



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 120504

(13) C2

(51) МПК

C04B 35/14 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

F27D 1/16 (2006.01)

C04B 35/65 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2016 06919	(72) Винахідник(и):	ді Лорето Освальдо (BE), Тирлок Жак (BE)
(22) Дата подання заявки:	10.12.2014	(73) Власник(и):	ФІБ-СЕРВІСИЗ ІНТЕЛЕКЧУАЛ С.А., Rue de l'Industrie 20, L-8399 Windhof, Luxembourg, Luxembourg (LU)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	26.12.2019	(74) Представник:	Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	LU92339	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	GB 2170191 A, 30.07.1986 US 2599236 A, 03.06.1952 WO 9219566 A1, 12.11.1992 GB 1225629 A, 17.03.1971 US 5780114 A, 14.07.1998
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	19.12.2013		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	LU		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.10.2016, Бюл.№ 20		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	26.12.2019, Бюл.№ 24		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2014/077135, 10.12.2014		

(54) КРЕМНЕЗЕМИСТА КОМПОЗИЦІЯ І СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ**(57) Реферат:**

Порошкоподібна композиція на основі кремнезему для керамічного наплавлення, зокрема напильованням, що містить 10-90 % фази кремнеземистих частинок, які містять щонайменше 80 мас. % кристобаліту і не більше 15 мас. % тридиміту від повної маси композиції і 90-10 мас. % звичайних добавок, що утворюють зв'язувальну фазу від повної маси вказаної композиції, причому вказані кремнеземисті частинки мають розмір d_{50} в інтервалі від 350 до 800 мкм, переважно від 400 до 500 мкм.

UA 120504 C2

Даний винахід стосується порошкоподібної композиції на основі кремнезему для керамічного наплавлення, зокрема, напилюванням, і способу її одержання.

Такі композиції добре відомі в даній галузі техніки, дивися, наприклад, документ W092/19566 або ж GB2170191 або US2599236.

В даний час такі порошкоподібні композиції на основі кремнезему для напилювання, типу керамічного наплавлення, найчастіше одержують з жаростійких зерен кремнезему, який зазнав перетворення (кристобаліт і/або тридиміт), горючих частинок (Si, Al) і додаткових елементів. Жаростійкі зерна кремнезему, який зазнав перетворення, з добре визначеним гранулометричним складом одержують шляхом обробки дробленням або просіванням вогнетривких виробів, як, наприклад, цегла, найчастіше відбраковани виробниками вогнетривів.

На жаль, така обробка приводить до утворення великої частинки дрібних частинок, які повинні бути і будуть вилучені, що веде до загального виходу бажаної гранулометричної фракції близько 50-60 %. Потім дрібні фракції повинні оброблятися, що означає значні витрати (утилізація відходів, агломерація).

Крім того, доступність такого матеріалу залежить, звичайно, від наявних запасів і/або від постачань фракцій, відбракованих при серійному виробництві вогнетривких виробів із кремнезему.

Нарешті, порошкоподібна композиція, отримана після дроблення і відсічення по розмірах цих вогнетривких виробів, зокрема, бракованих, залежить від складу цих вогнетривких виробів. Типово, вогнетривкі вироби, отримані з SiO_2 , піддають випалу, метою якого є перетворити велику частину кремнезему, що знаходиться в модифікації кварцу, у кремнезем, що складається з кристобаліту, тридиміту і залишкового кварцу. У випадку вогнетривких виробів цей залишковий вміст кварцу має другорядне значення, тому що кремнеземистий кварц вогнетривких виробів продовжує перетворюватися в кристобаліт у ході випалу, *in situ*, після розміщення виробів на місце. Наприклад, коли такі вогнетривкі вироби застосовуються для стінки печі, то при роботі печі випал кремнезему закінчується майже 100 %-ним перетворенням кремнезему у форму кристобаліту і/або тридиміту, причому співвідношення між ними залежить від робочої температури.

