



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

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900000598
Data Deposito	19/11/1982
Data Pubblicazione	19/05/1984

Titolo

MATERIALE CRISTALLINO A BASE DI VETRO E PROCEDIMENTO PER PRODURLO
--

"MATERIALE CRISTALLINO A BASE DI VETRO E PROCEDIMENTO PER
PRODURLO".

MOSKOVSKY KHMICO-TEKHNOLOGICHESKY INSTITUT IMENI D.I.

MENDELEEVA, con sede a Mosca (U.R.S.S.)

Inv.des.: Nikolai Mikheevich PAVLUSHKIN, Nikolai Pavlovich
KOBANOV, Pavel Dzhibraelovich SARKISOV, Vitaly Sergeevich
SCHUKIN, Ljudmila Alexeevna ORLOVA, Vladimir Mikhailovich
PESHKOV, Olga Nikolaevna BORISOVA, Galina Vladlenovna
PODLESNAYA e Leilya Safovna KHAIRETDINOVA.



=o=o=o=o=o=

Depositata il

19 NOV. 1982

al No.

24353 A/82

=o=o=o=o=o=

RIASSUNTO

Il materiale cristallino a base di vetro secondo
la presente invenzione ha un aspetto simile al granito e con-
siste essenzialmente in cristalli di beta-wollastonite sotto
forma di sferoliti con le seguenti proporzioni dei componenti,
in percentuale in peso:

SiO_2	55,0-60,0
Al_2O_3	6,0-9,0
CaO	17,0-25,0
MgO	3,0-10,0
K_2O	5,0-7,0

Na_2O

1,0-2,0

 F^-

1,0-2,5

Il procedimento per la produzione di questo materiale consiste nella formatura del vetro da una fusione contenente SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , F^- , il suo raffreddamento ad una temperatura di 30-50°C al di sotto della temperatura di vetrificazione, e un trattamento termico del vetro per convertirlo nel sopra menzionato materiale di vetro cristallino.

o=o=o=o=o=o=o

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda materiali da costruzione e più in particolare un materiale cristallino a base di vetro ed un procedimento per produrlo.

Il materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione simula il granito che si trova in natura nel suo aspetto ed ha proprietà fisico-meccaniche superiori, per cui esso è utile quale materiale decorativo sia per facciate esterne che interne di diverse costruzioni, case, stazioni di metrò.

I materiali decorativi a base di vetro della tecnica nota che simulavano il granito e marmo disponibili in natura usano la capacità della beta-wollastonite di essere cristallizzata durante il trattamento termico sotto forma di cristalli aghiformi crescenti verso l'interno dalla super-

ficie dell'articolo perpendicolarmente ad essa. Il vetro è fuso ad una temperatura nell'intervallo di 1300-1550°C a seconda della composizione del vetro.

Gli articoli sagomati sono trattati ad una temperatura nell'intervallo da 1000 a 1200°C per ottenere piastre di un materiale cristallino a base di vetro con la superficie che simula il marmo. Le composizioni di vetro sono nell'intervallo determinato dal campo di cristallizzazione della beta-wollastonite. E' noto nella tecnica un materiale cristallino a base di vetro avente la seguente composizione in percentuale in peso:

SiO_2	40-75
Al_2O_3	3-35
CaO	15-40

la quantità totale di questi componenti superando il 90% in peso.

Il materiale può anche incorporare un agente colorante di tipo ossido (Fe_2O_3 , CoO , NiO) in una quantità da 0,05 a 4,0% in peso.

Il procedimento per produrre manufatti da tale materiale consiste nel formare manufatti dalla fusione di vetro ed ulteriormente trattare termicamente i manufatti in vetro risultanti secondo il seguente programma: aumento della temperatura a 700°C alla velocità di 300°C/ora (prima fase del trattamento termico), aumento della temperatura da

700 a 1200°C/ad una velocità di 120-130°C/ora e una permanenza a 1200°C per un'ora (seconda fase del trattamento termico). Allo scopo di evitare deformazioni dei manufatti durante il trattamento termico, la superficie del manufatto è prerivestita con un agente refrattario che accelera la crescita di cristalli; come tali agenti si possono usare sospensioni acquose di Al_2O_3 e ZrO_2 (si veda brevetto britannico n. 1.342.823).

E' anche noto nella tecnica un materiale cristallino a base di vetro dall'aspetto del marmo-granito (si veda il brevetto USA n. 2.955.989) che è prodotto sinterizzando granuli di vetro e cristallizzandoli alla temperatura di 1150°C. Durante il trattamento termico i cristalli aghiformi di beta-wollastonite crescono verso l'interno dalle superfici dei granuli perpendicolarmente ad esse. Il vetro è ottenuto da fusioni contenenti SiO_2 -CaO- Al_2O_3 e SiO_2 -CaO- Al_2O_3 -ZnO che sono versate in acqua per produrre granuli. Seguendo questo procedimento, i granuli prodotti in via preliminare sono caricati in uno stampo che è posto in un forno per sinterizzazione e cristallizzazione. Invece di granuli si possono anche sinterizzare bastoncini in vetro con un diametro di 2-5 mm ed una lunghezza da 100 cm; il granulato di vetro incolore può essere intermiscelato con granulato di vetro colorato; per ottenere un materiale colorato, delle soluzioni acquose di sali (ad esempio NiCl_2) sono spruzzate sulla su-

perficie del granulato. Sono noti nella tecnica processi per la produzione di cosiddetti materiali "a macchie" (si veda il brevetto USA 4.192.666 dell'11.03.80, ed il brevetto USA n. 4.197.105 dell'8.04.80) comprendenti una decorazione di materiali cristallini a base di vetro prodotti da varie formulazioni mediante applicazioni di varie paste coloranti, seguita da un trattamento termico per il fissaggio dell'agente colorante.

