



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900679389
Data Deposito	21/05/1998
Data Pubblicazione	21/11/1999

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
F	25	B		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI UN CIRCUITO REFRIGERANTE COMPRENDENTE  
MATERIALE GETTER NON EVAPORABILE

S.I.B.  
MI

- 2 -

MI 58 A 1137

21 MAG. 1998

**DESCRIZIONE** dell'invenzione industriale dal titolo:  
"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI UN CIRCUITO  
REFRIGERANTE COMPRENDENTE MATERIALE GETTER NON  
EVAPORABILE"

della ditta italiana SAES GETTERS S.p.A., con sede  
in LAINATE (Milano)

=====

La presente invenzione si riferisce ad un  
procedimento per la produzione di un circuito  
refrigerante comprendente materiale getter non  
evaporabile per la rimozione di gas, in particolare  
gas atmosferici dalle miscele di fluidi contenuti  
nei circuiti di raffreddamento per frigoriferi ed  
apparecchi refrigeratori in genere.

E' noto che il sistema più diffuso di  
raffreddamento sfrutta il principio fisico della  
diminuzione di temperatura di un fluido durante  
l'evaporazione e trova impiego nei frigoriferi  
domestici o industriali, nei freezer o congelatori,  
nei distributori automatici di prodotti alimentari  
deperibili, nelle vetrine termiche, condizionatori  
ecc. Questo principio viene applicato impiegando  
circuiti chiusi contenenti un fluido opportuno da  
sottoporre a cicli di compressione ed espansione.  
Il circuito, che comprende un compressore, si

sviluppa prevalentemente con una sezione molto piccola, sostanzialmente capillare, a forma di serpentina per aumentare la superficie disponibile per lo scambio termico ed è comunemente realizzato in rame, ottimo conduttore di calore. A monte della serpentina è previsto di solito un filtro a setacci molecolari ed a valle di questa, prima del ritorno nel compressore, si ha la zona tubolare a sezione maggiore dell'evaporatore. Questo schema generale si incontra comunemente, a parte possibili varianti.

Il fluido è scelto tra quelli che possono subire la transizione di fase liquido-vapore in seguito a variazioni di pressione nel campo di temperature 0-50°C. Durante la fase di espansione, si ha una parziale evaporazione del liquido che diminuisce la sua temperatura, sottraendo così calore alle parti da raffreddare attraverso le pareti metalliche del circuito chiuso; nella fase di compressione, il vapore precedentemente formatosi condensa, rilasciando calore che viene trasferito all'esterno del sistema. Come fluidi di raffreddamento si impiegavano in precedenza i cloro-fluoro-carburi (CFC), il cui impiego industriale è stato però messo al bando a causa della reazione di questi con

l'ozono della parte alta dell'atmosfera. Come sostituti si impiegano CFC idrogenati (HCFC) e si sta diffondendo l'uso di idrocarburi saturi inferiori, come per esempio l'isobutano,  $(CH_3)_3CH$ . Questi composti sono generalmente impiegati in miscela con oli, che garantiscono la presenza continua di una fase liquida per il corretto funzionamento del compressore, e la lubrificazione delle parti meccaniche dello stesso. Nel seguito la miscela olio-fluido di raffreddamento verrà anche definita semplicemente come miscela refrigerante.

La presenza nei tubi che compongono il circuito chiuso di raffreddamento di gas differenti dai vapori del fluido di lavoro, generalmente gas atmosferici, è causa di alcuni inconvenienti. In primo luogo, questi gas non sono condensabili per compressione alle temperature tipiche di operazione dei compressori (intorno alla temperatura ambiente) e di conseguenza rimangono in fase gassosa nel circuito; a causa della loro comprimibilità, parte del lavoro di compressione/espansione svolto dal compressore viene trasformato in una semplice variazione elastica di volume di questi e non contribuisce al ciclo di evaporazione/condensazione che realizza il trasferimento di calore, col-

S.I.B.  
MI

- 5 -

risultato complessivo di una diminuzione netta della resa energetica del compressore. La presenza di gas nel circuito di raffreddamento è inoltre causa di rumori, che sono fastidiosi soprattutto nel caso dei frigoriferi domestici. Infine, nel caso che il fluido di raffreddamento sia un idrocarburo, la presenza di aria nel circuito comporta un certo rischio di esplosioni, che per quanto remoto non è trascurabile in assoluto.

