



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900402652
Data Deposito	15/11/1994
Data Pubblicazione	15/05/1996

Priorità	9324655.1
Nazione Priorità	GB
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	04	B		

Titolo

METODO E MISCELA DI POLVERI PER RIPARARE CORPI REFRATTARI A BASE DI OSSIDI

DESCRIZIONE

CAS 4130
Oxysic

dell'invenzione industriale avente per titolo:

"Metodo e miscela di polveri per riparare corpi refrattari a base di ossidi"

della GLAVERBEL, società di nazionalità belga, con sede a Bruxelles (Belgio), 166 Chaussée de la Hulpe

DOMANDA DEPOSITATA IL 15 NOV. 1994 TO 94A000907

La presente invenzione si riferisce a un metodo per riparare un corpo refrattario a base di ossidi mediante un processo di saldatura ceramica.

Gli ossidi di silicio, zirconio, alluminio e magnesio sono usati come ossidi refrattari industriali. In particolare gli ossidi di alluminio e di magnesio sono usati correntemente nell'industria metallurgica, dove sono scelti per la loro resistenza alle temperature elevate, all'erosione e alla corrosione da parte di materiali come metallo fuso e scorie.

I materiali refrattari a base di ossido di magnesio, noti anche come materiali refrattari basici, possono formare il rivestimento di una siviera per il trasporto di acciaio fuso. Tali rivestimenti sono sottoposti ad abrasione dall'acciaio fuso e dalle scorie durante l'uso.

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

L'erosione del rivestimento avviene in particolare a livello del liquido. Vi è così la necessità di riparare di tanto in tanto tali corpi refrattari a base di ossidi.

E' stato proposto di riparare i corpi refrattari usando una tecnica di "saldatura ceramica". In questa tecnica il corpo refrattario da riparare è mantenuto a una temperatura elevata, e si proietta in presenza di ossigeno una miscela di polveri, che comprende particelle di un materiale refrattario e particelle combustibili che reagiscono in modo esotermico con l'ossigeno per formare un ossido refrattario. Con questo metodo si forma una massa refrattaria che aderisce al corpo refrattario nel punto di riparazione. La tecnica di saldatura ceramica è illustrata nei brevetti britannici n. GB 1.330.894 (Glaverbel) e GB 2.170.191 (Glaverbel). Le particelle combustibili sono particelle la cui composizione e granulometria sono tali che esse reagiscono in modo esotermico con l'ossigeno formando un ossido refrattario e liberando il calore necessario per fondere, almeno superficialmente, le particelle refrattarie proiettate.

Tuttavia si è trovato che, quando si usa una miscela di polveri consistente di particelle di

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

ossidi e di particelle combustibili per riparare un corpo refrattario a base di ossidi, e in particolare un corpo refrattario basato su ossidi a punto di fusione elevato, come l'ossido di magnesio e l'ossido di alluminio, la massa refrattaria risultante può essere porosa. Se vi è una porosità visibile significativa, la massa di riparazione non è utile per certe applicazioni, in particolare se essa è sottoposta a erosione o corrosione da parte di materiali fusi.

Pertanto uno scopo della presente invenzione è quello di fornire un metodo per riparare corpi refrattari a base di ossidi che permetta di formare una massa di riparazione refrattaria con porosità accettabile.

Noi abbiamo sorprendentemente scoperto che, quando le particelle combustibili sono scelte fra particelle di magnesio, alluminio, silicio e loro miscele, questo obiettivo può essere raggiunto incorporando nella miscela di polveri una quantità specifica di carburo di silicio. Ciò contrasta con il principio generalmente accettato di far corrispondere la composizione della massa refrattaria di riparazione con quella della superficie del materiale refrattario in riparazione.

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

Inoltre il carburo di silicio è visto come un materiale inerte in questo processo di saldatura ceramica e non è bagnato dalla fase liquida che si forma durante la reazione. L'effetto del carburo di silicio sulla porosità della massa è quindi alquanto sorprendente.

Pur non desiderando essere vincolati da una teoria, noi riteniamo che le particelle aggiuntive di carburo di silicio conducano calore nella massa di riparazione refrattaria e che, col tempo, l'esposizione prolungata alle alte temperature provochi una decomposizione delle particelle di carburo di silicio per generare carbonio elementare che, come noto, fornisce alla massa di riparazione refrattaria buona resistenza alla corrosione da parte delle scorie.