При ремонті вогнетривких стінок із кремнезему шляхом напилювання порошкоподібної суміші, використання композиції з перемінним вмістом кристобаліту/тридиміту є більш проблематичним, тому що це не дозволяє, з одного боку, досягти відтворюваності характеристик наплавлення, а з іншого боку, не дозволяє застосовувати її для всіх потенційних додатків, наприклад, для виробництва скла. Задачею винаходу є усунути недоліки рівня техніки, розробивши спосіб, що дозволяє істотно знизити частку одержуваних дрібних фракцій і позбутися від залежності забезпечення відбракованою фракцією вогнетривких виробів, забезпечуючи широке коло застосування, а також стабільність характеристик керамічного наплавлення.

Для рішення цієї проблеми винаходом пропонується композиція вказаного у введенні типу, що містить:

а) 50-90 мас. %, у перерахунку на масу композиції, фази кремнеземистих частинок, що містить кристобаліт у кількості щонайменше 80 мас. % і залишковий тридиміт у кількості не більш 20 мас. %, переважно не більш 17 мас. %, від повної маси фази кремнеземистих частинок,

б) 50-10 мас. %, у перерахунку на повну масу вказаної композиції, зв'язувальної фази, що містить щонайменше один з наступних елементів або сполук: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, оксиди Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, CaO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO, SrO, пероксиди CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 ,

причому вказані кремнеземисті частинки мають середній розмір d_{50} , визначений просіванням, від 350 до 800 мкм, переважно від 400 до 500 мкм.

Позначення d_x означає середній діаметр частинок, визначений просіванням і виражений у мкм, відносно якого $x\%$ аналізованих частинок або зерен є більш дрібними.

Як можна бачити, композиція за даним винаходом перед напилюванням уже має високий вміст кристобаліту, а також придатну гранулометрію для гарних умов напилювання. Отже, коли тріщини зашпаровують за допомогою такої композиції, конверсія залишкового тридиміту відбувається *in situ*, і наплавлений матеріал швидко досягає майже повного перетворення в кристобаліт.

Переважно, щоб у композиції за даним винаходом вказані кремнеземисті частинки мали розмір $d_{3\text{max}}$ 1100 мкм, переважно 1000 мкм.

Позначення $d_{x\text{max}}$ означає максимальний діаметр частинок, визначений просіванням і виражений у мкм, відносно якого $x\%$ досліджуваних частинок або зерен є більш великими.

В одному частковому варіанті здійснення в композиції за даним винаходом вказані кремнеземисті частинки мають розмір d_{3min} 150 мкм, переважно 200 мкм, що веде до композиції, у якій вміст дрібних частинок є дуже обмеженим, однак без необхідності відкидання значної дрібної фракції, що істотно знижує навантаження на навколишнє середовище і витрати на

5 обробку цієї дрібної фракції.

Позначення d_{xmin} означає мінімальний діаметр частинок, отриманий просіванням і виражений у мкм, відносно якого $x\%$ досліджуваних частинок або зерен є більш дрібними.

10 Переважно, у композиції за даним винаходом вказані кремнеземисті частинки мають вміст SiO_2 , який більший або дорівнює 97 %, переважно, який більший або дорівнює 98 %, більш переважно, який більший або дорівнює 99 мас. %, від повної маси кремнеземистих частинок.

Таким чином, чистота вказаних кремнеземистих частинок є дуже високою, що підвищує якість отриманого вогнетриву, зокрема, за допомогою керамічного наплавлення.

Переважно, композиція за даним винаходом містить 50-85 мас. % фази кремнеземистих частинок і 50-15 мас. % зв'язувальної фази, від повної маси композиції.

15 В одному переважному варіанті здійснення композиції відповідно до винаходу, вказана зв'язувальна фаза містить щонайменше один з елементів або сполук, вибраних із групи, яка складається з CaO , MgO , $xCaO.yMgO$, де x і y означають масові частки, причому $x+y \leq 100$, і містить щонайменше MgO , можливо зі змішаного оксиду $xCaO.yMgO$, де x і y означають масові частки, причому $x+y \leq 100$.

20 Інші варіанти здійснення композиції за винаходом вказані в прикладеній формулі винаходу.

Об'єктом винаходу є також спосіб одержання порошкоподібної композиції на основі кремнезему для керамічного наплавлення, зокрема, напилюванням.

Відомі також способи утворення кристобаліту за допомогою термічної обробки кварцу.