La produzione dei circuiti chiusi di raffreddamento prevede una fase di evacuazione delle tubature metalliche tramite pompaggio meccanico, per eliminare la gran parte dell'aria inizialmente contenuta, ed il successivo riempimento del circuito con la miscela olio-fluido refrigerante. Le normali operazioni di evacuazione realizzate nell'industria, però, non consentono una rimozione totale dei gas, tale da eliminare gli inconvenienti sopra descritti. Un'evacuazione completa richiederebbe tempi di pompaggio molto lunghi, incompatibili con le applicazioni industriali.

La domanda di brevetto italiana MI 98A 000558 a nome della stessa richiedente si pone lo scopo di fornire un sistema getter comprendente un materiale

getter contenuto in una camera evacuata presentante almeno una parete a contatto con la miscela refrigerante all'interno del circuito. La parete è realizzata con un materiale permeabile ai gas ma non ai fluidi che costituiscono la miscela stessa.

In tal modo il materiale getter non evaporabile assorbe i gas atmosferici presenti nei fluidi di raffreddamento nel corso della vita operativa del circuito, man mano che il fluido viene a contatto con il materiale getter malgrado i valori ridotti di conduttanza presentati dal circuito stesso. Ne discendono tempi lunghi per l'assorbimento dei gas rimasti come residui nel circuito dal processo di produzione. Il materiale getter è in tal modo utilizzato come nei sistemi ad alto vuoto, mentre in questi circuiti il vuoto non è mai molto elevato ed il problema del degassaggio è trascurabile rispetto al vantaggio di avere, già all'inizio del funzionamento, una riduzione massima dei gas indesiderati presenti nel circuito.

Ciò è reso possibile dal fatto che un getter non evaporabile, prima dell'inserimento della miscela di fluidi nel circuito, quindi in presenza di aria, una volta scaldato ad una temperatura di almeno 200°C è soggetto ad una reazione esotermica che si

autoalimenta provocando in pochissimo tempo l'assorbimento quasi completo dell'aria presente. In tal modo si ha una combustione pressoché completa del materiale getter, che viene praticamente "bruciato", restando poi inattivo per tutta la vita del circuito refrigerante, avendo ormai esaurito la sua funzione, per cui si ha la certezza che, già dai primi istanti di funzionamento del circuito, i gas incondensabili al suo interno sono stati sensibilmente ridotti.

Questi scopi vengono ottenuti secondo la presente invenzione con un procedimento per la produzione di un circuito refrigerante comprendente le fasi operative enunciate nella rivendicazione 1.

Forma oggetto dell'invenzione anche un circuito frigorifero realizzato mediante tale procedimento nonché una qualsiasi apparecchiatura contenente tale circuito.

Questi ed altri scopi, vantaggi e caratteristiche del procedimento secondo la presente invenzione risulteranno più chiaramente dalla seguente dettagliata descrizione di un esempio realizzativo con riferimento al disegno annesso la cui unica Figura 1 è una vista schematica di un circuito di raffreddamento atto ad

essere realizzato secondo il procedimento della presente invenzione.

