

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0618082-5 A2**

(22) Data de Depósito: 27/10/2006
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)



(51) *Int.Cl.:*

C04B 35/01 2006.01
C04B 35/04 2006.01
C04B 35/043 2006.01
C04B 35/532 2006.01
C04B 35/66 2006.01

(54) Título: **ARTIGOS MOLDADOS OU MASSAS RESISTENTES AO FOGO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 29/10/2005 DE 10 2005 051 953.9

(73) Titular(es): Technische Universität Bergakademie Freiberg

(72) Inventor(es): Christos G. Aneziris, Jana Hubalkova

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT DE2006001911 de 27/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/048406 de 03/05/2007

(57) **Resumo:** ARTIGOS MOLDADOS OU MASSAS RESISTENTES AO FOGO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO. A presente invenção refere-se a artigos moldados ou massas resistentes a fogo, assim como a um processo para a obtenção de uma fase de aglutinante de elevada densidade em produtos de óxido de magnésio, óxido de alumínio, mulita de zircônio, dióxido de zircônio, espinélio de aluminato de magnésio, bauxita, óxido de itrio, carbetos de silício, nitreto de silício ou nitreto de boro, ou misturas de produtos ligados a carbono, tais como rochas ligadas a carbono, placas corrediças ligadas a carbono ou bocais submersos ligados a carbono ou produtos contendo carbono e/ou ligados a carbono, vazados, ou rolhas ligadas a carbono, que têm propriedades mecânicas, térmicas e químicas aperfeiçoadas. A matriz de aglutinante dos artigos moldados ou massas resistentes ao fogo contém fases de carbetos de titânio e/ou de carbonitreto de titânio. Os artigos moldados ou massas resistentes ao fogo são compostos por grãos resistentes ao fogo oxidicos e/ou não oxidicos e/ou contendo carbono à base de uma mistura carbonizada e de um aglutinante ao qual são adicionados dióxido de titânio de grãos finos, ilmenita, FeTiO_3 , CaTiO_3 , MgTiO_3 , BaTiO_3 , ou suas combinações, ou partículas adicionais de um ou vários metais elementares.



PI0618082-5

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ARTIGOS MOLDADOS OU MASSAS RESISTENTES AO FOGO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO".

A presente invenção refere-se a artigos moldados ou massas, assim como a um processo para se conseguir uma fase de aglutinante altamente rígida em produtos ligados a carbono de óxido de magnésio, de óxido de alumínio, de mulita de zircônio, dióxido de zircônio, de espinélio de aluminato de magnésio, de bauxita, de óxido de ítrio, de carbetos de silício, de nitreto de silício, de nitreto de boro ou de suas misturas, tais como, por exemplo, tijolos ligados a carbono comprimido, placas corrediças ligadas a carbono ou bocais submersos ligados a carbono ou produtos contendo carbono e/ou ligados a carbono, vazados, ou rolhas ligadas a carbono, com propriedades mecânicas, térmicas e químicas aperfeiçoadas. O processo pode ser empregado, de acordo com a invenção, também para a preparação de produtos resistentes ao fogo sem aditivos de carbono.

Produtos ligados a carbono encontram uma ampla aplicação como revestimento em vasos metalúrgicos, tais como, por exemplo, como rochas de magnésia ligadas a carbono, em conversores, ou como componentes-chave, tais como, por exemplo, bocais submersos ou placas corrediças ou rolhas ou canais de vazamento no setor de vazamento contínuo. Produtos resistentes ao fogo ligados a carbono são empregados, além disso, em vasos de transporte, tais como, por exemplo, painéis de fundição, ou na indústria química ou na indústria de incineração de rejeitos, como tubos resistentes à temperatura, ou na indústria de cimento, como material de revestimento. Como aglutinantes, servem, por exemplo, resinas de fenol, tais como, por exemplo, resóis ou novolacas, piches artificiais, tais como, por exemplo, Carbores, ou piches de carvão mineral ou betumes. Para a otimização da resistência à oxidação de produtos contendo carbono, são empregados, preponderantemente, aditivos metálicos, tais como, por exemplo, Si ou Al ou Mg.

No documento publicado DE 199 54 893 A1, são apresentados produtos ligados a carbono com comportamento de oxidação aperfeiçoado.