Così, secondo un primo aspetto dell'invenzione, si fornisce un metodo per riparare un corpo refrattario a base di ossidi proiettando una miscela di polveri contro una superficie di tale corpo a temperatura elevata e in presenza di ossigeno, tale miscela di polveri comprendendo particelle di ossido refrattario e particelle combustibili che reagiscono in modo esotermico con l'ossigeno per formare un ossido refrattario, caratterizzato dal fatto che le

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

particelle combustibili sono scelte fra magnesio, alluminio, silicio e loro miscele e dal fatto che la miscela di polveri comprende inoltre fino al 10 % in peso di particelle di carburo di silicio.

Il livello del carburo di silicio nella miscela di polveri è preferibilmente almeno l'1 % in peso. Se si include troppo carburo di silicio, abbiamo trovato che il risultato può essere che non si forma affatto la massa di riparazione perchè il materiale di riparazione scivola via dal sito di riparazione. Senza ritenersi vincolati da una teoria, si potrebbe ritenere che ciò sia dovuto al fatto che si trattiene troppo calore dopo il processo di riparazione, ciò che dà origine a una fase liquida a bassa viscosità. Se si usa troppo poco carburo di silicio, non si ottengono più in misura significativa i benefici dell'invenzione.

Preferibilmente il carburo di silicio ha una dimensione delle particelle ridotta, per esempio inferiore a 200 μm . Con il termine "dimensione delle particelle" come usato qui, noi intendiamo che il materiale in questione ha una distribuzione delle dimensioni delle particelle tale che almeno il 90 % in peso di queste rientra nei limiti dati. "Dimensione media", come usato qui, indica una

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

dimensione tale che il 50 % in peso delle particelle ha dimensioni inferiori a questa media.

Le particelle di ossido refrattario possono comprendere almeno un ossido di cui è composto il corpo refrattario. Così, quando il corpo a base di ossidi refrattari è un corpo che contiene ossido di alluminio, le particelle di ossidi refrattari possono comprendere particelle di allumina. Quando il corpo a base di ossidi refrattari è un corpo che contiene ossido di magnesio, le particelle di ossidi refrattari possono comprendere particelle di magnesia.

Preferibilmente, una parte maggiore di detta miscela di polveri è formata da particelle di ossido refrattario scelte fra magnesia, allumina e loro miscele. Questi sono gli ossidi in presenza dei quali la reazione esotermica è molto più vivace, e quindi ha un rischio maggiore di produrre una massa di riparazione altamente porosa. Preferibilmente, le particelle refrattarie di ossido hanno una dimensione di meno di 2,5 mm, e sostanzialmente nessuna particella ha una dimensione di oltre 4 mm.

Le particelle combustibili vengono scelte tra particelle di magnesio, alluminio, silicio e loro miscele. Una miscela di alluminio e silicio è

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

particolarmente vantaggiosa. Le particelle combustibili usate nella miscela preferibilmente hanno una dimensione media di meno di 50 μm .

L'operazione di riparazione generalmente viene eseguita quando il corpo refrattario è caldo. Ciò rende possibile riparare corpi refrattari erosi mentre l'apparecchiatura resta sostanzialmente alla sua temperatura di lavoro.

La temperatura elevata può essere al di sopra di 600°C, misurata alla superficie del corpo refrattario da riparare. A questa temperatura, le particelle combustibili bruceranno in presenza di ossigeno per liberare un ossido refrattario e produrre calore sufficiente per fare in modo che particelle di ossidi, insieme al prodotto di combustione del combustibile, formino la massa di riparazione refrattaria che costituisce la riparazione.

L'invenzione fornisce anche, secondo un altro suo aspetto, una miscela di polveri per riparare corpi refrattari a base di ossidi, detta miscela comprendendo:

- dall' 80 % al 95 % in peso di particelle refrattarie comprendenti un ossido refrattario; e
- dal 5 % al 20 % in peso di particelle combustibili

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

che reagiscono in modo esotermico con l'ossigeno per formare un ossido refrattario, caratterizzata dal fatto che dette particelle combustibili vengono scelte tra magnesio, alluminio, silicio e loro miscele e dal fatto che dette particelle refrattarie comprendono fino al 10 % in peso della miscela totale di particelle di carburo di silicio.

Per ottenere una massa di riparazione omogenea, dovrebbe essere presente nella miscela di polveri una percentuale di almeno l'80 % in peso di particelle refrattarie, comprese le particelle di ossido.