Con riferimento alla figura, viene rappresentato schematicamente un circuito di raffreddamento adatto ad essere utilizzato, nella struttura generalizzata rappresentata, in qualsiasi apparecchio refrigerante tra quelli inizialmente ricordati. Esso comprende un compressore 1 la cui mandata è collegata, tramite una zona tubolare 2 detta condensatore, ed un filtro 3 costituito da zeoliti o setacci molecolari, ad una parte 4 di preponderante sviluppo longitudinale, a sezione ridotta, pressoché capillare, pari a circa 0,5 mm di diametro e preferibilmente formante volute come una serpentina. Alla parte 4 segue una zona di circuito 5 avente sezione molto maggiore, che funge da evaporatore. Il circuito si richiude quindi sul compressore attraverso un tubo di ritorno 6 o scambiatore di calore, normalmente alettato, per realizzare un migliore scambio di calore con l'ambiente da raffreddare.

E' noto il procedimento tradizionale di preparazione di un circuito di questo tipo, in cui, prima della sua chiusura, il circuito viene evacuato collegando ad una pompa rotativa esterna

un tubo di servizio 7 previsto in uscita dal compressore 1, attraverso il quale è collegato con il tubo di ritorno 6, così da aspirare gran parte dell'aria rimasta intrappolata nel circuito, prima dell'introduzione della miscela di fluidi refrigeranti e la definitiva sigillatura.

Poiché però le conduttanze del circuito sono relativamente ridotte a monte dell'evaporatore 5, nella zona a sezione capillare 4 e nel condensatore 2, soggetto anche alla resistenza all'evacuazione costituita dal filtro 3, resta ancora intrappolata una quantità di gas atmosferici che non è trascurabile e può portare agli inconvenienti menzionati nella parte introduttiva della descrizione.

Secondo la presente invenzione viene preventivamente introdotto nel circuito, in serie, in parallelo o in derivazione a questo, un dispositivo getter G con materiale getter non evaporabile il quale, al termine della fase di evacuazione, o anche quando questa non è ancora completata, ma comunque prima dell'introduzione del fluido refrigerante, viene scaldato ad una temperatura di almeno circa 200° C, sufficiente ad innescare la reazione esotermica che si sviluppa in

presenza d'aria esercitando su questa l'azione di violento assorbimento cui il getter dà luogo. Successivamente viene introdotto il fluido refrigerante (isobutano o altro) e viene chiuso il tubo di servizio 7 per esempio mediante un'operazione cosiddetta di "pinch-off".

Il circuito refrigerante può così iniziare a funzionare con una minima quantità d'aria nel suo interno, essendo stati rimossi dall'azione del getter sostanzialmente tutti i gas atmosferici presenti nella zona che, a causa della ridotta conduttanza del sistema, risulta meno soggetta all'azione di rimozione esercitata dalla pompa di evacuazione.

La pressione parziale dei gas atmosferici necessaria per innescare la reazione esotermica è di almeno 10 mbar, e preferibilmente il riscaldamento che innesca tale reazione ha luogo quando la pressione è non superiore a 500 mbar. A pressioni inferiori a 10 mbar il calore di reazione non è sufficiente da autoalimentare la reazione di assorbimento dei gas, mentre a pressioni superiori a 500 mbar il getter viene esaurito prima di poter svolgere la sua funzione di riduzione della pressione residua nel circuito. La possibilità di

lavorare in questo range ampio di pressioni rende versatile il procedimento dell'invenzione, che può essere realizzato già durante la fase di evacuazione del circuito refrigerante o subito dopo di questa, operando a pressioni relativamente alte, oppure, dopo la sigillatura per "pinch-off" del circuito, quando il gas si è ridistribuito nel circuito stesso equilibrando la pressione ai valori più bassi del range sopra indicato.

Un dispositivo getter non evaporabile scaldato a tali valori di pressione residua, che benché ridotta non corrisponde certo alle condizioni usuali d'impiego di un getter ad alto vuoto (pressione inferiore a 1 mbar), dà luogo ad una reazione esotermica di assorbimento dell'aria presente aumentando progressivamente la sua temperatura fino a letteralmente "bruciarsi" esaurendo la sua funzione getterante. La temperatura raggiunta può essere così elevata da consigliare in certi casi l'impiego di materiali speciali per le parti di circuito contigue al dispositivo getter, in quanto il rame normalmente utilizzato potrebbe danneggiarsi a tali temperature.