Por meio da adição de uma substância cataliticamente ativa a partir do grupo dos compostos facilmente redutíveis dos elementos de transição, especialmente metallocenos ou metalo-benzoatos ou metalo-naftenatos do cobre, do cromo, do níquel ou do ferro, no componente de resina artificial, abaixo de
5 1.000°C, origina-se um carbono altamente grafitizado cristalinamente, que auxilia nas propriedades químicas aperfeiçoadas.

Na publicação "Efeito de Óxidos Refratários sobre a Oxidação de Grafite e Carbono Amorfo" de Akira Jamaguchi et al., em J. Amer. Ceram. Society, são misturados em conjunto grafite e carbono amorfo sem aglutinante, com Al_2O_3 , MgO , TiO_2 e ZrO_2 e examinados com respeito à "exotermia", por meio de termoanálise até 1.000°C.
10

As proeminentes propriedades de corrosão, de erosão, de abrasão e de oxidação da fase de TiCN são conhecidas desde os anos 90, a partir dos revestimentos de ferramentas metálicas por meio de CVD (Deposição com Vapor Químico) ("Estruturas de banda de nitretos e carbonitretos de titânio subestequiométricos: investigações espectroscópicas e teóricas", M. Guemmanz, G. Moraitis, J. Phys: Condens. Matter 9 (1997) 8453-8463). Até
15 então, não havia, contudo, de modo algum, cogitações de se empregar tais compostos de titânio também para a obtenção de artigos moldados resistentes ao fogo.
20

Para o usuário de artigos moldados resistentes ao fogo em elevadas temperaturas de aplicação, especialmente acima de 1.500°C, são, entretanto, ainda desejadas propriedades mecânicas, térmicas e químicas aperfeiçoadas, a fim de se elevar a vida útil dos produtos resistentes ao fogo
25 altamente solicitados.

DE 199 35 251 A1 revela a aplicação de materiais particulados contendo TiO_2 como aditivo para produtos resistentes ao fogo, em que os materiais contendo TiO_2 são adicionados à mistura de agregados e de aglutinantes. Nesse caso, o TiO_2 cristalino permanece no produto. Quando da
30 penetração de escórias ou massas em fusão líquidas, dilui-se a fração de TiO_2 e reage-se para formar nitreto de titânio ou carbonitreto de titânio. Essa reação influencia tanto a estabilidade desse produto resistente ao fogo, co-

mo também as escórias ou massas em fusão que entram em contato com esse produto.

EP 1.275.626 A1 revela materiais resistentes ao fogo ligados a carbono, que são preparados a partir de uma mistura de 5 - 85% em peso de carbono, 5 - 15% em peso de óxido de alumínio ou de uma mistura de 5
5 de carbono, 5 - 15% em peso de óxido de alumínio ou de uma mistura de óxido de alumínio e de outros materiais, 5 - 15% em peso de silício metálico, 5 - 20% em peso de Ti, TiN, TiCN e/ou TiC. A essa mistura de partida adiciona-se aglutinante, amassa-se, conforma-se e comprime-se a mistura para formar um artigo moldado, que, então, carboniza-se a 1.250°C. Independentemente do fato de que os aditivos de Ti são caros, permanece o aditivo de Ti
10 cristalino nos materiais resistentes ao fogo.

A invenção tem por base a tarefa de se conseguir artigos moldados ou massas resistentes ao fogo, com ou sem aditivos de carbono, que sejam conformáveis termoplasticamente e que, além disso, apresentem um
15 comportamento termomecânico e de oxidação aperfeiçoado, assim como uma fase de aglutinante altamente rígida.

De acordo com a invenção, a tarefa é solucionada por artigos moldados ou massas resistentes ao fogo à base de uma mistura carbonizada a partir de grãos resistentes ao fogo oxídicas e/ou não oxídicas e/ou con-
20 tendo carbono e de um aglutinante, ao qual é adicionado dióxido de titânio de grãos finos ou ilmenita ou FeTiO_3 ou CaTiO_3 ou MgTiO_3 ou BaTiO_3 , ou uma combinação deles, os quais se adiciona adicionalmente partículas de um ou mais metais elementares, e nos quais a matriz de aglutinante contém fases de carbetos de titânio e/ou de carbonitreto de titânio.