E' noto un procedimento per produrre un materiale cristallino a base di vetro, simile al marmo, avente la seguente composizione in percentuale in peso:

SiO_2	40-68
Al_2O_3	4-35
CaO	15-40

In questo processo il vetro è fuso ad una temperatura di 1400-1550°C, formato a guisa di piastre con bordi sporgenti, trattato termicamente ad una temperatura di 1000-1200°C, raffreddato, molato per rimuovere le sporgenze e lucidato.

Durante la cristallizzazione, cristalli aghiformi di beta-wollastonite emergono e crescono nel vetro in direzione perpendicolare alla sua superficie. Dopo la rimozione dei bordi sporgenti mediante molatura compare un modello sulla superficie del campione (si veda il brevetto USA n. 38433343 del 22.10.74).

Per ottenere un buon effetto decorativo sui sopramenzionati materiali cristallini a base di vetro, si impiegano tecniche meccaniche (formatura di sporgenze, fabbricazione di manufatti con una superficie ruvida). La rimozione di difetti mediante molatura rende il procedimento di produzione di tali materiali cristallini a base di vetro più costosa.

Il modello decorativo su questi materiali è di carattere superficiale e può essere eliminato per molatura quando essi sono usati per rivestimento di pavimenti. La fabbricazione di un materiale cristallino a base di vetro sinterizzando granulati fornisce maggiori possibilità di ottenere diversi modelli sulla sua superficie. Tuttavia, questo processo è discontinuo e non si può realizzare una produzione continua sulla sua base. Inoltre, va notato che i manufatti hanno un ritiro notevole durante la sinterizzazione, così che è impossibile ottenere piastre con uno spessore uniforme. Il materiale cristallino a base di vetro risultante è poroso e presenta un elevato assorbimento di acqua che restringe il suo campo di applicazione.

Per la produzione della maggior parte dei sopramenzionati materiali le condizioni di trattamento termico sono caratterizzate da elevate temperature (1100-1200°C). Queste condizioni contribuiscono a consumi maggiori di energia e richiedono l'uso di stampi refrattari nei forni di

cristallizzazione.

La presente invenzione ha come scopo la realizzazione di tale materiale cristallino a base di vetro ed un procedimento per produrlo mediante la selezione di composizioni quantitative qualitative dei componenti in condizioni di processo appropriate, il quale materiale abbia proprietà decorative e fisico-meccaniche migliorate e possa essere prodotto mediante un processo continuo.

Questo scopo è raggiunto mediante la realizzazione di un materiale cristallino a base di vetro contenente SiO_2 , Al_2O_3 , CaO il quale, secondo la presente invenzione, ha un aspetto simile al granito e consiste essenzialmente in cristalli di beta-wollastonite in forma di sferoliti con le seguenti proporzioni dei componenti, in percentuale in peso:

SiO_2	55,0-60,0
Al_2O_3	6,0-9,0
CaO	17,0-25,0
MgO	3,0-10,0
K_2O	5,0-7,0
Na_2O	1,0-2,0
F^-	1,0-2,5

la quantità totale di SiO_2 , Al_2O_3 e CaO essendo al di sotto di 87% in peso.

Il materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione ha caratteristiche decorative migliorate dovute al suo carattere originale ed una lunga durata del modello prodotto dagli sferoliti di beta-wollastonite distribuiti nella massa del materiale; inoltre, esso ha proprietà fisico-meccaniche superiori in confronto a graniti disponibili in natura.

Per ampliare la gamma di colori del materiale secondo la presente invenzione e migliorare le qualità decorative, è consigliabile che esso contenga almeno un agente colorante in una quantità variante da 0,05 a 4,0% in peso.

E' anche desiderabile che il materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione contenga un colorante di tipo ossido il quale, a seconda dello stato di coordinazione-valenza, impartisca vari colori ad un vetro opacizzato e agli sferoliti di beta-wollastonite.

Il materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione consiste dei seguenti componenti presi nelle proporzioni specificate qui di seguito, in percentuale in peso:

SiO_2	55,0-57,0
Al_2O_3	6,0-9,0
CaO	17,0-23,0
MgO	3,0-10,0
Na_2O	1,0-2,0

K_2O	5,5-7,0
F^-	1,5-1,8
Cr_2O_3	0,1-0,3
Co_2O_3	0,1-0,3

Questo materiale incorpora una miscela di coloranti di tipo ossidi Cr_2O_3 e Co_2O_3 che impartiscono colore blu verdastro ad esso.

