, spille e decorazioni varie. Solo parecchi secoli dopo, intorno al 1500 a.C., gli Ittiti si accorsero di poter ottenere il nuovo metallo da alcuni minerali molto abbondanti in natura, modificando appena i metodi fino allora utilizzati per produrre rame e bronzo.

Ben presto Persiani, Cinesi ed Indiani adottarono a loro volta tecniche simili. Nel periodo storico che va tra il 1000 a.C. fino all' Era Cristiana, i Fenici, i Greci, gli Etruschi, i Cartaginesi ed infine i Romani seppero far progredire ulteriormente l' arte di estrarre il ferro dai minerali, tanto che ai tempi dell' Impero questo metallo era diventato di uso comune. Così, gradualmente, i popoli d' Europa scoprirono i vantaggi degli strumenti in ferro, la cui produzione iniziava a diffondersi capillarmente.

I primi forni usati per il trattamento del minerale (a partire dal 1500 a.C.) furono detti "bassi-fuochi". Essi consistevano essenzialmente in focolari ricavati nel terreno entro cui erano introdotti i minerali di ferro alternati a strati di legna o di carbone di legna. Alla base del focolare veniva praticata un' apertura attraverso la quale era possibile ottenere il tiraggio naturale che permetteva la combustione necessaria per produrre il calore ed i gas che servivano al processo chimico di riduzione degli ossidi di ferro al metallo vero e proprio. Questo veniva estratto sotto forma di

blocchi ed ammassi spugnosi. Questo materiale, assorbendo piccole quantità di carbonio dal combustibile, poteva già definirsi acciaio. La tecnica di produzione dell' acciaio migliorò ben poco durante il primo Medio Evo, tuttavia in quel periodo si iniziarono a costruire focolari non più scavati nel terreno, ma sviluppati verso l' alto con muri di pietra.

Un significativo progresso ebbe luogo intorno all' anno 1000 d.C. in Germania ed in Austria: fu la comparsa dei primi "Stuckofen", che erano fornaci alte fino a 5 metri da cui poteva anche essere ottenuta ghisa liquida, oltre che i soliti blocchi spugnosi di acciaio. Lo sviluppo ulteriore condusse, attraverso miglioramenti e modifiche dimensionali, alla prima bozza di altoforno, comparso in Inghilterra intorno al 1500. Si può indicare invece il 1730 come data del primo vero e proprio altoforno, sempre in Inghilterra, dove per la prima volta fu usato il carbone come combustibile (figura 1a) al posto del legno.