25 A adição de dióxido de titânio de grãos finos ou ilmenita ou FeTiO_3 ou CaTiO_3 ou MgTiO_3 ou BaTiO_3 ou, adicionalmente, de partículas de um ou mais metais elementares, conduz a uma matriz de aglutinante altamente rígida com fases de carbetos de titânio e/ou de carbonitreto de titânio dos artigos moldados ou massas resistentes ao fogo de acordo com a inven-
30 ção. Se, adicionalmente forem adicionadas partículas de um ou mais metais elementares, a matriz de aglutinante contém, além de fases de carbetos de titânio e/ou de carbonitreto de titânio, além disso, carbetos de metais e/ou

oxicarbeto de metais cristalinos. Em comparação ao estado da técnica, as fases de carbeto de titânio e/ou de carbonitreto de titânio e, quando da adição de metal, além disso, os carbeto de metais ou os oxicarbeto de metais, estabilizam os artigos moldados ou massas resistentes ao fogo de acordo com a invenção, na aplicação em alta temperatura.

As partículas de um ou mais metais são escolhidas a partir de Al, Si, Ti, Mg, Fe, Mo e/ou W. Além da adição imediata ao aglutinante, as partículas também podem ser adicionadas à mistura a partir de grãos resistentes ao fogo e aglutinante.

Os grãos resistentes ao fogo oxídicos consistem em óxido de magnésio ou óxido de alumínio ou mulita de zircônio ou dióxido de zircônio ou espinélio de aluminato de magnésio ou bauxita ou óxido de ítrio ou misturas desses óxidos.

Os grãos resistentes ao fogo não oxídicos consistem em carbeto de silício ou em nitreto de silício ou nitreto de boro ou suas misturas.

Os grãos resistentes ao fogo contendo carbono consistem em grafite e/ou negro-de-fumo.

Em uma concretização vantajosa da invenção, os artigos moldados ou massas resistentes ao fogo são construídas à base de uma mistura carbonizada a partir de óxido de magnésio e de um aglutinante, ao qual é adicionado dióxido de titânio de grãos finos e alumínio elementar, sendo que sua matriz de aglutinante contém fases de carbeto de titânio e/ou de carbonitreto de titânio, assim como carbeto de titânio (TiC), carbeto de alumínio (Al_4C_3) e carbeto de alumínio e titânio ($\text{Al}_2\text{Ti}_4\text{C}$) e oxicarbeto de alumínio (Al_2OC), em temperaturas de carbonização de até 1.000°C . Em temperaturas de carbonização mais elevadas acima de 1.500°C , a fase de aglutinante contém fases de carbeto de titânio e de carbeto de alumínio cristalinas, estáveis.

De acordo com a invenção, os artigos moldados e massas resistentes ao fogo são preparados a partir de uma mistura de grãos resistentes ao fogo oxídicos e/ou não oxídicos e/ou contendo carbono e de um aglutinante à base de resina sintética e/ou betume e/ou piche artificial e/ou piche.

Nesse caso, são adicionados, ao aglutinante, dióxido de titânio de grãos finos ou ilmenita ou FeTiO_3 ou CaTiO_3 ou MgTiO_3 ou BaTiO_3 , ou, adicionalmente, partículas de um ou mais metais elementares deles, e a mistura é carbonizada em uma temperatura, na qual sejam geradas, *in situ*, na matriz de aglutinante, fases de carbeto de titânio e/ou de carbonitreto de titânio e/ou carbeto de metal e/ou oxicarbeto de metal e/ou outros carbetos e/ou oxicarbetos, em função da adição metálica.

No caso da adição individual de dióxido de titânio ao aglutinante, a temperatura de carbonização é maior do que 1.200°C . Outras fases de carbeto de titânio e/ou de carbonitreto de titânio se originam também em temperaturas mais elevadas ou durante a utilização nas temperaturas de aplicação.

Quando da adição de ilmenita e/ou FeTiO_3 e/ou CaTiO_3 e/ou MgTiO_3 e/ou BaTiO_3 , com ou sem TiO_2 , ao aglutinante, a temperatura de carbonização deve ser menor do que 1.200°C , de preferência, menor do que 1.000°C .