E' anche desiderabile che il materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione contenga un colorante di tipo colloidale che impartisca un colore definito, ad esempio marrone, al materiale finale ed assicuri una dimensione predeterminata degli sferoliti.

Secondo la presente invenzione il materiale cristallino a base di vetro incorporante un agente colorante di tipo colloidale consiste nei seguenti componenti impiegati nelle seguenti proporzioni, in percentuale in peso:

SiO_2	56, 0-58,0
Al_2O_3	6,0-7,0
CaO	20,0-23,0
MgO	3,0-5,0
Na_2O	1,0-2,0
K_2O	6,0-7,0
F^-	1,5-2,0
Sb_2S_3	2,0-2,5

Per la produzione di un materiale cristallino a base di vetro con caratteristiche di resistenza meccanica elevata è desiderabile che la dimensione degli sferoliti di beta-wollastonite sia nella gamma da circa 0,3 a circa 5 mm.

Il procedimento per produrre il materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione comprende la formatura del vetro da una fusione contenente SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ed un suo trattamento termico fino alla conversione in un materiale cristallino a base di vetro, in cui, secondo la presente invenzione, il vetro è formato da una fusione contenente anche MgO , Na_2O , K_2O , F^- , ed è raffreddato ad una temperatura di 30-50°C al di sotto della temperatura di vetrificazione, ed il trattamento termico del vetro è effettuato fino a che si è convertito in un materiale simile al granito consistente principalmente in cristalli di beta-wollastonite sotto forma di sferoliti.

Il procedimento secondo la presente invenzione è realizzato in condizioni di produzione meccanizzata continua, rendendo così possibile la produzione di materiali di costruzione decorativi con costi di produzione 2-3 volte inferiori in confronto alla produzione di materiali di granito che si trovano in natura.

E' preferibile effettuare il trattamento termico del vetro ad una temperatura di 650-800°C, seguito da un aumento della temperatura ad una velocità di circa 150-200°C/

ora fino a 930-950°C ed il mantenimento quivi del vetro per un periodo di tempo sufficiente a convertirlo nel materiale cristallino a base di vetro simile al granito.

Queste condizioni del processo di trattamento termico realizzano tutti i fattori necessari perchè la cristallizzazione sferolitica della beta-wollastonite assicuri la formazione di un modello originale nell'intera massa del materiale secondo la presente invenzione ed il miglioramento delle sue proprietà fisico-meccaniche in confronto al granito disponibile in natura. Inoltre, queste condizioni rendono possibile evitare la deformazione del vetro durante il suo trattamento termico e diminuire la richiesta di energia per il processo.

Il materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione ha un aspetto simile al granito e consiste essenzialmente in cristalli di beta-wollastonite in forma di sferoliti con le seguenti proporzioni dei componenti, in percentuale in peso:

SiO_2	55,0-60,0
Al_2O_3	6,0-9,0
CaO	17,0-25,0
MgO	3,0-10,0
K_2O	5,0-7,0
Na_2O	1,0-2,0
F^-	1,0-2,5

Il carattere originale del modello formato in questo materiale è assicurato dalla formazione di aggregati di sferoliti contro lo sfondo di vetro opacizzato o vetro cristallizzato con cristalli di piccole dimensioni di colore durante la cristallizzazione in volume.

La presenza di SiO_2 e CaO entro la gamma specificata di concentrazioni assicura la formazione di sferoliti nel trattamento termico del vetro, i quali sferoliti consistono in cristalli di beta-wollastonite ed hanno elevate caratteristiche fisico-chimiche che determinano elevate caratteristiche fisico-meccaniche del materiale cristallino a base di vetro finale.

La presenza di Al_2O_3 , MgO , Na_2O nelle concentrazioni sopra menzionate garantisce particolari caratteristiche di viscosità della fusione di vetro che assicurano la formatura del vetro mediante metodi di pressatura, laminazione continua e colata libera. Per evitare la deformazione di un manufatto durante la cristallizzazione, è richiesto che sia presente nella sua composizione K_2O , il quale aumenta la viscosità del vetro durante il trattamento termico e migliora i processi di liquazione in questo, contribuendo così alla cristallizzazione.

E' stato trovato che le condizioni necessarie per la formazione di sferoliti di cristalli di beta-wollastonite che assicurano il carattere originale del modello formato nel

materiale cristallino a base di vetro, secondo la presente invenzione, sono determinate dai fattori specificati qui di seguito.

Le fasi sviluppate devono appartenere a silicati di tipo a catena.

Il vetro deve avere una struttura di liquazione e una superficie dell'interfaccia sviluppata in maniera sufficientemente elevata. La dimensione delle zone di liquazione deve essere uguale a 0,1-0,2 micron. E' anche importante il fattore di differenziazioni chimica della struttura del vetro così che una delle fasi del vetro abbia una composizione che si avvicina a quella dei cristalli in formazione.

Per la formazione di sferoliti è necessaria una elevata viscosità del sistema, che causa una crescita impedita dei cristalli che risulta in un processo di rottura di individui cristallini ottenendo una struttura sferolitica.