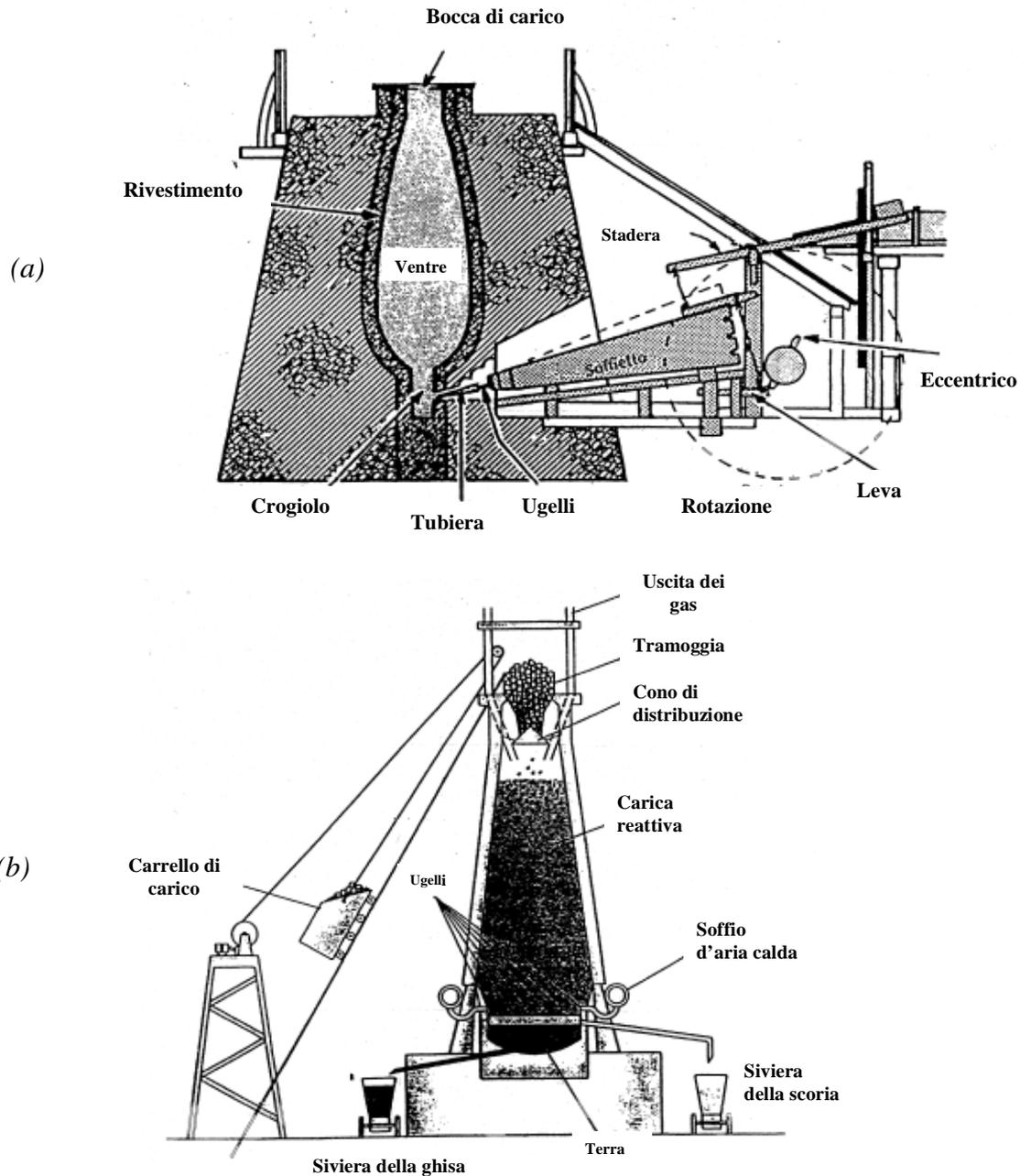


Fig. 1 (a) Schema di un altoforno del XVIII° realizzato in Inghilterra.  
 (b) Schema di un altoforno moderno. E' analogo a quello precedente salvo per le dimensioni e le automazioni del processo.

Tuttavia, il risultato raggiunto nell' aumentare la capacità produttiva mediante la costruzione degli altoforni era penalizzato dal fatto che le alte temperature raggiunte con l' uso del carbone conducevano alla produzione di ghisa liquida, cioè ferro contenente elevati quantitativi di carbonio (oltre il 2 %) e di altri elementi indesiderati, quali fosforo, zolfo e silicio. Gli anni successivi, fino alla metà del 1800, furono tutti dedicati a risolvere il problema di ridurre il carbonio e gli altri elementi in quanto le ghise, una volta solidificate, risultavano molto fragili e poco lavorabili.

La metallurgia del ferro è molto complessa. Se osservata tenendo presenti le temperature raggiunte nel corso dei secoli nei forni di riduzione degli ossidi di ferro, si nota che all'inizio fu prodotta una lega, allo stato solido, costituita da una spugna di ferro a basso tenore di carbonio facilmente lavorabile (ferro fucinato), mentre dal XIV secolo, quando la temperatura del forno superò i 1150°C, si ebbe la ghisa liquida.

Nel 1700 ci si rese conto della variazione delle proprietà delle leghe di ferro ottenuta con le lavorazioni (fucinatura, forgiatura) e lo sviluppo delle conoscenze chimiche fece associare queste proprietà al tenore ed al tipo di carbonio contenuto nel ferro: carbonio libero (grafite) e carbonio legato (carburi di ferro, cementite) che potevano essere messi in evidenza con l'attacco degli acidi sulle leghe.