Em uma concepção vantajosa do processo de acordo com a invenção, são adicionados, à mistura e/ou ao aglutinante, partículas de um ou mais metais elementares, escolhidos a partir de Al, Si, Ti, Y, Mg, Fe, Mo ou W. Para a obtenção de matriz de aglutinante com fases de carbeto de titânio e/ou de carbonitreto de titânio, a temperatura de carbonização deve ser menor do que 1.200°C .

Os grãos resistentes ao fogo oxídicos consistem em óxido de magnésio ou em óxido de alumínio ou em mulita de zircônio ou em dióxido de zircônio ou em espinélio de aluminato de magnésio ou em bauxita ou em óxido de ítrio ou em misturas desses óxidos.

Os grãos resistentes ao fogo não oxídicos consistem em carbeto de silício ou em nitreto de silício ou em nitreto de boro ou em suas misturas.

Os grãos resistentes ao fogo contendo carbono consistem em grafite e/ou negro-de-fumo.

Ao aglutinante, são adicionados dióxido de titânio e/ou ilmenita e/ou FeTiO_3 e/ou CaTiO_3 e/ou MgTiO_3 e/ou BaTiO_3 em uma quantidade de,

no máximo, 2% em peso, de preferência, 0,3 até 1,5% em peso.

O metal elementar é adicionado em uma quantidade de, no máximo, 3% em peso, com relação à mistura empregada, de preferência, 1 até 2% em peso.

5 De acordo com a invenção, são adicionados dióxido de titânio (TiO_2) de grãos finos ou matérias-primas contendo titânio, de grãos finos, ou materiais contendo titânio, de grãos finos, com ou sem um metal à base de Al, Mg, Si, Ti, Fe, Y ou suas misturas, ao aglutinante à base de resina sintética, de betume ou de piche sintético ou de piche ou de suas misturas, e mis-
10 turados com outros grãos de grafite com ou sem negro-de-fumo e com diferentes frações de óxidos resistentes ao fogo, tais como, por exemplo, MgO ou Al_2O_3 ou ZrO_2 , em um misturador intensivo e convertidos em produtos por meio de compressão ou vazamento com ou sem a adição de água, condensação ou cimento. De acordo com a invenção, os produtos, depois do car-
15 bonização até 1.000°C ou depois de um processo de carbonização entre 1.300 e 1.500°C , obtêm uma fase de aglutinante, que apresenta pronunciadas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Como matérias-primas contendo titânio ou materiais contendo titânio, servem ilmenita, FeTiO_3 , CaTiO_3 , MgTiO_3 , BaTiO_3 . No caso de titanatos de ferro ou de minérios de titânio
20 e ferro, podem ser favorecidas tanto reações para a obtenção de grafite abaixo de 1.000°C , como também reações para a obtenção de carbetos de titânio e/ou de carbonitreto de titânio na fase de aglutinante.

A adição de dióxido de titânio de grãos finos e/ou de ilmenita e/ou FeTiO_3 e/ou CaTiO_3 e/ou MgTiO_3 e/ou BaTiO_3 e, adicionalmente, de
25 partículas de um ou mais metais elementares, exclusivamente ao aglutinante, conduz a uma matriz de aglutinante altamente rígida dos artigos moldados ou massas resistentes ao fogo, preparados de acordo com a invenção, com fases de carbetos de titânio e/ou de carbonitreto de titânio ou, adicionalmente, com carbetos de metal e/ou oxicarbeto de metal, quando da adição de
30 metal. Em comparação com o estado da técnica, as fases de carbetos de titânio e/ou de carbonitreto de titânio, geradas *in situ*, e/ou carbetos de metais e/ou oxicarbeto de metais, aperfeiçoam, na matriz de aglutinante, as propri-

edades mecânicas, térmicas e químicas dos artigos moldados ou massas resistentes ao fogo, de acordo com a invenção, na aplicação em temperatura elevada. Adicionalmente, elas aumentam a sua estabilidade a vazamentos.