La wollastonite riguarda silicati di tipo a catena e, in condizioni appropriate, essa deve produrre aggregati sferolitici. Per produrre una struttura adatta alla liquazione del vetro ed iniziare la formazione di sferoliti, di $\beta\text{-CaSiO}_3$, nella composizione di vetro deve essere presente fluoro in una quantità strettamente specificata nell'intervallo da 1 a 2,5% in peso. Il fluoro contribuisce alla liquazione del vetro, portando ad una differenziazione chimica delle sue strutture con la formazione di microfasi

arricchite di CaO e F^- , producendo così la superficie di interfaccia. Nella fase di vetro arricchita di fluoro si verifica la separazione di centri di cristallizzazione e la crescita di sferuliti. La quantità di fluoro deve essere non inferiore a 1% in peso allo scopo di assicurare la liquazione e formare un particolare numero di centri di cristallizzazione; allo stesso tempo essa non deve essere superiore a 2,5% in peso, altrimenti il numero di tali centri supererebbe il valore richiesto e si verificherebbe una cristallizzazione a fine dispersione nel volume che porterebbe alla formazione di piroceram (vetro devetrificato).

Grazie alla sua particolare struttura cristallochimica, il materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione ha elevate proprietà fisico-meccaniche, soddisfacendo i requisiti posti ai materiali di costruzione di facciate. La seguente tabella riassume le proprietà fisico meccaniche del materiale secondo la presente invenzione in confronto a granito e marmo disponibili in natura.

(segue Tabella)

Tabella

Unità caratteristica		Materiale secondo l'invenzione	Marmo	Granito
Densità	kg/m	2.600-2.800	2.600-2.800	2.600-2.800
Piegamento				
Resistenza	MPa	25-50	7,2	15
Resistenza a compressione	MPa	300-500	60-300	100-330
Viscosità specifica all'urto	kg·cm/cm ²	1,5-1,7	0,77	1,4
Durezza Moos		7-8	3	circa 7
Resistenza all'abrasione	g/cm ²	0,05-0,25	0,2-2,0	0,1-0,5
Assorbimento di acqua %		0	0,1-0,7	0,1-1,0

Dalle caratteristiche illustrate nella Tabella

di sopra deriva che il materiale secondo la presente invenzione è superiore al granito e marmo nella sua resistenza a piegamento, resistenza a compressione e resistenza all'abrasione. Queste proprietà, come anche la resistenza al fuoco ed intemperie e la resistenza chimica aumentata, lo rendono un materiale di lunga durata oltre che un materiale ad eccellenti caratteristiche decorative. Inoltre, il materiale secondo la presente invenzione non ha affatto caratteristiche di assorbimento di acqua, il che lo rende un materiale indispensabile per la protezione di basamenti di costruzioni contro un'influenza intensa di precipitazioni atmosferiche, come anche per la decorazione di interni di stazioni di metrò.

Il materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione può essere fatto in qualsiasi tonalità di colore a seconda del colore impiegato o di una miscela di agenti coloranti incorporati nella sua composizione in una quantità da 0,05 a 4,0% in peso. Nella preparazione del materiale secondo la presente invenzione si possono usare agenti coloranti di tipo ossido o di tipo colloidale. I coloranti di tipo ossido comprendono ossidi di elementi di valenza variabile. Durante il trattamento termico questi agenti coloranti sono distribuiti in maniera non uniforme entro la fase di vetro e sferoliti a seconda della loro natura cristallografica. La wollastonite sviluppata nella cristal-

lizzazione non è soggetta a sostituzioni isomerfiche ampie poichè porta a diversa colorazione degli sferoliti e delle regioni di vetro opacizzato. Inoltre, gli elementi a valenza variabile durante il trattamento termico e di cristallizzazione tendono a modificare il loro stato di coordinazione il che realizza diversi loro colori. Gli agenti coloranti di tipo acido sono scelti nella serie di Cr_2O_3 , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , Mn_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 . Gli ioni Cr^{3+} impartiscono colori verdi agli sferoliti, di Co^{2+} - blu, Ni^{2+} - grigio; Ti^{3+} - violetto. L'uso di agenti coloranti è possibile non soltanto separatamente ma in combinazione anche, per cui il colore del vetro opacizzato e degli sferoliti ha diverse tonalità a seconda della penetrazione selettiva dell'agente colorante in essi.

Nella fabbricazione del materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione è desiderabile usare agenti coloranti di tipo colloidale - rame, solfuri di antimonio, solfuri di cadmio. Questi agenti coloranti forniscono una gamma di colori che non si può ottenere con gli agenti coloranti di tipo ossido. Così, i colloidi di rame forniscono la possibilità della produzione di un materiale, il solfuro di antimonio - arancione - marrone, il solfuro di cadmio - giallo. Questi agenti coloranti non solo impartiscono un colore richiesto al materiale, ma, mentre presenti nel vetro sotto forma di particelle di dimensioni colloidali,

essi formano interfacce, che facilitano il processo di formazione di sferoliti di β -wollastonite.