La prima soluzione industriale del problema, pur sempre molto laboriosa, fu adottata nel 1766 nel Galles e fu la *puddellazione* (puddling) che consisteva nel caricare i getti di ghisa in speciali contenitori posti in forni a riverbero, usando carbone come combustibile. In questo modo si arrivò a produrre acciaio allo stato pastoso, semi-fuso, che poteva essere separato e solidificato. La tecnica porta il nome di "puddling" perchè lo stato fisico dell'acciaio prodotto ricalca il concetto di "pudding" cioè di massa pastosa. Gli elementi indesiderati venivano eliminati con la scoria che si separava dal metallo fuso e poteva essere rimossa con operazioni meccaniche di laminazione. La tecnica prevedeva delle varianti "a secco" e "a fluido" per cui lo stato dell'acciaio "puddellato" era più o meno liquido prima di essere lavorato per l'espulsione della scoria.

Nel 1851, un americano, William Kelly, si isolò in una località del Kentucky per condurre in segreto una serie di esperimenti che gli consentirono di produrre l'acciaio direttamente dalla ghisa liquida, avendo egli intuito che per ridurre il contenuto di carbonio nella ghisa sarebbe stato sufficiente bruciarlo insufflando dell'aria nella massa fusa o semifusa. Raggiunse dei risultati riproducibili nel 1854 ma quella di Kelly sembrò un'impresa impossibile. Anche a causa del tipo di cultura e di economia vigenti nell'America di quegli anni, egli non riuscì a comunicare la propria scoperta all'ambiente industriale.

Viceversa, diverso era l'ambiente culturale ed industriale dell'Inghilterra dove, nel 1856, l' inglese H. Bessemer (1) brevettò un procedimento di produzione dell' acciaio da ghisa liquida utilizzando un forno rivestito di refrattario siliceo (acido) con il fondo forato, in modo da potervi soffiare aria in pressione e provocare in breve tempo la riduzione del contenuto di carbonio. Lo stesso procedimento era stato pensato dall'Americano Kelly.

Dopo varie vicissitudini necessarie ad aggiustare il processo, nel 1875 l' inglese S.G. Thomas (2), modificando il rivestimento refrattario da acido (silice) a basico (calce e dolomite), rese possibile l'applicazione del processo Bessemer anche alle ghise ad alto contenuto di fosforo. Gli ossidi di calcio e magnesio (ossidi basici forti) potevano reagire con l'anidride fosforica (ossido acido) ed estrarre il fosforo dal metallo.

E' interessante rilevare che nel 1857 Bessemer ebbe dei proficui contatti con gli ambienti industriali americani che avevano iniziato la costruzione delle ferrovie per favorire lo spostamento delle merci

nel vasto continente interno. L'industriale americano Andrew Carnegie, appartenente ad una famiglia scozzese di imprenditori tessili emigrati nello stato di New York, acquistò il brevetto di Bessemer ed avviò la Carnegie Steel Corporation che produsse l'acciaio per le ferrovie dando l'avvio alla potenza industriale americana del XX secolo. Andrew Carnegie divenne ben presto uno dei più influenti e facoltosi imprenditori degli Stati Uniti. Nel 1900 si ritirò dall'attività industriale, ritornò in Scozia dopo aver fatto costruire, come segno della propria riconoscenza, un grande teatro a New York, la Carnegie Hall, ed avviato altre importanti attività filantropiche.

Contemporaneamente, in Inghilterra, la ricerca sui modi di produrre l'acciaio continuava e nel 1858 K.W. Siemens (3), tecnologo tedesco naturalizzato inglese, costruì un primo forno sperimentale del tipo a "focolare aperto" con recupero di calore, che consisteva principalmente in un crogiolo poco profondo di refrattario, detto "suola", incluso in un ambiente coperto da una volta "a vela" molto bombata, che permetteva ai gas e alla fiamma di riscaldamento di lambirne la superficie ed aumentare la temperatura fino ai valori desiderati (circa 1600 °C) (figura 2). Il processo vero e proprio consisteva nell'utilizzo di ghisa e minerale di ferro, dosati in modo da controllare la percentuale di carbonio voluta. Più tardi il francese Pier-Emil Martin (4) sostituì l'impiego del minerale con il rottame di ferro, adeguando il rivestimento acido o basico della suola al tipo di ghisa di cui si disponeva. Questa tecnologia viene chiamata forno Martin-Siemens.