In una preferita forma di realizzazione, la miscela comprende:

- dall'80 % al 94 % in peso di particelle di ossido refrattario scelte fra particelle di allumina, magnesia e loro miscele;
- dall'1 % al 5 % in peso di particelle di carburo di silicio, e
- dal 5 % al 15 % in peso di dette particelle combustibili.

Preferibilmente, le particelle refrattarie nella miscela di polveri, comprese le particelle di carburo di silicio, hanno una dimensione di almeno 10 μm . Se vengono utilizzate particelle troppo

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

piccole, si ha il rischio che esse vengano perse durante la reazione.

Una tecnica utile per portare la miscela di polveri contro una superficie del corpo refrattario da riparare, è quella di proiettare la miscela di polveri insieme ad un gas contenente ossigeno. In generale è raccomandabile eseguire la proiezione di particelle in presenza di un'alta concentrazione di ossigeno, per esempio, usando ossigeno di qualità commerciale come gas portante. In questo modo viene formata facilmente una massa di riparazione che aderisce alla superficie sulla quale vengono proiettate le particelle. A causa delle temperature molto alte che la reazione di saldatura ceramica può raggiungere, la reazione può penetrare attraverso scorie che potrebbero essere presenti sulla superficie del corpo refrattario da trattare, e può anche rammollire o fondere la superficie in modo tale che si possa avere un buon legame tra la superficie trattata e la massa refrattaria di riparazione appena formata.

Questo procedimento viene convenientemente realizzato con l'impiego di una lancia. Una lancia adatta per venire usata nel procedimento dell'invenzione comprende una o più uscite per lo

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

scarico del getto di polveri, facoltativamente insieme ad una o più uscite per i gas supplementari. Per riparazioni realizzate in un ambiente caldo, le correnti di gas possono essere scaricate da una lancia che viene raffreddata mediante fluido che circola attraverso di essa. Tale raffreddamento può facilmente venire ottenuto fornendo la lancia di una camicia d'acqua. Dette lance sono adatte a spruzzare polveri a portate da 30 a 500 kg/ora.

Per facilitare la formazione di un getto regolare di polveri, le particelle refrattarie preferibilmente non comprendono sostanzialmente particelle di dimensioni maggiori di 4 mm, e più preferibilmente non comprendono particelle maggiori di 2,5 mm.

L'invenzione è particolarmente utile per la riparazione o la manutenzione di siviere per acciaio fuso, poichè detta riparazione può venire realizzata rapidamente ad una temperatura elevata, fra cariche della siviera, mentre i corpi refrattari che formano parte di tali siviere sono particolarmente danneggiati dal contatto con metallo fuso e scorie. La zona che richiede la maggiore riparazione tende ad essere la linea della superficie del liquido.

L'invenzione verrà ora ulteriormente descritta

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

nei seguenti esempi non limitativi.

ESEMPIO 1

Viene formata una massa refrattaria di riparazione su una parete del rivestimento a base di ossido di magnesio di una siviera per acciaio fuso. Una miscela di particelle refrattarie e di particelle di un combustibile viene proiettata su questi mattoni. La temperatura della parete è di circa 850°C. La miscela viene proiettata alla portata di 150 kg/ora in una corrente di ossigeno puro. La miscela ha la seguente composizione:

MgO	87 % in peso
SiC	5 %
Si	4 %
Al	4 %

Le particelle di MgO hanno una dimensione massima di circa 2 mm. Le particelle di carburo di silicio hanno una dimensione delle particelle di 125 µm, con una dimensione media di 57 µm. Le particelle di silicio e le particelle di alluminio hanno una dimensione massima al di sotto di 45 µm.

ESEMPIO 1A (Confronto)

Per confronto, la stessa riparazione venne realizzata allo stesso modo descritto nell'Esempio 1, usando però una miscela di polveri della seguente

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

composizione:

MgO 92 % in peso

Si 4 %

Al 4 %

Vennero misurate la densità apparente e la porosità apparente (cioè porosità aperta) delle masse refrattarie di riparazione formate negli Esempi 1 e 1A e i risultati furono i seguenti:

Esempio N.	Densità	
	kg/dm ³	Porosità (%)
1	2,9	circa 8 %
1A	2 - 2,4	circa 20 %

In una modifica dell'Esempio 1, un refrattario contenente ossido di alluminio può venire riparato in modo analogo, però le particelle di magnesia nella miscela di polveri vengono sostituite con la stessa quantità di particelle di allumina della stessa granulometria.

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

ESEMPI DA 2 a 4

Vengono formate masse refrattarie di riparazione su una parete del rivestimento a base di ossido di magnesio di una siviera per acciaio fuso. Miscele di particelle refrattarie e particelle combustibili vengono proiettate su questi mattoni.