La richiedente ha anche sviluppato un procedimento per la produzione del materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione. Questo procedimento consiste nel fatto che una carica che incorpora sabbia di quarzo, scorie di altoforno, gesso, dolomite, allumina, potassa, materiale grezzo contenente fluoro è assoggettata a fusione in un forno di tipo a bagno per la fusione del vetro ad una temperatura da 1450 a 1120°C. In questa fase si possono introdurre nella carica coloranti di tipo ossido o di tipo colloidale. Le proporzioni quantitative dei componenti della carica sono determinate dalla composizione chimica del materiale cristallino a base di vetro. Quindi si effettua la formatura del vetro dalla fusione ottenuta mediante qualsiasi metodo convenzionale: pressatura, colata libera, laminazione continua; quindi il vetro è raffreddato ad una temperatura di 30-50°C inferiore alla temperatura di transizione del vetro T_g ed è sottoposto a trattamento termico. Le condizioni di trattamento termico dipendono dalla composizione del vetro e sono determinate nella prima fase dalla temperatura (650-800°C) che è ulteriormente aumentata a 930-950°C ad una velocità di circa 150-200°C/ora. Il vetro è mantenuto alla temperatura (930-950°C) nella seconda fase per un periodo di tempo sufficiente a convertire il vetro in un materiale cristallino a ba-

se di vetro simile al granito consistente principalmente in cristalli di beta-wollastonite sotto forma di sferoliti con una dimensione delle particelle da circa 0,3 a circa 5 mm. I processi che si verificano durante il trattamento termico consistono nella formazione di un numero strettamente specifico di centri di cristallizzazione che iniziano un'ulteriore crescita di sferoliti di beta-wollastonite, assicurando una particolare viscosità del sistema per prevenire che il vetro si deformi e fornendo le condizioni necessarie per la crescita degli sferoliti. Il numero e la dimensione degli sferoliti può essere variato regolando le condizioni del trattamento termico e la quantità di additivo di iniziazione-fluoro.

Alla temperatura della fase 1 del trattamento termico nel vetro si verificano i seguenti processi: un processo di rilassamento che stabilisce uno stato di equilibrio nel vetro; una liquazione metastabile; processi di fluttuazione di un riordinamento fisico o chimico della struttura; una dissoluzione di domini di liquazione o fluttuazione già esistenti nel vetro iniziale; la formazione o dissoluzione parziale di semi di una dimensione critica che contribuiscono ad ulteriore crescita di sferoliti di beta-wollastonite.

A seconda della quantità di fluoro nel vetro e del grado di completezza dei processi di rilassamento verificati

per raffreddamento del vetro ad una temperatura di 30-50°C al di sotto di T_g , si sceglie la temperatura della prima fase. Così, se il contenuto di fluoro nel vetro è tale che esso non garantisca una liberazione, durante raffreddamento, di una quantità sufficiente di fluoruri che servono da centri per la cristallizzazione di sferoliti di beta-wollastonite, la temperatura della prima fase deve essere scelta vicina a T_g , cioè entro la gamma da 650 a 700°C. Se la quantità di fluoro supera il contenuto ottimale per un'adatta composizione, e una porzione dei centri di cristallizzazione deve essere fusa per evitare una cristallizzazione a fine dispersione di volume, la temperatura della prima fase va scelta nell'intervallo da 750 a 800°C. Durante la fase di trattamento termico un parametro molto importante è la velocità di aumento di temperatura, che varia da 150 a 200°C/ora, la quale influenza la deformazione del materiale cristallino a base di vetro secondo la presente invenzione e dà luogo a processi di liquazione che contribuiscono a "rinforzare" il vetro e all'isolazione di cristalli di fasi metastabili.

Il processo secondo la presente invenzione rende possibile produrre un materiale cristallino a base di vetro simile al granito consistente essenzialmente in sferoliti di beta-wollastoniti aventi elevate proprietà fisico-meccaniche e un assorbimento di acqua nullo in confronto a materiali disponibili in natura, granito in particolare.

Questo processo assicura un elevato grado di meccanizzazione del processo di produzione ed il suo carattere continuo. Una composizione del vetro scelta in maniera appropriata e parametri temperatura-tempo del trattamento termico scelti in maniera appropriata rendono possibile di evitare la deformazione del vetro durante il trattamento termico senza ricorrere a tecniche artificiali, ad esempi rivestimenti refrattari. Inoltre, l'effetto decorativo è realizzato grazie alla capacità del vetro alla cristallizzazione sferolitica che consente di evitare problemi durante la fase di formatura ed evitare la necessità della formazione di sporgenze e di una superficie ruvida.

Per una miglior comprensione della presente invenzione, vengono dati qui di seguito alcuni esempi specifici che illustrano composizioni del materiale cristallino a base di vetro e del processo per produrre il medesimo.

Esempio 1

Una carica consistente in (parti in peso):

61,0 di sabbia di quarzo, 26,0 di gesso, 18,1 di dolomite, 5,03 di allumina, 10,0 di potassa e 4,3 di criolite è fusa in un forno per fusione del vetro di tipo a bagno alla temperatura di 1500°C in un mezzo debolmente ossidante.

