



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900427141
Data Deposito	13/03/1995
Data Pubblicazione	13/09/1996

Priorità	P4409078.1
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	04	B		

Titolo

MATTONE REFRATTARIO

Descrizione dell'invenzione avente per titolo:

"MATTONE REFRATTARIO"

Della Ditta: Veitsch-Radex Aktiengesellschaft für feuerfeste Erzeugnisse

di nazionalità austriaca, con sede a Vienna (Austria) che nomina quali mandatari e domiciliatari, anche in via disgiunta fra loro, Dr. Diana Domenighetti, Avv. Vincenzo Bilardo, Dr. Ing. Aldo Petruzzello, Dr. Maria Teresa Marinello, Dr. Ing. Maria Chiara Zavattoni, dell'Ufficio DR. ING. A. RACHELI & C. s.r.l. - Milano - Viale San Michele del Carso, 4.

Inventori: Harmuth Harald, Heindl Roland, Deutsch Josef

Depositata il:

N.:

**** * * * *

13 MAR 1993

DESCRIZIONE

MI 95 A 000 480

L'invenzione riguarda un mattone ceramico refrattario.

I mattoni di tale tipo sono usualmente costituiti da un materiale refrattario, in particolare a base di ossidi metallici adatti, come MgO, ZrO₂, Al₂O₃ in diverse frazioni granulometriche, usualmente < 8 mm.

Kneschke e Krawulsky nel corso del XXXIII Feuerfest-Kolloquium internazionale in Aachen dell'8 al 9 ottobre 1990 hanno riferito circa la correlazione fra struttura dei grani e caratteristiche di composizioni refrattarie basiche. Essi suddividono le granulometrie refrattarie (basiche) in tre classi granulometriche, quella a grani grossi (> 1 mm), quella a grani medi (< 1 mm) e quella a grani fini (< 0,09 mm), facendo presente che il grano fine costituisce come componente altamente reattivo durante la sinterizzazione il componente principale formante la resistenza, mentre le caratteristiche meccaniche e termiche devono venire regolate mediante i componenti a granulometria media e grossa.

Però, con l'impostazione dello spettro granulometrico le caratteristiche meccaniche sono influenzabili in misura relativamente piccola. Inoltre, il tenore di ossidi estranei, per esempio di un sinterizzato di MgO impiegato, riduce l'efficacia degli accorgimenti granulometrici, perché aumenta il grado di sinterizzazione.

In DE 42 33 015 C1 viene proposto di scegliere un ossido refrattario ceramico nel campo granulometrico finissimo con una struttura granulometrica che segua una curva di granulazione del tutto speciale e di impiegarlo come legante per masse ceramiche. Dopo l'aggiunta ad una massa ceramica ed eventualmente dopo la fabbricazione di pezzi stampati viene assicurata una buona resistenza a verde e resistenza a caldo dei prodotti.

E' scopo dell'invenzione mettere a disposizione un mattone refrattario che dopo la cottura debba presentare vantaggiose caratteristiche meccaniche e in particolare un comportamento tenace (duttile) il più possibile, ossia con la minor fragilità possibile.

La duttilità (con il metro come unità di misura) viene indicata con R'''' ed è espressa dalla seguente legge:

$$R'''' = \frac{G_f}{\sigma_f^2} \cdot E \quad [m]$$

Vale anche la proporzionalità

$$R'''' \sim \frac{G_f}{G_0}$$

ove G_f è il lavoro di rottura (J/m^2), G_0 il lavoro di rottura per l'inizio della cricca (J/m^2), σ_f la tensione di rottura (N/m^2) ed E il modulo di elasticità (N/m^2).

L'invenzione deriva dal presupposto che un miglioramento delle caratteristiche meccaniche si possa raggiungere mediante un influenzamento del

comportamento della sinterizzazione e qui in particolare della sinterizzazione delle particelle nel campo della granulometria finissima (campo delle polveri). Per un comportamento duttile il più possibile del prodotto cotto è vantaggioso che una cricca che si sia formata debba separare un maggior numero di fini fratture di legame e non un numero relativamente piccolo di fratture di legame grossolane, fortemente sinterizzate. In tale modo, indipendentemente dal G_f si riduce il lavoro di rottura per l'inizio della cricca G_0 e crescono G_f/G_0 che anche R'''' .