Gli esempi che seguono sono forniti a scopo

puramente illustrativo per insegnare agli esperti del ramo il modo migliore di realizzare il procedimento secondo la presente invenzione, senza tuttavia costituire in alcun modo una limitazione della portata dell'invenzione stessa.

ESEMPIO 1

Questo esempio si riferisce ad una prova svolta nelle seguenti condizioni.

Viene usato come getter non evaporabile, sotto forma di frammenti, un sinterizzato di polveri di zirconio con polveri di lega avente composizione percentuale in peso Zr70%-V24,6%-Fe5,4%, prodotta e venduta dalla richiedente sotto il nome St 707. Il sinterizzato di cui sopra, utilizzato in questo esempio, è invece prodotto e venduto dalla richiedente sotto il nome St 172. Un numero superiore a 10 frammenti di tale sinterizzato, per un peso complessivo di materiale getter di 0,6 g viene posto in una camera di prova costituita da un bulbo in acciaio avente un volume interno di 52 cm<sup>3</sup>, collegato ad una linea da vuoto e ad un manometro.

Questo volume è inferiore al volume interno tipico di una serpentina di circuito refrigerante, che è di circa 90 cm<sup>3</sup>, ma ciò non è considerato influente sulla validità delle prove come

simulazione del processo ideale, potendo al massimo comportare la necessità di un impiego di quantità superiori di materiale getter. Prima di procedere alla prova il bulbo è stato evacuato fino ad una pressione residua di 500 mbar misurata a temperatura ambiente. Successivamente il bulbo metallico venne riscaldato dall'esterno fino ad una temperatura di circa 350°C ed il riscaldamento mantenuto per 5 minuti, dopo di che il bulbo venne fatto raffreddare fino a temperatura ambiente misurando quindi la pressione residua che ammontava a 145 mbar, indicando così una percentuale di aria rimossa pari a circa il 71,3%. Il risultato di questa prova, come per tutti gli altri esempi, è riportato nella tabella che segue.

#### ESEMPIO 2

Viene eseguita un'altra prova con lo stesso materiale e le stesse modalità dell'esempio 1, tranne che il numero di frammenti del materiale St 172 è maggiore di 20 per un peso complessivo di 0,5 g.

#### ESEMPIO 3

Viene ancora ripetuta la prova degli esempi precedenti utilizzando però come materiale getter la lega St 707 con un numero di frammenti pari a 4

per un peso complessivo di 0,6 g.

#### ESEMPI 4-7

Vengono ancora ripetute le prove dell'esempio 3 con lo stesso materiale St 707, ma variando ogni volta (tranne che negli esempi 6 e 7 che si sono svolti in condizioni identiche) il numero di frammenti del materiale.

#### ESEMPIO 8

Viene ripetuta la prova dell'esempio 1, usando però una camera di prova di volume 64 cm<sup>3</sup> e impiegando come materiale getter una lega, prodotta e venduta dalla richiedente sotto il nome St 787, di composizione percentuale in peso Zr 80,8% - Co 14,2% - mischmetal 5,0%; il mischmetal usato ha composizione percentuale in peso approssimativa 50% cerio, 30% lantanio, 15% neodimio ed il restante 5% di altre Terre Rare.

#### ESEMPIO 9

Questa prova è un esempio di funzionamento del procedimento dell'invenzione a basse pressioni iniziali. Viene ripetuta la prova dell'esempio 1, operando però in una camera di volume 1,1 l, impiegando una pastiglia di 0,6 g di St 707 come materiale getter. La pressione iniziale nel bulbo era di 13 mbar.