Vengono formate delle piastre, dal vetro risultante, su presse automatiche e le piastre vengono quindi raffreddate alla temperatura di 600°C, cioè 50°C al di sotto della tempera-

tura di vetrificazione. Quindi le piastre sono passate in un forno di cristallizzazione, in cui esse sono assoggettate ad un trattamento termico alla temperatura di 750°C la quale viene in seguito elevata al tasso di 150°C/ora a 930°C . Le piastre sono mantenute per circa un'ora a 930°C . Dopo il trattamento termico le piastre sono raffreddate alla temperatura ambiente e distribuite su un trasportatore per lavorazione a macchina per rivelare la struttura del materiale ed impartire ad esso un aspetto commerciale.

Quale risultato, si producono piastre dal materiale, che hanno un colore bianco, con sferuliti di una dimensione variante da 0,5 a 2 mm; il materiale incorpora i seguenti componenti, in percentuale in peso:

SiO_2	60,0
Al_2O_3	6,0
CaO	20,0
MgO	3,6
Na_2O	1,6
K_2O	6,3
F^-	2,5

Il materiale ha la densità di 2700 kg/m^3 , una resistenza a flessione di 30 MPa, una resistenza a compressione di 350 MPa, una resistenza alla abrasione di $0,1/\text{cm}^2$, una resistenza chimica in NaOH dell'86,5% ed una resistenza

all'acido del 98,9%.

Esempio 2

Una carica dei materiali di partenza identici a quelli descritti nell'Esempio 1 è fusa alla temperatura di 1480°C in un mezzo ossidante. La formatura di piastre ed il loro raffreddamento sono realizzati come nell'esempio 1. Quindi le piastre sono caricate in un forno di cristallizzazione, in cui esse sono trattate termicamente alla temperatura di 650°C con un successivo aumento della temperatura, alla velocità di 200°C/ora, a 950°C e mantenimento a questa temperatura per 45 minuti. Le piastre risultanti sono prodotte da materiale di vetro-ceramico avente la seguente composizione, in percentuale in peso:

SiO_2 - 55,0; Al_2O_3 - 9,0; CaO - 17,0; MgO - 9,2; Na_2O - 1,3; K_2O - 7,0; F^- - 1,5. Il materiale consiste in sferuliti blu chiaro con una dimensione di 3-5 mm. Il materiale ha le seguenti caratteristiche: densità 2650 kg/m³, resistenza a piegamento - 25 MPa, resistenza ad abrasione - 0,15 g/cm²; assorbimento di acqua - 0%; resistenza alla compressione - 320 MPa;

Esempio 3

Una carica dei materiali di partenza descritti nell'esempio 1 qui precedentemente e contenente un agente colorante - Cr_2O_3 è assoggettata a fusione alla temperatura di 1520°C. Quindi dalla fusione di vetro risultante vengono for-

mate piastre, che vengono raffreddate e trattate termicamente in un modo simile a quello descritto nell'esempio 1, eccetto per il fatto che il raffreddamento è realizzato alla temperatura di 620°C, cioè di 30°C al di sotto della temperatura di transizione vetrosa e la temperatura nella prima fase del trattamento termico è di 800°C. Si producono così delle piastre dal materiale cristallino a base di vetro della seguente composizione, in percentuale in peso: SiO_2 - 57,3; Al_2O_3 - 6,32; CaO - 22,3; MgO - 4,8; Na_2O - 1,3; K_2O - 6,1; F^- - 1,78; Cr_2O_3 - 0,1.

Esso consiste in un vetro verde brillante opacizzato e sferoliti, con una dimensione di circa 5 mm e di color verde grigio. La distribuzione degli sferoliti non è uniforme, e ciò impartisce un particolare effetto decorativo al materiale, che è particolarmente manifesto dopo la molatura e la lucidatura del materiale.

Esempio 4

Una carica del materiale di partenza specificato nell'esempio 1 contenente una miscela di agenti coloranti del tipo ossidi - Cr_2O_3 e Co_2O_3 è fusa alla temperatura di 1520°C, vengono formate delle piastre dalla fusione di vetro, vengono raffreddate e trattate termicamente come descritto nell'esempio 1, eccetto che la temperatura nella prima fase del trattamento termico è di 800°C, il tempo di residenza delle piastre nel secondo stadio è di 2 ore. Le

piastre erano così prodotte dal materiale cristallino a base di vetro, con la seguente composizione, in percentuale in peso: SiO_2 - 55,0; Al_2O_3 - 6,0; CaO - 23,0; MgO - 5,0; Na_2O - 2,0; K_2O - 7,0; F^- 1,6; Cr_2O_3 - 0,3; Co_2O_3 - 0,1. Il materiale risultante ha sferuliti di grandi dimensioni fino a 4-5 mm, aventi colore non uniforme: al centro esso è più intenso e sbiadisce verso la periferia. Il materiale è verde-blu come colore generale ed ha caratteristiche simili a quelle menzionate nell'esempio 2 che precede.