25 Наприклад, спосіб відповідно до патентів FR1008888 або GB686876 полягає в розплавлюванні (при 1700 °C) дуже чистого кремнеземистого піску (99,8 мас. % кремнезему) у присутності каталітичної кількості оксиду лужного або лужноземельного металу. Крім того, у документі FR1008888 підкреслюється, що ця кількість залежить від оксиду, але повинна бути досить значною, щоб розплавлена маса піску при її охолодженні кристалізувалася в кристобаліт. Цей оксид відіграє роль каталізатора розкльовання.

30 Способи, описані в цих двох документах, дозволяють обійтися без дроблення і, отже, сортування вихідного матеріалу й отриманого вогнетривкого продукту. Дійсно, маса отриманого вогнетривкого продукту є крихкою, легко розбивається і перетворюється в тонкий порошок, який потім слід просіяти, щоб затримати бажану гранулометричну фракцію, внаслідок чого продуктивність варіюється від випадку до випадку.

35 Документ FR1005233 стосується поліпшеного варіанта способу згідно з FR1008888, у якому кварцовий кремнезем попередньо просівають на як можна менший розмір (сито 100 меш ≤ 150 мкм), а потім обприскують розчином гідроксиду натрію або солями лужних або лужноземельних металів у концентрації, що приводить до адгезії (1 мас. %).

40 На жаль, такий спосіб також звертається до використання каталізаторів і залишається застосовним тільки до частинок кварцу малого розміру.

Документ GB485871 стосується вогнетривкої композиції і сфокусований на усуненні або зменшенні до мінімуму зміни об'єму речовини, властивому процесу перетворення кварцу в трансформовані модифікації для вогнетривкого матеріалу, що дозволяє, таким чином, працювати при більш низькій температурі.

45 На жаль, у цьому документі знову звертаються до використання агентів росту зерен, що складаються із солей лужних або лужноземельних металів, зокрема, галогенідів цих металів, щоб заздалегідь перетворити вихідний кварцовий матеріал у тридиміт і/або кристобаліт. До нього потім додають зв'язуюче, щоб формування і випал вогнетривких продуктів протікали в кращих умовах.

50 Документи EP283933 і EP451818 стосуються способу одержання агломерованого кремнезему типу кристобаліту. Відповідно до документа EP283933, спосіб включає:

1) стадію додавання щонайменше однієї сполуки лужного металу (5-500 ppm) до аморфного кремнезему, дуже дрібнодисперсного (мікронного розміру, поверхня по БЕТ=50 м²/г),

55 2) обробку при температурі 1000-1300 °C, переважно 1200-1300 °C, щоб перетворити щонайменше частину кремнезему в кристобаліт, і

3) стадію видалення лужного металу шляхом нагрівання матеріалу до температур вище 1300 °C, щоб утворити агломеровану вогнетривку масу, яка містить кристобаліт, легко роздрібнюваний у порошок.

60 У документі EP451818 описаний спосіб, альтернативний описаному у EP283933, відповідно до якого аморфний кремнезем перетворюють у кристобаліт без використання лужних металів,

але в присутності кристобаліту (щонайменше 5 мас. %) при температурі 1400-1700 °С, причому цей кристобаліт отриманий на першій стадії способом, описаним у патенті EP283933.

Спосіб згідно із даним винаходом відрізняється тим, що він включає стадії:

а) одержання фази кремнеземистих частинок, що містить кристобаліт у кількості щонайменше 80 мас. % і залишковий тридиміт у кількості не більш 20 мас. %, зокрема, не більше 17 мас. %, від повної маси фази кремнеземистих частинок;

б) змішування вказаної фази кремнеземистих частинок зі зв'язувальною фазою для керамічного наплавлення, що містить щонайменше один з наступних елементів або сполук: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, оксиди Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, CaO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO, SrO, пероксиди CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 , щоб отримати суміш, яка містить від 50 до 90 % вказаної фази кремнеземистих частинок і від 50 до 10 % вказаної зв'язувальної фази, у перерахунку на повну масу суміші,

причому вказана стадія одержання вказаної фази кремнеземистих частинок включає подачу частинок кар'єрного кварцового піску, що мають середній розмір d_{50} , отриманий у результаті просівання, в інтервалі від 350 до 800 мкм, переважно від 400 до 500 мкм, в обертovu піч, температура в якій досягає 1400°C-1500°C у зоні, яка називається найбільш гарячою, і випал протягом заданого часу, з одержанням вказаної фази кремнеземистих частинок.