- No caso de produtos resistentes ao fogo, a fase de aglutinante é o membro mais fraco na estrutura. De acordo com a invenção, de acordo com a rota sugerida, pela adição desses aditivos ao aglutinante e pela geração dessas fases na matriz de aglutinante, a fortalecida a fase de aglutinante. De acordo com a invenção, as fases obtidas permanecem cristalinas também em temperaturas de carbonização ou de aplicação mais elevadas.
- 10 No caso de temperaturas de carbonização mais elevadas, acima de 1.500°C, formam-se fases de carbeto de titânio e de carbeto de metal cristalinas, estáveis.

- O tamanho de grãos do dióxido de titânio e/ou da ilmenita e/ou do FeTiO_3 e/ou do CaTiO_3 e/ou do MgTiO_3 e/ou do BaTiO_3 é menor do que 5 μm , de preferência, menor do que 2 μm .

O tamanho de partículas do metal adicionado está entre 5 até 150 μm .

- Em uma concretização vantajosa do processo de acordo com a invenção, são preparados os artigos moldados ou massas resistentes ao fogo, à base de uma mistura de óxido de magnésio e de um aglutinante, ao qual dióxido de titânio de grãos finos e alumínio elementar são adicionados, e carbonizados em até 1.000°C. Os artigos moldados ou massas produzidos desta maneira contêm fases de carbeto de titânio e/ou de carbonitreto de titânio, assim como carbeto de titânio (TiC), carbeto de alumínio (Al_4C_3) e carbeto de titânio e alumínio ($\text{Al}_2\text{Ti}_4\text{C}$) e oxicarbeto de alumínio (Al_2OC) na matriz de aglutinante.

Exemplos de concretizações da invenção são descritos abaixo em detalhes:

- As vantajosas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, de acordo com a invenção, são demonstradas com base nos produtos de óxido de magnésio ligados a carbono para aplicações metalúrgicas no conversor. Amostras de laboratório cilíndricas de 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura

são produzidos a partir de três misturas, por meio de compressão unidirecional, em uma pressão de 120 MPa. As misturas são listadas na Tabela 1.

Na mistura 2 (Tabela 1), de acordo com a invenção, as formas de carbonitreto de titânio ($\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$) na fase de aglutinante com uma pequena quantidade de dióxido de titânio não reagido, em uma temperatura de aplicação acima de 1.300°C , com a adição única de TiO_2 sem metal adicionado. Partindo-se de 1.500°C , de acordo com a invenção, somente existe carbonitreto de titânio (TiCN) na fase de aglutinante, que confere resistência à oxidação, resistência mecânica e resistência ao choque térmico substancialmente mais elevadas, ao produto ligado a carbono, comparado com um produto ligado a resina sintética tendo somente alumínio adicionado.

Na mistura 3 (Tabela 1), de acordo com a invenção, em uma temperatura acima de 1.000°C , com a adição de TiO_2 e metal com base em alumínio, carbeto de titânio (TiC), carbeto de alumínio (Al_4C_3) e carbeto de titânio e alumínio ($\text{Al}_2\text{Ti}_4\text{C}$) e forma de oxicarbeto de alumínio (Al_2OC). Em temperaturas mais elevadas e, em particular, à 1.500°C , de acordo com a invenção, a fase de aglutinante consiste predominantemente em carbeto de alumínio e carbeto de titânio. Essas duas fases na matriz de aglutinante, de acordo com a invenção, já partindo-se de 1.000°C , conferem resistência à oxidação, resistência mecânica e resistência ao choque térmico substancialmente mais elevadas ao produto ligado a carbono, comparado com um produto ligado a resina sintética tendo somente aditivos contendo alumínio.

A mistura 1 é uma mistura de comparação de acordo com a técnica anterior.

25 TABELA 1: COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS 1, 2 E 3.

Material	Mistura 1		Mistura 2		Mistura 3	
	%	Massa [g]	%	Massa [g]	%	Massa [g]
MgO 2-4 mm	20,5	615	20,16	604,80	20,16	604,80
MgO 1-2 mm	32,5	975	32,43	972,90	32,43	972,90
MgO 0-1 mm	22,0	660	21,91	657,30	21,91	657,30
MgO (farinha)	13	390	13,15	394,50	13,15	394,50
Grafite	12	360	11,95	358,50	11,95	358,50
$\text{TiO}_2 < 1 \mu\text{m}$	-	-	0,40	12,00	0,4	12