Esempio 5

Una carica dei materiali di partenza descritti nell'esempio 1 contenente una miscela di agenti coloranti Cu_2O e Ni_2O_3 è assoggettata a fusione, si formano delle piastre dalla fusione risultante, esse sono raffreddate e trattate termicamente come descritto nell'esempio 1. Vengono prodotte piastre dal materiale cristallino a base di vetro che hanno la seguente composizione, in percentuale in peso:

SiO_2 - 55,3; Al_2O_3 - 6,6; CaO - 17,9; MgO - 10,0;
 Na_2O - 1,5; K_2O - 6,2; F^- 1,8; Cu_2O - 0,3; Ni_2O_3 - 0,4.

Il materiale è di colore rosso con sferuliti grigi contro uno sfondo di vetro finemente cristallizzato.

Esempio 6

Una carica dei materiali di partenza descritti nell'esempio 1 contenenti un agente colorante $\text{-Cu}_2\text{O}$ è assoggettata a fusione a temperatura di 1520°C in un mezzo ridu-

cente; quindi vengono formate delle piastre dalla fusione risultante, esse vengono raffreddate alla temperatura di 620°C , cioè 30° al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, e trattate termicamente alla temperatura della prima fase di 700°C e con un successivo aumento della temperatura a 950°C alla velocità di 170°C/ora . Si producono piastre dal materiale cristallino a base di vetro aventi la seguente composizione in percentuale in peso: $\text{SiO}_2 - 57,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6,2$; $\text{CaO} - 23,1$; $\text{MgO} - 3,2$; $\text{Na}_2\text{O} - 2,00$; $\text{K}_2\text{O} - 7,0$; $\text{F}^- - 1,0$; $\text{Cu}_2\text{O} - 0,5$. Il materiale ha una pellicola superficiale di cloro nero; dopo la rimozione per molatura di quest'ultima si ottiene una fase di vetro opacizzato avente un colore verde bluastro e sferoliti distribuiti in maniera non uniforme di colore arancione. Il materiale ha elevate caratteristiche decorative e le seguenti proprietà fisico-meccaniche: densità - 2.620 kg/m^3 , resistenza a piegatura 25 MPa , resistenza a compressione 300 MPa , resistenza alla abrasione - $0,22 \text{ g/cm}^2$.

Esempio 7

In una carica dei materiali di partenza descritti nell'esempio 1 e contenente Cu_2O , si introduce un agente riducente - SnO e la carica è sottoposta a fusione; vengono formate delle piastre dalla fusione, esse sono raffreddate ed assoggetate al trattamento termico come descritto nell'esempio 1 che precede. Si producono delle piastre,

dal materiale cristallino a base di vetro, aventi una composizione simile a quella descritta nell'Esempio 6 e che sono di colore rosso, gli sferoliti hanno una dimensione da 0,3 a 4 mm. Il materiale ha le seguenti proprietà: densità 2700 kg/m^3 , resistenza a piegamento - 27 MPa, resistenza a compressione - 400 MPa, resistenza all'abrasione - $0,15 \text{ g/cm}^2$.

Esempio 8

Una carica dei materiali di partenza descritti nell'esempio 1 contenente un agente colorante - Sb_2S_3 è fusa alla temperatura di 1470°C in un mezzo debolmente riducente. Vengono quindi formate delle piastre dalla fusione risultante, queste vengono raffreddate e trattate termicamente alla temperatura di 750°C nella prima fase, l'ulteriore lavorazione essendo simile a quella dell'esempio 1. Le piastre sono mantenute alla temperatura della seconda fase per 30 minuti. Le piastre risultanti consistono in materiale cristallino a base di vetro avente la seguente composizione, in percentuale in peso:

SiO_2 - 56,3; Al_2O_3 - 6,32; CaO - 22,3; MgO - 3,4;
 Na_2O - 1,3; K_2O - 6,1; F^- - 1,78; Sb_2S_3 - 2,5. Il materiale è di colore arancione-marrone con sferoliti marrone scuro di una dimensione di 1-5 mm. Le caratteristiche del materiale cristallino a base di vetro risultante sono simili a quelle descritte nell'esempio 7 che precede.

Esempio 9

Una carica dei materiali di partenza descritti nell'esempio 1 e contenente un agente colorante - Co_2O_3 è sottoposta a fusione alla temperatura di 1500°C in un mezzo debolmente ossidante. Quindi vengono formate delle piastre dalla fusione risultante, queste vengono raffreddate alla temperatura di 620°C , cioè 30°C al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, trattate termicamente alla temperatura della prima fase di 800°C con un successivo aumento della temperatura alla temperatura di seconda fase di 950°C alla velocità di 150°C/ora . Si producono delle piastre dal materiale cristallino a base di vetro della seguente composizione, in percentuale in peso:

SiO_2 - 57,0; Al_2O_3 - 6,7; CaO - 22,25; MgO - 3,0;
 K_2O - 7,0; Na_2O - 2,0; F^- - 2,0; Co_2O_3 - 0,05 ed aventi colore blu pallido. Le caratteristiche di questo materiale sono simili a quelle descritte nell'esempio 2.