У способі за даним винаходом частинки кварцового піску вибирають за їхню високу чистоту і їхній особливий гранулометричний склад, що дозволяє одержати фазу кремнеземистих частинок з бажаною кінцевою гранулометриєю без необхідності звертатися до стадій дроблення й відсікання розмірів частинок, які чинять досить значне навантаження на навколишнє середовище через енергію, необхідну на дроблення, або через утворення дрібних частинок, які відправляються у відходи.

Крім того, досить несподівано виявилось, що частинки вибраного кар'єрного кварцового піску зберігають свій гранулометричний склад після випалу, не утворюючи дрібних частинок, які вимагають пізнішої обробки, і можуть використовуватися як є в порошкоподібній суміші для пізнішого застосування, зокрема, для керамічного наплавлення. Крім того, поліпшується ступінь перетворення в кристобаліт, також завдяки особливому вибору якості і гранулометричного складу частинок кар'єрного кварцового піску.

Таким чином, спосіб за даним винаходом має велику кількість переваг: з одного боку, він дозволяє позбутися від залежності від забезпечення відбракованою фракцією вогнетривких виробів і зберегти якість кремнеземистих частинок, завдяки вибору родовищ кар'єрного кварцового піску, а з іншого боку, він дозволяє одержати дуже високий ступінь перетворення кварцу в кристобаліт при збереженні бажаної гранулометрії і при дуже низькому утворенні відходів. Крім того, цей спосіб забезпечує високу відтворюваність характеристик перетвореного піску і, тим більше, суміші для керамічного наплавлення. Нарешті, він поліпшує характеристики і надійність матеріалу, отриманого керамічним наплавленням. Дійсно, при напильованні керамічного наплавлення важливо контролювати гранулометричний розподіл порошкоподібної суміші, тому що він впливає на масову витрату вказаної суміші, яка напильується на ремонтвану вогнетривку стінку.

Це має велике значення, щоб гарантувати відтворену кінетичну енергію частинок, які вдаряються об вогнетривку стінку. Ця кінетична енергія частинок може бути охарактеризована і скоректована за допомогою, наприклад, акустичних вимірів, реалізованих під час перенесення суміші реактивного газу і порошкоподібної композиції для керамічного наплавлення, щоб уникнути проблем розшарування вказаної порошкоподібної композиції при її пневмотранспорті (шланг + викидальне сопло) і, тим більше, на її шляху до вогнетривкої стінки, що підлягає ремонту. Додатковим засобом є оптичний аналіз на виході із сопла за допомогою камери з високою швидкістю затвора.

Переважно, щоб вказані частинки кар'єрного кварцового піску мали розмір d_{5min} 150 мкм, переважно 200 мкм, що дозволяє із самого початку, завдяки вибору гранулометричної фракції частинок кар'єрного кварцового піску, обмежити частку дрібняку, який бере участь у процесі.

Переважно, щоб вказані частинки кар'єрного кварцового піску перед випалом мали вміст SiO_2 , який більший або дорівнює 97 %, переважно, який більший або дорівнює 98 %, більш переважно, який більший або дорівнює 99 мас. % від повної маси частинок кар'єрного кварцового піску, тому що частинки кар'єрного кварцового піску вибирають, крім іншого, за їхню високу чистоту.

Переважно, щоб у способі за даним винаходом зона, яка називається найбільш гарячою, мала температуру, яка більша або дорівнює 1430°C, більш переважно, яка більша або дорівнює 1450°C. Це дозволяє сприяти утворенню фази кристобаліту, яка є стабільною, починаючи з 1450°C, в збиток утворенню тридиміту.

Вказані кремнеземисті частинки переважно мають розмір $d_{3\max}$ 1100 мкм, переважно 1000 мкм. Дійсно, після випалу не спостерігалось спікання або агломерування. Частинки звичайно мають гранулометричний склад, бажаний для розпилення, а саме, майже повна відсутність частинок з розміром більше 1000 мкм.