Nella sua forma di esecuzione più generale l'invenzione propone quindi un mattone refrattario a base di almeno un ossido metallico refrattario in una frazione granulometrica $< 8\text{mm}$ e con una percentuale di frazione finissima refrattaria $< 0,01\text{ mm}$ fra 4 e 30% in peso, che sia stato prodotto mediante cottura al di sotto di una temperatura per la quale le particelle della frazione finissima refrattaria sinterizzano con particelle contigue per cristallizzazione simultanea.

La "cottura" può avvenire anche durante l'impiego del mattone, tanto più che la resistenza a verde può già venire elevata ad un valore sufficiente dal grano finissimo. E' decisivo che la resistenza del mattone e l'agglomeramento del mattone a tale scopo necessario avvenga soltanto per effetto della frazione finissima o della sua sinterizzazione, per cui senza aggiunta della frazione finissima non si otterrebbe alcuna resistenza sufficiente.

In tal modo, mediante la frazione granulometrica finissima viene non soltanto formata una elevata quantità di ponticelli di legami minori, ma inoltre mediante la limitazione della temperatura di cottura viene nettamente ridotta o soppressa una cristallizzazione simultanea durante la sinterizzazione delle particelle finissime.

In altri termini: il mattone refrattario secondo l'invenzione è caratterizzato

anche dopo una cottura dal fatto che la grandezza delle particelle ultrafini è sostanzialmente invariata rispetto allo stato non cotto.

E' decisiva la combinazione di una frazione finissima refrattaria con una temperatura di cottura più bassa rispetto alla tecnica nota.

La frazione finissima refrattaria può venire applicata come sospensione dispersa o dispersione di polvere e può essere costituita da usuali ossidi metallici refrattari, come MgO, Al₂O₃ oppure ZrO₂.

Il prodotto secondo l'invenzione è necessario in misura particolare nel caso dell'impiego di magnesia sinterizzata ricca di ferro, perché esso, con un rapporto contemporaneamente elevato di CaO/SiO₂ (superiore a 1,87), normalmente tende fortemente alla sinterizzazione e quindi presenta caratteristiche meccaniche svantaggiose nel senso sopra citato.

Mediante la scelta di una frazione finissima refrattaria speciale e la cottura del pezzo stampato a temperature di cottura relativamente basse, anche in questi prodotti si raggiunge una resistenza sufficiente, soprattutto per effetto della frazione finissima.

Una composizione tipica secondo l'invenzione è costituita per esempio da:

- 70 a 96 (85 a 95) % in peso di un usuale materiale di matrice refrattario in frazione granulometrica < 8 mm,

- 4 a 30 (5 a 15) % in peso di uno o più materiali refrattari in frazione finissima < 0,01 mm,

ove i valori limite indicati tra parentesi sono risultati sufficienti per il raggiungimento dello scopo secondo l'invenzione, se questa massa viene successivamente lavorata in pezzi stampati e viene cotta a temperature per le quali le particelle della frazione fine refrattaria non si sinterizzano ancora con

crystallizzazione simultanea con le particelle contigue.

Partendo da una composizione (D) di.

- 92% in peso di magnesite sinterizzata con granulometria tra 0,5 e 4 mm e
- 8 % in peso di una dispersione di magnesia ultrafine con granulometria massima di 0,001 mm

si ottiene dopo usuale preparazione e stampaggio a pressione con una pressione di stampaggio di 150 N/mm^2 nonché una temperatura di cottura di 900°C un mattone che presenta i seguenti dati di prova fisici:

peso specifico apparente:	$3,10 \text{ g/cm}^3$
porosità apparente:	13,20 % in volume
resistenza a compressione a freddo:	$65,0 \text{ N/mm}^2$.

L'invenzione consente inoltre di ottimizzare ulteriormente le caratteristiche meccaniche del mattone mediante un contenuto di fibre di armatura, come fibre di acciaio. L'aggiunta per esempio di fibre di acciaio a masse refrattarie e pezzi stampati è nota, ma non è per lo più trasferibile a prodotti cotti, perché le fibre di acciaio non resistono alla temperatura di cottura necessarie per esempio per prodotti basici. La temperatura di cottura ridotta del prodotto secondo l'invenzione consente però l'impiego di queste fibre. Mediante l'impiego, per esempio, di fibre di acciaio altolegato la tenacità del mattone viene addizionalmente accresciuta. Ciò vale già per una quantità di aggiunta delle fibre di acciaio fra 1 e 2% in peso, riferito alla massa complessiva. Quindi, già con l'aggiunta del 2% in peso di fibre di acciaio alla composizione (D) sopra citata si ottengo i seguenti dati di prova fisici sul mattone cotto (campione E) :

peso specifico apparente:	$3,12 \text{ g/cm}^3$
porosità apparente:	13,15 % in volume

resistenza alla compressione a freddo: 85,0 N/mm².