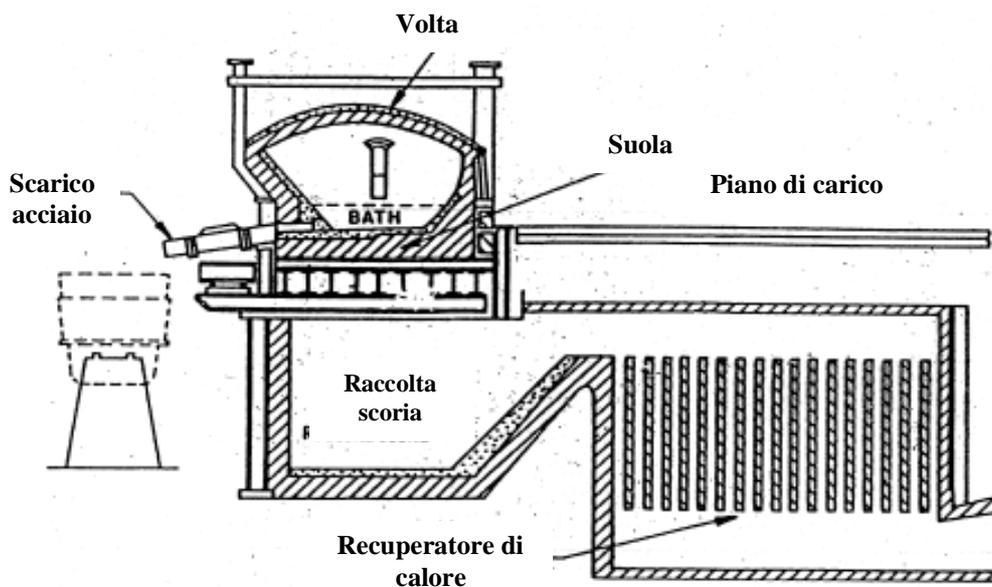


Fig. 2 Schema di un forno "a focolare aperto" costituito da una vasca (suola) che contiene il metallo in fusione sovrastato da una volta per riverbero di calore. L'impianto è dotato di un recuperatore di calore (metodo Siemens) per il preriscaldamento dell'aria di combustione. La suola può essere acida o basica (Martin-Siemens).

Verso la fine del secolo, nel 1899, P.L. Héroult (5), presso Creuzot in Francia, avviò un forno con riscaldamento elettrico (figura 3) che utilizzava corrente trifase e come elementi riscaldanti elettrodi di grafite che penetravano dalla volta e che sfioravano la carica da fondere. Il calore prodotto era quello dell'arco elettrico che scoccava fra gli elettrodi e la carica (rottame, ghisa, minerale). In questi forni furono usati sia rivestimenti acidi che basici, ma ben presto si imposero i basici di dolomite,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , per le suole e quelli di magnesite,  $\text{MgO}$ , per le pareti. Questo forno si specializzò comunque quasi subito per la produzione di acciai di alta qualità, quali gli inossidabili e gli acciai alto legati.