5 Також переважно, щоб вказані кремнеземисті частинки мали розмір $d_{3\min}$ 150 мкм, переважно 200 мкм. Кремнеземисті частинки (тобто після випалу) звичайно не містять або містять мало дрібних частинок, які пізніше необхідно відправляти у відходи.

В одному переважному варіанті здійснення вказані кремнеземисті частинки мають вміст SiO_2 , який більший або дорівнює 97 %, переважно, який більший або дорівнює 98 %, більш
10 переважно, який більший або дорівнює 99 мас. % від повної маси кремнеземистих частинок, що означає дуже високу чистоту, яка дозволяє широке коло застосувань.

В одному особливо переважному варіанті здійснення вказана фаза кремнеземистих частинок містить щонайменше 80 мас. % кристобаліту і не більше 15 мас. % тридиміту від повної маси композиції кремнеземистої фази. Крім того, у цих кремнеземистих частинках вміст
15 кристобаліту переважно перевищує 96 %, переважно вище 97 %, більш переважно вище 98 %, ще більш переважно, більше або дорівнює 99 мас. % від повної маси кремнеземистих частинок.

Переважно, у способі відповідно до винаходу, на вказаній стадії змішання в змішувальний чан подають 50-85 мас. % фази кремнеземистих частинок і 50-15 мас. % зв'язувальної фази, від повної маси композиції.

20 В іншому переважному варіанті здійснення способу за даним винаходом вказана зв'язувальна фаза містить щонайменше один з елементів або сполук, вибраний із групи, яка складається з CaO , MgO , $x\text{CaO} \cdot y\text{MgO}$, де x і y означають масову частку, причому $x+y \leq 100$, і переважно містить щонайменше MgO , можливо зі змішаного оксиду $x\text{CaO} \cdot y\text{MgO}$, де x і y означають масові частки, причому $x+y \leq 100$.

25 Інші варіанти здійснення способу за винаходом вказані в прикладеній формулі винаходу.

Інші характеристики, деталі і переваги винаходу виявляються з опису винаходу на нижченаведених прикладах, що не мають обмежувального характеру.

Приклад 1

30 Вибирають кар'єрний кварцовий пісок за його хімічну чистоту ($\text{SiO}_2 > 99\%$) і гранулометричний склад, що підходить для його застосування в суміші для керамічного наплавлення (>1000 мкм: $<5\%$; d_{50} : 400-600 мкм; <200 мкм: $<5\%$).

Пісок безперервно вводять у промислову обертову піч, температура в найбільш гарячій зоні якої досягає 1500°C , де він знаходиться 2-3 години. Після охолодження пісок аналізують відносно мінералогічного (рентгенівська дифракція) і гранулометричного (просівання) складу.

35 Результати (на усередненому зразку, отриманому з декількох відборів)

Мінералогія: кристобаліт=89 %, тридиміт=10 %, залишковий кварц=1 %

Гранулометрія: >1000 мкм: 1-2 %; d_{50} : 400-500 мкм; <200 мкм: 1-3 %

Таким чином, перетворення кварцу є майже повним (залишковий кварц=1 %), воно приводить до продукту, що складається переважно з кристобаліту з незначним вмістом тридиміту (=10 %); його гранулометричний склад після перетворення майже такий же як перед термообробкою, без істотного утворення дрібняку, який слід відправляти у відходи.

Після додавання до цього кремнезему, перетвореному способом за винаходом, інших компонентів, що доповнюють суміш для керамічного наплавлення (15 % металевого кремнію в порошок+3 % негашеного вапна), проводять випробування керамічного наплавлення в пілотній
45 печі, отримана керамічна маса має наступні характеристики: насипна густина=2,2 г/см³; відкрита пористість=6 об. %; механічна міцність на стиск (роздавлювання циліндра)=80 МПа. Ці характеристики набагато кращі, ніж у звичайної силікатної цегли (пористість=18-22 об. %; міцність на стиск=30-40 МПа).