Sono state impiegate fibre di acciaio legato al cromo con 25 mm di lunghezza e un tenore di Cr di circa il 25% in peso.

Prodotti di tale tipo sono impiegabili vantaggiosamente in forni industriali nei quali per effetto della temperatura di esercizio e della tecnica di rivestimento (caduta di temperatura) nella regione sollecitata dei mattoni regnino temperature che siano al di sotto del limite di resistenza delle fibre di acciaio. Ne sono esempi i forni dell'industria del cemento, dell'industria dei metalli non ferrosi o anche impianti di combustione. Ovviamente, ciò vale anche per il prodotto D. L'efficacia si ottiene senza limitazioni se il vantaggio della cottura a temperatura ridotta non viene cancellato in esercizio da temperature troppo elevate. Un campo di impiego tipico per i mattoni secondo l'invenzione si ottiene se nel terzo medio dei mattoni del rivestimento di usura (in cui avvengono frequentemente sollecitazioni termomeccaniche) non viene superata o viene superata soltanto momentaneamente una temperatura di circa 1200° C.

Nel seguito vengono riportati altri valori caratteristici fisici di un mattone secondo l'invenzione in rapporto a prodotti (da A a C) secondo lo stato della tecnica (tutte le indicazioni percentuali sono in peso):

Composizione	A	B	C
Magnesia sinterizzata (0,5 a 4 mm)	72	68	70
Spinello sinterizzato (0,5 a 1,5 mm)		12	
Allumina (0,5 a 1,5 mm)	8		
Polvere di magnesia (< 0,1 mm)	20	20	30

Da queste composizioni (da A a C) nel modo sopra descritto sono stati stampati mattoni che sono stati cotti a circo 1500°C.

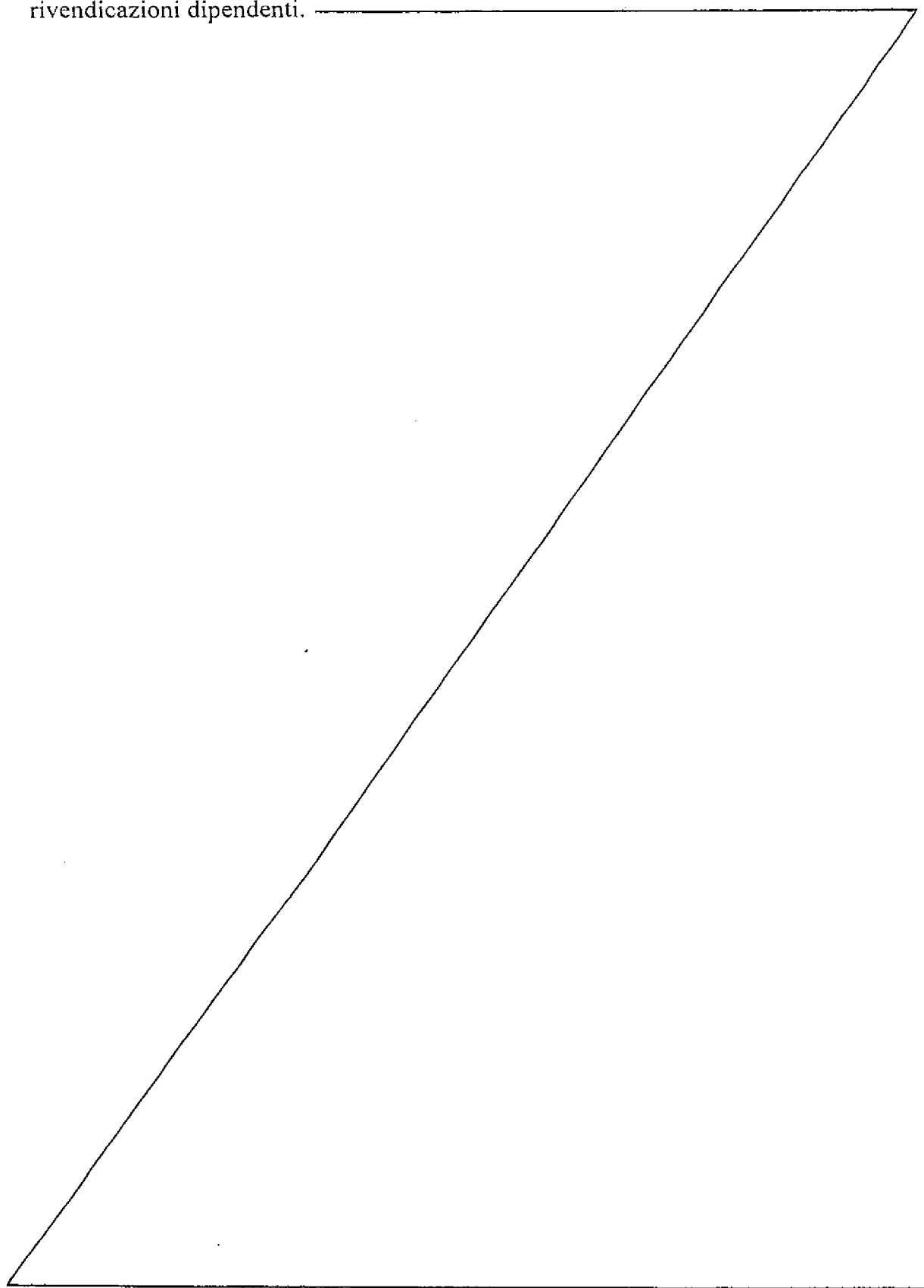
Per tutti i prodotti da A ad E è stata impiegata la stessa magnesia sinterizzata ricca di ferro.