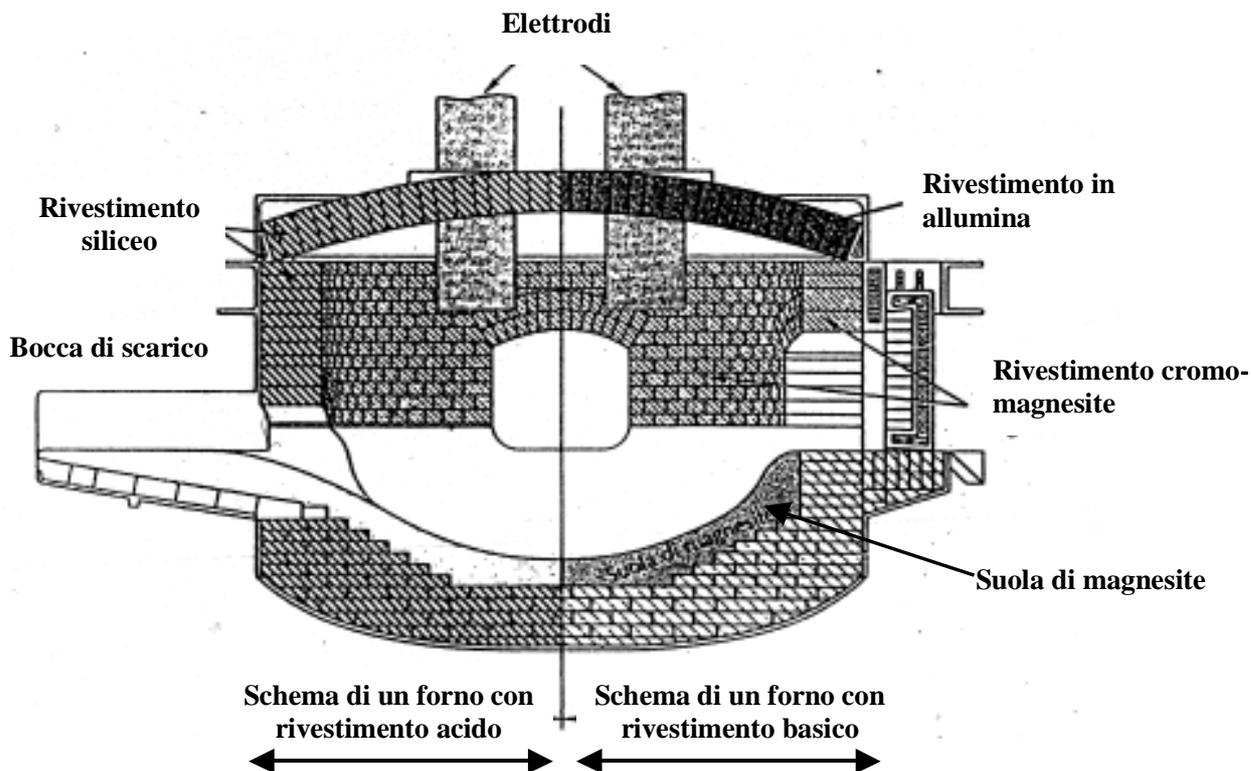


Fig. 3 Forno elettrico progettato da P.L. Héroult nel 1899. Refrattari acidi o basici.

## I MODERNI IMPIANTI DI FUSIONE

Ritornando ai processi pneumatici quali il Bessemer ed il Thomas, fu ben presto evidente che l'impiego dell'aria quale agente affinante ed ossidante comportava due aspetti negativi. Il primo consisteva nella necessità che il bagno fosse attraversato da una notevole quantità di aria, che asportava dal bagno stesso - durante la conversione - una gran quantità di calore. Il secondo svantaggio era il rischio di notevoli arricchimenti di azoto che infragilivano l'acciaio. La sostituzione dell'aria con l'ossigeno puro fu la soluzione del problema, che trovò molto più tardi, solamente negli anni '50, la migliore realizzazione nel processo LD presso le acciaierie austriache di Linz e Donauwitz, da cui il nome del processo.

Dopo l'entrata in uso dei convertitori, verso la metà del 1800, il metallo liquido da colare conteneva grandi quantità di ossigeno. La solidificazione aveva luogo con un forte sviluppo di gas ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) che determinava il meccanismo dell'effervescenza. Questo fenomeno è stato a lungo sfruttato per ottenere superfici metalliche esenti da elementi indesiderati, quali inclusioni di ossidi e composti del fosforo e dello zolfo.

Quando si voleva interrompere il meccanismo dell'effervescenza occorreva eliminare completamente l'ossigeno in soluzione, che altrimenti avrebbe continuato a reagire. Per far questo si ricorreva all'aggiunta di antiossidanti quali l'alluminio, il silicio ed il manganese dando luogo ai cosiddetti acciai "calmati".