La temperatura della parete è di circa 850°C. Le miscele vengono proiettate alla portata di 60 kg/h in una corrente di ossigeno puro. Le miscele avevano le seguenti composizioni (in peso):

Esempio N.:	2	3	4
Si	4 %	4 %	4 %
Al	4 %	4 %	4 %
SiC	2 %	5 %	10 %
MgO	90 %	87 %	82 %

Le particelle di MgO hanno una dimensione massima di circa 2 mm. Le particelle di carburo di silicio hanno una dimensione delle particelle di 125 μm , con una dimensione media di 57 μm . Le particelle di silicio e le particelle di alluminio hanno una dimensione massima al di sotto di 45 μm .

Vennero misurate la densità apparente e la porosità apparente (cioè porosità aperta) delle masse refrattarie di riparazione formate negli Esempi da 2 a 4 e i risultati furono i seguenti:

Esempio N.	Densità	
	kg/dm ³	Porosità (%)
2	2,6	14 %
3	2,7	10 %

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
 BREVETTI

4 2,9 8 %

ESEMPIO 5

Una polvere di saldatura ceramica comprende la seguente composizione (% in peso):

Allumina	87 %
Carburo di silicio	5 %
Alluminio	6 %
Magnesio	2 %

L'allumina usata era allumina elettrofusa. L'allumina aveva una dimensione nominale massima dei grani di 700 μm , il carburo di silicio aveva la stessa granulometria dell'esempio 1 che precede, le particelle di alluminio avevano una dimensione massima inferiore a 45 μm e le particelle di magnesio avevano una dimensione massima di 75 μm .

Si può usare la miscela di polveri detta sopra come descritto nell'esempio 1, per riparare un blocco refrattario di Corhart (Marchio registrato) Zac (composizione : allumina/zircone/ossido di zirconio) in un forno a vasca per la fusione del vetro sotto il livello della superficie di lavoro della massa fusa, dopo che la vasca era stata parzialmente svuotata per dare accesso al sito della riparazione.

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Metodo per riparare un corpo refrattario a base di ossidi proiettando una miscela di polveri contro una superficie di tale corpo a temperatura elevata e in presenza di ossigeno, tale miscela di polveri comprendendo particelle di ossidi refrattari e particelle combustibili che reagiscono in modo esotermico con l'ossigeno per formare un ossido refrattario, caratterizzato dal fatto che le particelle combustibili sono scelte fra magnesio, alluminio, silicio e loro miscele e dal fatto che la miscela di polveri comprende inoltre fino al 10 % in peso di particelle di carburo di silicio.

2. Metodo secondo la riv. 1, in cui il livello del carburo di silicio nella miscela di polveri è almeno l'1 % in peso.

3. Metodo secondo la riv. 1 o 2, in cui il carburo di silicio ha una dimensione delle particelle inferiore a 200 μm .

4. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le particelle di ossidi refrattari comprendono almeno un ossido di cui è formato il corpo refrattario.

5. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il corpo a base di

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

ossidi refrattari è scelto fra corpi contenenti ossido di alluminio e corpi contenenti ossido di magnesio.

6. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui una parte maggiore della miscela di polveri è formata di particelle di ossido refrattario scelte fra magnesia, allumina e loro miscele.

7. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il corpo refrattario da riparare fa parte di una siviera per acciaio fuso.

8. Miscela di polveri per riparare corpi refrattari a base di ossidi, detta miscela comprendendo:

- dall' 80 % al 95 % in peso di particelle refrattarie comprendenti un ossido refrattario; e
- dal 5 % al 20 % in peso di particelle combustibili che reagiscono in modo esotermico con l'ossigeno per formare un ossido refrattario,

caratterizzata dal fatto che dette particelle combustibili vengono scelte tra magnesio, alluminio, silicio e loro miscele e dal fatto che dette particelle refrattarie comprendono fino al 10 % in peso della miscela totale di particelle di carburo di silicio.

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

9. Miscela di polveri secondo la riv. 8,
comprendente:

- dall'80 % al 94 % in peso di particelle di ossido
refrattario scelte fra particelle di allumina,
magnesia e loro miscele;

- dall'1 % al 5 % in peso di particelle di carburo
di silicio, e

- dal 5 % al 15 % in peso di dette particelle
combustibili.

PER INCARICO
UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

LAURA GUAZZO

Laura Guazzo