La tabella seguente mostra i miglioramenti della duttilità dei prodotti cotti ottenibili con l'impiego di un mattone refrattario secondo l'invenzione, ove i valori di R'''' sono stati riferiti al valore massimo di R'''' di tutti e cinque i campioni e sono stati determinati a temperatura ambiente. La tabella mostra analogamente i corrispondenti valori del lavoro di rottura G_f , anche qui a sua volta riferito al valore massimo G_{fmax} di tutti e cinque i campioni:

	A	B	C	D	E
G_f -----	53	55	48	50	100
G_{fmax}					
R'''' -----	71	78	28	52	100
R'''' max					

I valori fanno vedere che il prodotto E presenta il lavoro di rottura G_f di gran lunga maggiore, mentre i valori G_f dei rimanenti prodotti si differenziano tra loro soltanto di poco. Per il mattone E secondo l'invenzione è massimo anche il valore di R'''' . Il mattone D ha un valore di R'''' inferiore rispetto ai prodotti A e B, però un valore nettamente migliore del prodotto C, il che è costituito dal singolo prodotto standard puramente magnesitico. Ne consegue che anche senza additivi come allumina sinterizzata o spinelli possono venire ottenuti netti miglioramenti meccanici rispetto ai prodotti puramente magnesitici, purché si tenga conto delle caratteristiche secondo l'invenzione. Ciò, rispetto ai prodotti con additivi (A e B), è un vantaggio soprattutto economico, ma anche tecnico, perché così sono ottenibili caratteristiche a caldo più vantaggiose, particolarmente anche a contatto con sostanze estranee basiche (ricche di CaO) del vano del forno.

Altre caratteristiche dell'invenzione si desumono dalle caratteristiche delle rivendicazioni dipendenti.



RIVENDICAZIONI

1. Mattone refrattario a base di almeno di un ossido metallico refrattario in una frazione granulometrica < 8 mm e con una percentuale di frazione finissima refrattaria $< 0,01$ mm fra 4 a 30 % in peso, prodotto mediante cottura al di sotto di una temperatura per la quale le particelle della frazione finissima refrattaria sinterizzano con particelle contigue per cristallizzazione simultanea.

2. Mattone refrattario secondo la rivendicazione 1, nel quale la percentuale della frazione finissima refrattaria è del 5 a 15% in peso.

3. Mattone refrattario secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui la frazione finissima è presente con una grandezza di particelle $< 1,0$ μ m.

4. Mattone refrattario secondo una delle rivendicazioni da 1 a 3, con un contenuto di fibre di armatura, come fibre di acciaio.

5. Mattone refrattario secondo la rivendicazione 4 in cui il contenuto di fibre di armatura è compreso fra l'1,0 e il 2,0 % in peso, riferito alla massa complessiva.

Dr. Ing. A. RACHELI & C. S.r.l.

Diana Domenighetti