Ritornando brevemente ai sistemi di affinamento dell'acciaio, verso la metà degli anni '60, le grandi acciaierie hanno effettuato un passo fino ad oggi conclusivo. Sono stati, infatti, introdotti i cosiddetti trattamenti "fuori forno", quali ad esempio il Ladle Furnace ed il degasaggio R.H..

L'impianto Ladle Furnace non è altro che una siviera (contenitore speciale) in cui viene versato l'acciaio liquido, nella quale sono possibili dosaggi accuratissimi dei vari elementi di lega ed è

possibile un aggiustamento della temperatura del bagno mediante riscaldamento elettrico con anodi di grafite.

Il sistema di degasaggio RH (Ruhrstahl - Heraeus) consiste nel pompare l' acciaio liquido in un recipiente sovrastante la siviera di base, favorendo con l' iniezione di argon l' agitazione e provocando attraverso un vuoto spinto e l' iniezione di piccoli volumi di ossigeno l' evaporazione del gas CO, ottenendo una decarburazione fino a 10 - 15 p.p.m. di carbonio residuo (0.0010 - 0.0015 %).

Anche l' ultimo passo nel progresso siderurgico di colata dell' acciaio risale agli anni ' 60 ed è costituito dall' avvio delle *colate continue*. Già immaginato da Bessemer nel 1860, il processo di colata continua ha dovuto attendere l' era dell' elettronica per poter essere gestito in maniera economica e soddisfacente dal punto di vista qualitativo. La solidificazione è ottenuta in maniera continua versando acciaio liquido in una paniera (*tundish*) da cui, attraverso uno scaricatore tubolare, viene alimentata una lingottiera (*mould*) lungo le cui pareti inizia la solidificazione della bramma (o del blumo) nelle dimensioni idonee per poter essere successivamente laminata (figura 4).

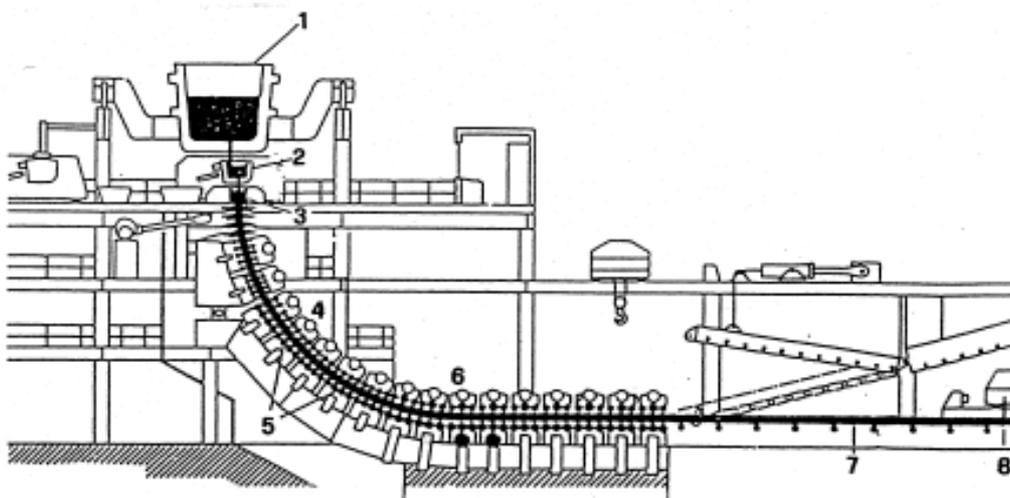


Fig. 4 Macchina per la colata continua: 1) siviera; 2) paniera; 3) lingottiera; 4) zona di raffreddamento secondario; 5) rulli trascinatori; 6) zona di raddrizzatura; 7) barra solidificata; 8) stazione mobile di taglio.

## LAVORAZIONE A CALDO E LAMINAZIONE

Nel 1751 in Svezia e nel 1783 in Inghilterra, introdotta da H. Court, fu adottata la laminazione a caldo che impiegava due cilindri sovrapposti rotanti in senso contrario che permisero di produrre la prima lamiera d' acciaio non più per "battitura" ma in maniera più razionale. Inutile dire che da quei tempi, fino ai giorni nostri, i laminatoi a caldo e, successivamente, quelli a freddo sono passati attraverso un continuo sviluppo: dai laminatoi discontinui alimentati pezzo dopo pezzo, fino ai moderni treni continui ed automatici.