Esempio 10

Una carica dei materiali di partenza descritti nell'esempio 1 contenente un agente colorante - NiO è sottoposta a fusione; si formano delle piastre dalla fusione di vetro risultante, queste sono raffreddate e trattate termicamente come descritto nell'esempio 1. Si ottengono delle piastre dal materiale cristallino a base di vetro della seguente composizione, in percentuale in peso: SiO_2 - 55,0; Al_2O_3 - 6,0; CaO - 18,0; MgO - 7,0; K_2O - 7,0; Na_2O - 2,0; F^- - 1,0; NiO - 4,0

ed aventi un colore grigio. Le caratteristiche di questo materiale sono simili a quelle del materiale dell'esempio 7.

Esempio 11

Una carica consistente in (parti in peso) 50 di scorie di altoforno, 40 di sabbia di quarzo, 10 di potassa, 3,4 di criolite e 2,5 di Sb_2O_3 è fusa in un forno per fusione di vetro di tipo a bagno ad una temperatura di 1450-1470 °C in un mezzo debolmente riducente. Dalla fusione risultante si stampano delle piastre su presse automatiche e si raffreddano a 625°C, cioè 30°C al di sotto di T_g . Quindi le piastre sono trattate termicamente dapprima a 800° e quindi a 930°C per 30 minuti e raffreddate. Come risultato, si producono piastre dal materiale cristallino a base di vetro con sferoliti di piccole dimensioni (fino a 2 mm) di colore marrone contro uno sfondo di macchie individuali di vetro arancione opacizzato. Il materiale contiene i seguenti componenti, in percentuale in peso: SiO_2 - 56,3, Al_2O_3 - 7,0; CaO - 21,0, MgO - 3,8, Na_2O - 1,25, K_2O - 6,2, F^- - 1,3, S^{2-} - 0,6; Sb_2O_3 - 2,4, FeO - 0,1, MnO - 0,05.

RIVENDICAZIONI

1. Materiale cristallino a base di vetro contenente SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , caratterizzato dal fatto che :
ha un aspetto simile al granito e consiste essenzialmente in cristalli di beta-wollastonite in forma di sferoliti con le seguenti proporzioni dei componenti, in percentuale in

peso:

SiO_2	55,0-60,0
Al_2O_3	6,0-9,0
CaO	17,0-25,0
MgO	3,0-10,0
K_2O	5,0-7,0
Na_2O	1,0-2,0
F^-	1,0-2,5

in cui la quantità totale di SiO_2 , Al_2O_3 e CaO al di sotto dell'87% in peso.

2. Materiale cristallino a base di vetro secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che esso contiene almeno un agente colorante in una quantità variante da 0,05 al 4% in peso.

3. Materiale cristallino a base di vetro secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che esso contiene un agente colorante di tipo ossido.

4. Materiale cristallino a base di vetro secondo le rivendicazioni 1, 2, 3, caratterizzato dal fatto che esso contiene i componenti nelle seguenti proporzioni, in percentuale in peso:

SiO_2	55,0-57,0
Al_2O_3	6,0-9,0
CaO	17,0-23,0

MgO	3,0-10,0
Na_2O	1,0-2,0
K_2O	5,5-7,0
F^-	1,5-1,8
Cr_2O_3	0,1-0,3
Co_2O_3	0,1-0,3

5. Materiale cristallino a base di vetro secondo la rivendicazione 1, 2 caratterizzato dal fatto che esso contiene un agente colorante di tipo colloidale.

6. Materiale cristallino a base di vetro secondo le rivendicazioni 1, 2', 5, caratterizzato dal fatto che esso contiene i componenti nelle seguenti proporzioni, in percentuale in peso:

SiO_2	56,0-58,0
Al_2O_3	6,0-7,0
CaO	20,0-23,0
MgO	3,0-5,0
Na_2O	1,0-2,0
K_2O	6,0-7,0
F^-	1,5-2,0
Sb_2S_3	2,0-2,5.

7. Materiale cristallino a base di vetro secondo le rivendicazioni 1-6 caratterizzato dal fatto che

esso ha una dimensione degli sferoliti di beta-wollastonite, da circa 0,3 a circa 5 mm.

8. Procedimento per produrre un materiale cristallino a base di vetro secondo le rivendicazioni da 1 a 7, consistente nella formatura del vetro da una fusione contenente SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , il suo trattamento termico per conversione in un materiale cristallino a base di vetro, caratterizzato dal fatto che il vetro è formato da una fusione contenente anche MgO , Na_2O , K_2O , F^- , è raffreddato ad una temperatura di 30-50°C sotto la temperatura di transizione vetrosa e che un trattamento termico del vetro è realizzato fino a che esso è convertito in un materiale di tipo granito consistente principalmente in cristalli di beta-wollastonite in forma di sferoliti.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che il trattamento termico del vetro è condotto ad una temperatura della prima fase da 650 a 800°C, seguita da aumento di temperatura a 930-950°C alla velocità da 150 a 200°C/ora alla quale il vetro è mantenuto per un periodo di tempo sufficiente a convertirlo in detto materiale simile al granito.

Il Mandatario

~~Dr. Ing. G. Modiano~~



l'Ufficiale Rogante
(r. no. 11111111)

[Handwritten signature]