Material	Mistura 1		Mistura 2		Mistura 3	
	%	Massa [g]	%	Massa [g]	%	Massa [g]
Relacionado a aproximadamente. 3.000 g.						
Alumínio	2,5	75	-	-	2,5	75
Novolak (Resina Sintética)	2,2	66	2,2	66	2,2	66
Hexa (Resina Sintética)	0,22	6,6	0,22	6,6	0,22	6,6
Carbores (Piche Sintético)	1,0	30	1,0	30	1,0	30

A Tabela 2 mostra, depois da carbonização a 1.000°C, as porosidades abertas, as resistências compressivas à frio e as profundidades de oxidação seguindo-se a um teste de oxidação em atmosfera de oxigênio à 1.200°C e depois de 3 horas.

5 TABELA 2: PROPRIEDADES DAS MISTURAS 1, 2 E 3.

	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3
Porosidade aberta em [% em vol]	13,04	13,1	11,3
Resistência compressiva a frio em [MPa]	22	23	32
Profundidade de oxidação em [mm]	8-10	2-3	1-2

10 As misturas 2 e 3 têm profundidades de oxidação substancialmente menores e a mistura 3 tem, adicionalmente, notável resistência. As propriedades mecânicas, térmicas e químicas das misturas 2 e 3, tendo a adição de dióxido de titânio no aglutinante, são particularmente adicionalmente reforçadas nas elevadas temperatura de aplicação acima de 1.500°C, devido à formação pronunciada, em temperaturas mais elevadas, das fases muito consistentes de carbetos de titânio e de carbonitreto de titânio na matriz de aglutinante. Dependendo do sistema resistente ao fogo, a adição única de dióxido de titânio pode conferir vantagens consideráveis ao produto resis-

tente ao fogo, devido à resistência à oxidação e a estabilidade substancialmente mais elevadas da fase de carbonitreto de titânio, em comparação com a fase de carбето de alumínio.

5 A Figura 1 mostra uma fotografia REM (microscópio eletrônico de varredura) de um mau alinhamento da mistura 2 carbonizada com fases de TiCN. O tamanho de grãos do TiCN produzido *in situ* se situa na faixa do nanômetro. Isso também confere elevada resistência à fase de aglutinante, que é, portanto, reforçada mecanicamente e termodinamicamente.

10 A Figura 2 mostra produtos ligados a carbono de MgO-C, carbonizados a 1.000°C e depois de um teste de resistência à oxidação a 1.200°C em ar durante 3 horas, (da esquerda para a direita) produto de MgO-C com base em aglutinante de Novolaca sem aditivos, com adição de Al e TiO₂. A profundidade de oxidação /descarburização é reduzida por meio da adição única de TiO₂. A resistência à oxidação é adicionalmente reforçada por com-
15 binação da adição de TiO₂ e Al. Virtualmente nenhum sinal de descarburização é visível.

A Figura 3 e a Figura 4 mostram fotografias REM (microscópio eletrônico de varredura) de superfícies de fratura da matriz de aglutinante a partir da mistura 3, com adições de Al e TiO₂. As estruturas em forma de hal-
20 ter que se formam a partir de carбето de alumínio, oxicarбето de alumínio e carбето de titânio conferem notáveis propriedades termomecânicas, incluindo resistência à oxidação e à corrosão, aos produtos resistentes ao fogo.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigos moldados ou massas resistentes ao fogo com base em uma mistura carbonizada de grãos resistentes ao fogo oxídicos e/ou não oxídicos e/ou contendo carbono e um aglutinante, à qual são adicionados dióxido de titânio de grãos finos ou ilmenita ou FeTiO_3 ou CaTiO_3 ou MgTiO_3 ou BaTiO_3 , ou uma combinação deles, ou, adicionalmente, partículas de um ou mais metais elementares, e sendo que a matriz de aglutinante contém fases de carbeto de titânio e/ou de carbonitreto de titânio.

2. Artigos moldados ou massas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que as partículas de um ou mais metais elementares são selecionados a partir de Al, Si, Ti, Mg, Fe, Mo e/ou W, e pelo fato de que a matriz de aglutinante contém adicionalmente carbeto de metais e/ou oxicarbeto de metais.