## LAMINAZIONE A FREDDO

Disporre di una lamiera laminata a caldo non significa possedere un materiale utilizzabile direttamente nei molteplici impieghi che l' industria richiede: le limitazioni di un laminato a caldo sono, oltre ad uno spessore eccessivo ( $> 1,2$  mm), soprattutto la presenza di "scaglia" in superficie

(strato compatto di ossidi di ferro), una limitata stampabilità e tolleranze di spessore e di forma insufficienti. Asportando la scaglia superficiale con il processo di *decapaggio acido*, la lamiera diventa più facilmente utilizzabile sotto alcuni aspetti (verniciabilità, saldabilità), ma permangono comunque gli altri vincoli. Di qui la necessità di rilaminare a freddo i coils dopo averli sottoposti ad un trattamento di decapaggio acido in vasche contenenti soluzioni di acido cloridrico (circa 200 g/l a 80 °C) o di acido solforico (circa 250 g/l a 100 °C) che dissolvono la scaglia proveniente dalla laminazione a caldo.

Quanto esposto finora sui processi di decapaggio e di laminazione vale per gli acciai basso legati, di larghissimo impiego nell' industria dell' auto, degli elettrodomestici, dei tubi saldati, dei fusti, dei mobili metallici e, in particolare, per gli acciai da smaltatura in tutte le loro varianti possibili. Gli acciai alto legati e gli acciai inossidabili sono trattati diversamente sia al decapaggio che in laminazione.

## **LA RICOTTURA DEI LAMINATI A FREDDO**

Una fase di lavorazione dell' acciaio che può essere sfruttata per aumentarne la resistenza e la durezza è la lavorazione a freddo. Deformare l'acciaio a bassa temperatura utilizzandone, fino a quando è possibile, la duttilità, significa rendere il metallo più resistente, ma anche progressivamente più fragile fino a renderlo non più deformabile. Di qui la necessità di sottoporre ad un trattamento di ricottura il materiale, per ripristinare, ovvero per migliorare le caratteristiche che possedeva prima di essere laminato a freddo.

Il processo di "*ricottura in forno a campana*", detto anche "*ricottura statica*", richiede un tempo di trattamento che nel ciclo produttivo del lamierino rappresenta circa il 75 % del tempo di trasformazione. Per questo negli anni ' 70, in Giappone, sono stati sviluppati e diffusi impianti di ricottura continua del lamierino, sulla scorta delle esperienze maturate in tutto il mondo industriale con le linee continue operanti per la produzione della latta e della lamiera zincata.

Il processo è organizzato in sezioni diverse che prevedono di trattare coils crudi provenienti dal treno a freddo in maniera continua, saldandoli poi l' uno all' altro per poterli ricuocere senza interruzione. Le fasi operative che si susseguono in una linea sono:

- la pulitura elettrolitica che allontana i residui grassi dei fluidi di laminazione;
- il riscaldamento in forni con zone a temperature diverse;
- il raffreddamento controllato;
- il passaggio al "temper" in linea, prima dell' avvolgimento finale.

## **LA RIFINITURA (SKIN-PASSATURA)**

Per fissare definitivamente la planarità del lamierino, le caratteristiche meccaniche ed il valore della ruvidità superficiale richiesta dal cliente, è necessaria un' ultima fase di lavorazione, che per le linee di ricottura continua è già inserita nel processo: la "*skin-passatura*". Si tratta di un treno costituito da una o due gabbie a 4 o 6 cilindri sovrapposti, del tutto simili a quelle dei treni a freddo, in cui viene effettuata una leggera laminazione ottenendo allungamenti di 0.3 - 1.5 % in funzione dei materiali. Di qui il nome di skin-pass (passata in pelle).

Oltre a permettere di controllare la planarità e la ruvidità, questo trattamento consente di rendere il materiale idoneo allo stampaggio, senza che si presentino linee di rottura sulla superficie (linee di Lüders) che apparirebbero se si deformasse il lamierino solo ricotto.