Крім того, несподівано виявилось, що маса, отримана в результаті керамічного наплавлення, має помітно менший коефіцієнт лінійного теплового розширення ($\Delta L/L=0,6\%$ при 1000°C) у порівнянні з класичною силікатною цеглою ($\Delta L/L=1,2$ при 1000°C). Дійсно, мінералогічний аналіз виявив велику частку склоподібного кремнезему (аморфна фракція=60 %) і зменшений вміст кристобаліту (кристобаліт =15 %).

55 Це зменшення коефіцієнта теплового розширення додає вказаній керамічній масі кращу стійкість до теплових ударів, корисну, наприклад, у зоні близької до дверей камери коксової печі.

Стадія відпалу при підвищеній температурі (5 днів при 1200°C) дозволила рекристалізувати цю аморфну фракцію в кристобаліт, що підвищує жаростійкість і сприяє великій тривалості терміну служби. Дійсно, у результаті цього випалу показники вогнетривкості, виміряні через

ступінь вогнетривкості під навантаженням (refractoriness-underload), змінюються від $T_{0,5}=1490^{\circ}\text{C}$ до $T_{0,5}=1530^{\circ}\text{C}$.

Приклад 2

Ефект зменшення вмісту кристобаліту в результаті здійснення способу демонструють, готуючи наступну суміш: 3/4 кремнезему, перетвореного в кристобаліт способом за винаходом, і 1/4 перетвореного кремнезему, отриманого з розмелених цеглин, інші компоненти ($\text{Si}+\text{CaO}$) такі ж, як у прикладі 1.

Керамічна маса, отримана керамічним наплавленням, має більш високий коефіцієнт лінійного теплового розширення ($\Delta L/L=1,0\%$ при 1000°C), близький до значення для звичайної силікатної цегли ($\Delta L/L=1,2\%$ при 1000°C). Це пов'язане зі вмістом аморфної фракції, що досягає всього 30 % замість 60 % (приклад 1), причому вміст кристобаліту підвищився з 15 до 45 %.

Як і в прикладі 1, стадія випалу (5 днів при 1200°C) дозволяє здійснити повну рекристалізацію (нульова аморфна фракція і підвищений до 65 % вміст кристобаліту), що підсилює жаростійкість.

Приклад 3

Виходячи з того ж композиції кремнезему, термічно перетвореного в кристобаліт, одержують суміш для керамічного наплавлення, у якій негашене вапно CaO замінене магнезією MgO . Керамічна маса, отримана таким способом шляхом керамічного наплавлення, мала наступні характеристики: її коефіцієнт лінійного теплового розширення став дуже низьким ($\Delta L/L=0,05\%$ при 1000°C) завдяки підвищенню вмісту в ній аморфної фракції (70 %), що виявлено мінералогічним дослідженням.

Це майже нульове теплове розширення додає отриманій керамічній масі відмінну стійкість до теплових ударів.

Як і в прикладах 1 і 2, стадія випалу протягом 5 днів при 1200°C підтвердила, що ця аморфна фракція здатна кристалізуватися в кристобаліт, якщо робоча температура перевищує 1100°C , що має місце в центрі камери коксової печі.

Приклад 4

Як у прикладі 2, кремнезем, термічно перетворений за допомогою способу за винаходом, можна також використовувати в суміші з кремнеземом, отриманим класичною операцією дроблення-просівання вогнетривких силікатних цеглин (кристобаліт+тридиміт).

Для цього суміш для керамічного наплавлення цього разу складається з 3/4 перетвореного кремнезему, отриманого способом за винаходом, і 1/4 розмеленого кремнезему, інші компоненти (Si і MgO) такі ж, як у прикладі 3.

Керамічна маса, отримана керамічним наплавленням, має характеристики, вказані в таблиці.