3. Artigos moldados ou massas, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizados pelo fato de que os grãos resistentes ao fogo oxídicos consistem em óxido de magnésio ou óxido de alumínio ou mulita de zircônia ou dióxido de zircônio ou espinélio de aluminato de magnésio ou bauxita ou óxido de ítrio ou misturas destes óxidos, pelo fato de que os grãos resistentes ao fogo não oxídicos consistem em carbeto de silício ou nitreto de silício ou nitreto de boro ou suas misturas, e pelo fato de que os grãos resistentes ao fogo contendo carbono consistem em grafite e/ou negro-de-fumo.

4. Processo para a produção de artigos moldados ou massas resistentes ao fogo a partir de uma mistura de grãos resistentes ao fogo oxídicos e/ou não oxídicos e/ou contendo carbono com um aglutinante à base de uma resina sintética e/ou betume e/ou piche sintético e/ou piche natural, caracterizado pelo fato de que dióxido de titânio de grãos finos e/ou ilmenita e/ou FeTiO_3 e/ou CaTiO_3 e/ou MgTiO_3 e/ou BaTiO_3 são adicionados ao aglutinante, e pelo fato de que a mistura é carbonizada em uma temperatura, na qual as fases de carbeto de titânio e/ou de carbonitreto de titânio são produzidas na matriz de aglutinante.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que, com a adição única de dióxido de titânio, a temperatura de

carbonização é maior do que 1.200°C.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que, com a adição de ilmenita e/ou de FeTiO_3 e/ou de CaTiO_3 e/ou de MgTiO_3 e/ou BaTiO_3 , com ou sem TiO_2 , a temperatura de carbonização é menor do que 1.200°C.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que, adicionalmente, partículas de um ou mais metais elementares, selecionados a partir de Al, Si, Ti, Y, Mg, Fe, Mo e/ou W, são adicionados à mistura e/ou ao aglutinante, pelo fato de que a mistura é carbonizada a 1.000°C, sendo que fases de carbeto de titânio e/ou de carbonitreto de titânio e carbetos de metal e/ou oxicarbeto de metal são produzidos na matriz de aglutinante.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 7, caracterizado pelo fato de que os grãos resistentes ao fogo oxídicos são óxido de magnésio, óxido de alumínio, mulita de zircônia, dióxido de zircônio, espinélio de aluminato de magnésio, bauxita ou óxido de ítrio ou misturas destes óxidos, pelo fato de que os grãos resistentes ao fogo não oxídicos são carbeto de silício, nitreto de silício, nitreto de boro ou suas misturas, e pelo fato de que os grãos resistentes ao fogo contendo carbono consistem em grafite e/ou negro-de-fumo.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 8, caracterizado pelo fato de que dióxido de titânio de grãos finos e/ou ilmenita e/ou FeTiO_3 e/ou CaTiO_3 e/ou MgTiO_3 e/ou BaTiO_3 , em uma quantidade máxima de 2% em peso, são adicionados ao aglutinante.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 9, caracterizado pelo fato de que partículas de um ou mais metais elementares, em uma quantidade máxima de 3% em peso, com relação à mistura, são adicionados ao aglutinante ou à mistura.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 10, caracterizado pelo fato de que a mistura é conformada e comprimida antes da carbonização, a fim de produzir artigos moldados.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações

de 4 a 11, caracterizado pelo fato de que o tamanho de grão do dióxido de titânio e/ou da ilmenita e/ou do FeTiO_3 e/ou do CaTiO_3 e/ou do MgTiO_3 e/ou do BaTiO_3 é menor do que $5\text{ }\mu\text{m}$.

5 13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 12, caracterizado pelo fato de que o tamanho de partícula do metal adicionado é de $5\text{ }\mu\text{m}$ a $150\text{ }\mu\text{m}$.

14. Aplicação de um artigo moldado resistente ao fog ou de uma massa resistente ao fogo, de acordo com as reivindicações de 1 a 3, para produtos ligados a carbono ou produtos contendo carbono.

10 15. Aplicação, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de os produtos ligados a carbono são tijolos ligados a carbono comprimidos, placas corrediças ligadas a carbono ou bocais submersos ligados a carbono ou produtos contendo carbono vazados ou rolhas ligadas a carbono.