I risultati di tutte le prove sono riportati nella tabella seguente:

n° prova e materiale	numero frammenti	peso mat. getter (g)	P iniz. (mbar)	P finale (mbar)	Aria rimossa (%)
1) St 172	> 10	0,6	500	145	71,3
2) St 172	> 20	0,5	500	5	99,0
3) St 707	4	0,6	500	95	81,0
4) St 707	6	0,7	500	9	98,2
5) St 707	1	0,6	500	26	94,8
6) St 707	2	1,2	500	6	98,9
7) St 707	2	1,2	500	8	98,5
8) St 787	4	0,6	500	100	80,0
9) St 707	1	0,6	13	1	92,3

I risultati indicati nella tabella, indicano che la rimozione è tanto migliore, come del resto ci si poteva aspettare, quanto maggiore è la quantità di materiale getter (si confrontino le prove 6 e 7 con quelle degli esempi 3-5) e quanto più fini sono le particelle (si confronti la prova 2 con la 1 e la 4 con le prove 3 e 5). In ogni caso si nota, che il livello di assorbimento è più che buono avvicinandosi in certi casi (esempi 2, 4, 6 e 7) al 100%.

S.I.B.  
MI

- 16 -

Come detto in precedenza, forma oggetto della presente invenzione anche un circuito refrigerante prodotto attraverso il procedimento sopra descritto, nonché un qualsiasi apparecchio di refrigerazione, condizionamento ecc. contenente tale circuito.

Eventuali aggiunte e/o modifiche potranno essere apportate dagli esperti del ramo alla forma realizzativa sopra descritta ed illustrata del procedimento e del relativo circuito refrigerante così ottenuto, senza uscire dall'ambito dell'invenzione stessa.

**RIVENDICAZIONI**

1. Procedimento per la produzione di un circuito refrigerante, comprendente la fase di introduzione materiale getter non evaporabile nel suo interno ed una fase di evacuazione mediante pompaggio, caratterizzato dal fatto che detto materiale getter viene scaldato ad una temperatura pari ad almeno 200°C durante l'evacuazione o in una fase immediatamente successiva.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto materiale getter non evaporabile è posizionato, in serie, in parallelo o in derivazione, in una zona a conduttanza ridotta a monte di una parte con strozzatura del circuito refrigerante, in cui la pressione residua dei gas atmosferici presenti è compresa tra 10 e 500 mbar.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui successivamente all'introduzione del getter non evaporabile nel circuito viene introdotta una miscela di fluidi refrigeranti prima della sigillatura definitiva.
4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal

S.I.B.  
ML

- 18 -

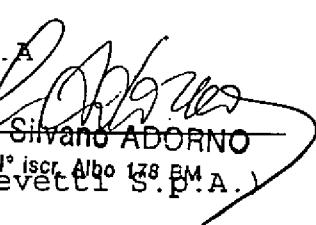
fatto che detto materiale getter non evaporabile comprende una lega di zirconio.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui il materiale getter non evaporabile è una lega ternaria Zr-V-Fe.
6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui detta lega ternaria ha una composizione percentuale in peso Zr 70%-V 24,6%-Fe 5,4%.
7. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui detto materiale getter è costituito da un sinterizzato di polveri di zirconio con polveri di una lega ternaria Zr-V-Fe.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui il materiale getter non evaporabile è una lega Zr-Co-mischmetal.
9. Circuito refrigerante prodotto secondo il procedimento della rivendicazione 1.
10. Apparecchiatura comprendente il circuito refrigerante secondo la rivendicazione 9.

=====

pp. SAES GETTERS S.p.A.

Il mandatario

  
Ing. Silvano ADORNO  
(Società Italiana Brevetti S.p.A.)

Nº iscr. Albo 128 B.M.A.