Таблиця

Характеристика	Після напильовання	Після випалу (1200°C , 5 дн.)
Насипна густина (г/см^3 , виміряна відповідно до стандарту EN993-1)	2,17	2,22
Відкрита пористість (об. %, виміряна відповідно до стандарту EN993-1)	5	6
Опір роздавлюванню на холоді (МПа, виміряний відповідно до стандарту EN993-5)	100	150
Стійкість до стирання (розпилення SiC відповідно до стандарту ASTM C704) – втрати об'єму (см^3)	-11	-9
Лінійне розширення при 1000°C ($\Delta L/L$, %)	+0,2	+1,2
Вогнетривкість під навантаженням $T_{0,5}$ ($^{\circ}\text{C}$) (виміряна відповідно до стандарту ISO1893)	1450	1610
Мінералогія (основні фази)		
кристобаліт	15	55
тридиміт	5	15
аморфна фаза	60	0

Варто підкреслити зниження коефіцієнта лінійного теплового розширення в порівнянні з прикладом 2 (заміна CaO на MgO) з 1,0 % до 0,2 % при 1000°C , що сприяє стійкості до термічних ударів. Це пояснюється підвищенням вмістом аморфної фази (60 %).

Завдяки рекристалізації в процесі випалу спостерігається поліпшення термічних і механічних характеристик, що повинне виражатися збільшенням тривалості терміну служби, наприклад, у коксовій печі.

Зрозуміло, що даний винахід ніяким чином не обмежений описаними вище варіантами здійснення, і що в нього можуть бути внесені зміни, які не виходять за рамки прикладеної формули.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Порошкоподібна композиція на основі кремнезему для керамічного наплавлення, зокрема напилюванням, яка містить:
 - а) 50-90 мас. %, у перерахунку на масу композиції, фази кремнеземистих частинок, яка містить кристобаліт у кількості щонайменше 80 мас. % і залишковий тридиміт у кількості не більше 20 мас. %, переважно не більше 17 мас. %, від повної маси фази кремнеземистих частинок,
 - б) 50-10 мас. % у перерахунку на повну масу композиції, зв'язувальної фази, яка містить щонайменше один з наступних елементів або сполук: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, оксиди Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO , SrO , пероксиди CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 , причому вказані кремнеземисті частинки мають середній розмір d_{50} , визначений просіванням, від 350 до 800 мкм, переважно від 400 до 500 мкм.
2. Композиція за п. 1, у якій вказані кремнеземисті частинки мають розмір d_{3max} 1100 мкм, переважно 1000 мкм, при цьому d_{3max} означає максимальний діаметр частинок, визначений просіванням і виражений в мкм, відносно якого 3 % досліджуваних частинок або зерен є більш великими.
3. Композиція за п. 1 або п. 2, у якій вказані кремнеземисті частинки мають розмір d_{3min} 150 мкм, переважно 200 мкм, при цьому d_{3min} означає мінімальний діаметр частинок, отриманий просіванням і виражений в мкм, відносно якого 3 % досліджуваних частинок або зерен є більш дрібними.
4. Композиція за будь-яким з попередніх пунктів, у якій вказані кремнеземисті частинки мають вміст SiO_2 , який більший або дорівнює 97 мас. %, переважно, який більший або дорівнює 98 мас. %, більш переважно, який більший або дорівнює 99 мас. % від повної маси кремнеземистих частинок.
5. Композиція за будь-яким з попередніх пунктів, що містить 50-85 мас. % фази кремнеземистих частинок і 50-15 мас. % зв'язувальної фази від повної маси композиції.
6. Композиція за будь-яким з попередніх пунктів, у якій вказана зв'язувальна фаза містить щонайменше один з елементів або сполук, вибраних із групи, яка складається з CaO , MgO , $xCaO \cdot yMgO$, де x і y означають масові частки, причому $x+y \leq 100$.
7. Композиція за будь-яким з попередніх пунктів, у якій вказана зв'язувальна фаза містить щонайменше MgO , необов'язково, зі змішаного оксиду $xCaO \cdot yMgO$, де x і y означають масові частки, причому $x+y \leq 100$.
8. Спосіб одержання порошкоподібної композиції на основі кремнезему для керамічного наплавлення, зокрема шляхом напилювання, що включає стадії:
 - а) одержання фази кремнеземистих частинок, яка містить кристобаліт у кількості щонайменше 80 мас. % і залишковий тридиміт у кількості не більше 20 мас. %, зокрема не більше 17 мас. %, у перерахунку на повну масу фази кремнеземистих частинок;
 - б) змішування вказаної фази кремнеземистих частинок зі зв'язувальною фазою при керамічному наплавленні, яка містить щонайменше один з наступних елементів або сполук: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, оксиди Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO , SrO , пероксиди CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 , щоб отримати суміш, яка містить від 50 до 90 мас. % вказаної фази кремнеземистих частинок і від 50 до 10 мас. % вказаної зв'язувальної фази, у перерахунку на повну масу суміші, причому вказана стадія одержання вказаної фази кремнеземистих частинок включає подачу частинок кар'єрного кварцового піску, що мають розмір d_{50} від 350 до 800 мкм, переважно від 400 до 500 мкм, в обертову піч, температура в якій досягає 1400-1500 °C у зоні, яка називається найбільш гарячою зоною, і випал протягом заданого часу з одержанням вказаної фази кремнеземистих частинок.
9. Спосіб одержання за п. 8, у якому вказані частинки кар'єрного кварцового піску мають розмір d_{5max} 1100 мкм, переважно 1000 мкм, при цьому d_{5max} означає максимальний діаметр частинок, визначений просіванням і виражений в мкм, відносно якого 5 % досліджуваних частинок або зерен є більш великими.
10. Спосіб одержання за п. 8 або п. 9, у якому вказані частинки кар'єрного кварцового піску мають розмір d_{5min} 150 мкм, переважно 200 мкм, при цьому d_{5min} означає мінімальний діаметр