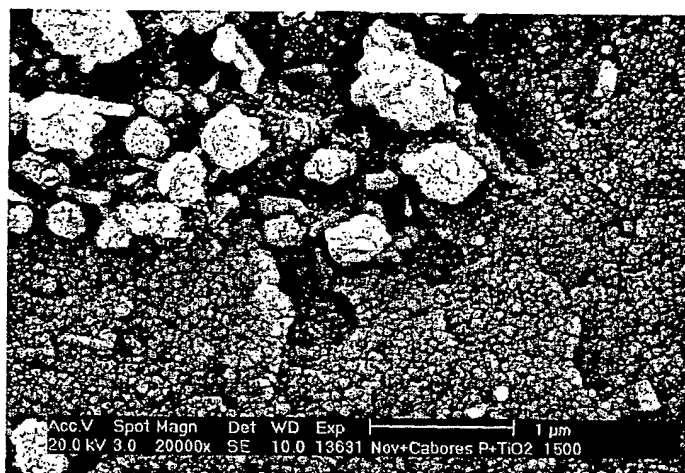


Fig. 1



Fig. 2

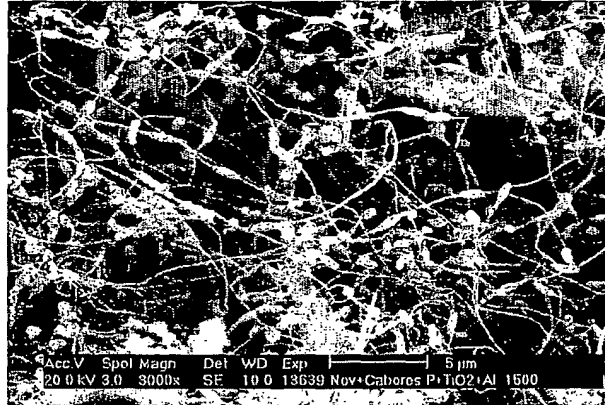


Fig.3

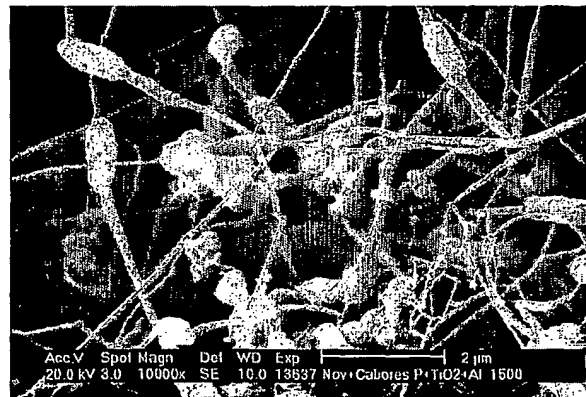


Fig.4

RESUMO

Patente de Invenção: **"ARTIGOS MOLDADOS OU MASSAS RESISTENTES AO FOGO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO"**.

A presente invenção refere-se a artigos moldados ou massas
5 resistentes a fogo, assim como a um processo para a obtenção de uma fase
de aglutinante de elevada densidade em produtos de óxido de magnésio,
óxido de alumínio, mulita de zircônio, dióxido de zircônio, espinélio de alumi-
nato de magnésio, bauxita, óxido de ítrio, carbeto de silício, nitreto de silício
ou nitreto de boro, ou misturas de produtos ligados a carbono, tais como ro-
10 chas ligadas a carbono, placas corrediças ligadas a carbono ou bocais sub-
mersos ligados a carbono ou produtos contendo carbono e/ou ligados a car-
bono, vazados, ou rolhas ligadas a carbono, que têm propriedades mecâni-
cas, térmicas e químicas aperfeiçoadas. A matriz de aglutinante dos artigos
moldados ou massas resistentes ao fogo contém fases de carbeto de titânio
15 e/ou de carbonitreto de titânio. Os artigos moldados ou massas resistentes
ao fogo são compostos por grãos resistentes ao fogo oxídicos e/ou não oxí-
dicos e/ou contendo carbono à base de uma mistura carbonizada e de um
aglutinante ao qual são adicionados dióxido de titânio de grãos finos, ilmeni-
ta, FeTiO_3 , CaTiO_3 , MgTiO_3 , BaTiO_3 , ou suas combinações, ou partículas
20 adicionais de um ou vários metais elementares.