011622/AD/pc/gg

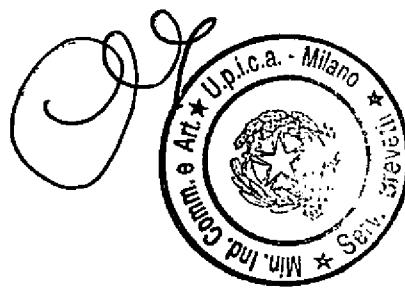
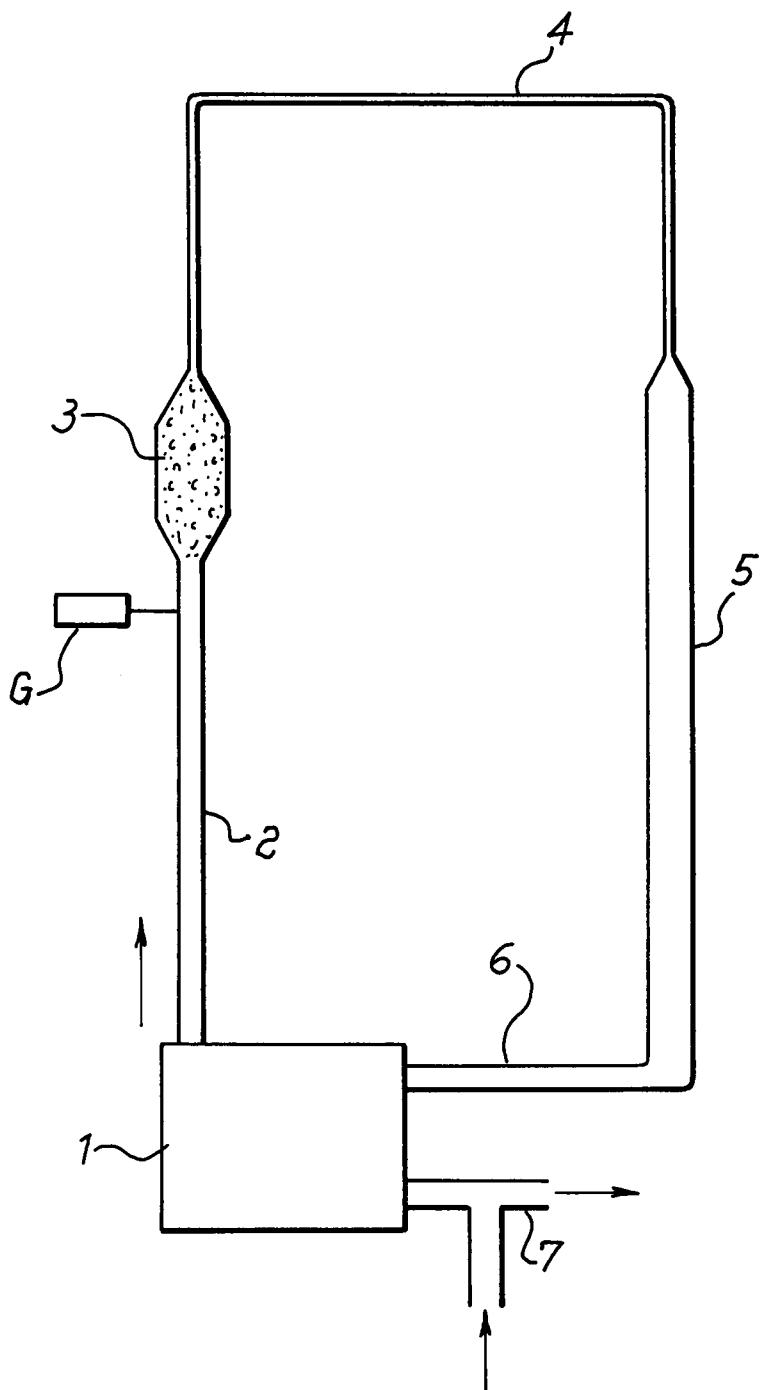
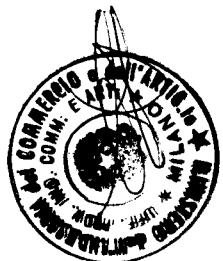


Fig. 1



BREV. MI - R  
002501



Il Mandatario: *R. Adorno*  
Ing. Silvano ADORNO  
N° iscr. Albo 178 BM