частинок, отриманий просіванням і виражений в мкм, відносно якого 5 % досліджуваних частинок або зерен є більш дрібними.

5 11. Спосіб одержання за будь-яким з пп. 8-10, у якому вказані частинки кар'єрного кварцового піску перед випалом мають вміст SiO_2 , який більший або дорівнює 97 мас. %, переважно, який більший або дорівнює 98 мас. %, більш переважно, який більший або дорівнює 99 мас. %, від повної маси частинок кар'єрного кварцового піску.

12. Спосіб одержання за будь-яким з пп. 8-11, у якому найбільш гаряча зона має температуру, яка більша або дорівнює 1430°C , більш переважно, яка більша або дорівнює 1450°C .

10 13. Спосіб одержання за будь-яким з пп. 8-12, у якому вказані кремнеземисті частинки мають розмір $d_{3\text{max}}$ 1100 мкм, переважно 1000 мкм, при цьому $d_{3\text{max}}$ означає максимальний діаметр частинок, визначений просіванням і виражений в мкм, відносно якого 3 % досліджуваних частинок або зерен є більш великими.

15 14. Спосіб одержання за будь-яким з пп. 8-13, у якому вказані кремнеземисті частинки мають розмір $d_{3\text{min}}$ 150 мкм, переважно 200 мкм, при цьому $d_{3\text{min}}$ означає мінімальний діаметр частинок, отриманий просіванням і виражений в мкм, відносно якого 3 % досліджуваних частинок або зерен є більш дрібними.

20 15. Спосіб одержання за будь-яким з пп. 8-14, у якому вказані кремнеземисті частинки мають вміст SiO_2 , який більший або дорівнює 97 мас. %, переважно, який більший або дорівнює 98 мас. %, більш переважно, який більший або дорівнює 99 мас. %, від повної маси кремнеземистих частинок.

16. Спосіб одержання за будь-яким з пп. 8-15, у якому вказана фаза кремнеземистих частинок містить щонайменше 80 мас. % кристобаліту і не більше 15 мас. % тридиміту, від повної маси фази кремнеземистих частинок.

25 17. Спосіб одержання за будь-яким з пп. 8-16, у якому на вказаній стадії змішання в змішувальний чан подають 50-85 мас. % фази кремнеземистих частинок і 50-15 мас. % зв'язувальної фази, від повної маси композиції.

18. Спосіб одержання за будь-яким з пп. 8-17, у якому вказана зв'язувальна фаза містить щонайменше один з елементів або сполук, вибраних із групи, яка складається з CaO , MgO , $x\text{CaO}\cdot y\text{MgO}$, де x і y означають масові частки, причому $x+y\leq 100$.

30 19. Спосіб одержання за будь-яким з пп. 8-18, у якому вказана зв'язувальна фаза містить щонайменше MgO , необов'язково, зі змішаного оксиду $x\text{CaO}\cdot y\text{MgO}$, де x і y означають масові частки, причому $x+y\leq 100$.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601