



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033125

(51)⁷ C04B 35/14; F27D 1/16; C04B 35/65; (13) B
C01B 33/12

(21) 1-2016-02345

(22) 10/12/2014

(86) PCT/EP2014/077135 10/12/2014

(87) WO2015/091129 25/06/2015

(30) LU92339 19/12/2013 LU

(45) 25/09/2022 414

(43) 25/10/2016 343A

(73) FIB-SERVICES INTELLECTUAL S.A. (LU)

Rue de l'Industrie 20, L-8399 Windhof, Luxembourg

(72) DI LORETO Osvaldo (BE); TIRLOCQ Jacques (BE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) CHẾ PHẨM DẠNG BỘT TRÊN CƠ SỞ SILIC OXIT DÙNG ĐỂ HÀN GÓM VÀ
PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm dạng bột trên cơ sở silic oxit dùng để hàn gôm, cụ thể là bằng cách hàn nổi, chứa:

- 10 đến 90% pha gồm các hạt silic chứa ít nhất 80% khối lượng cristobalit và chứa tối đa 15% khối lượng tridymit, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này,

- 90 đến 10% khối lượng các chất phụ gia thông thường tạo pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này,

các hạt silic nêu trên có d_{50} nằm trong khoảng từ 350 đến 800 μm , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 500 μm .

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm dạng bột trên cơ sở silic oxit dùng để hàn gốm, cụ thể là bằng cách hàn nổi, và phương pháp điều chế chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chế phẩm như vậy là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, xem, ví dụ, WO92/19566 hoặc GB 2,170,191 hoặc US 2,599,236.

Ngày nay, các chế phẩm dạng bột trên cơ sở silic oxit như vậy dùng để hàn gốm, bằng cách hàn nổi, được điều chế từ các hạt vật liệu chịu lửa chứa silic oxit đã được biến đổi (cristobalit và/hoặc tridymit), chứ không phải từ các hạt dễ cháy (Si, Al) và các nguyên tố bổ sung. Các hạt vật liệu chịu lửa chứa silic oxit đã được biến đổi có cỡ hạt dễ xác định thu được từ việc xử lý bằng cách nghiền hoặc rây các vật liệu chịu lửa, ví dụ như gạch, thường thu được từ phế liệu của quá trình sản xuất vật liệu chịu lửa.

Điều đáng tiếc là, việc xử lý như vậy tạo ra tỷ lệ lớn các hạt mịn, mà cần được thải bỏ, khiến cho tổng hiệu suất thu được cỡ hạt trong khoảng mong muốn chỉ đạt 50 đến 60%. Sau đó, các hạt mịn này cần được xử lý, điều này tiêu tốn chi phí đáng kể (vì phải đưa chúng đến tập trung ở nơi chôn cất thải).

Hơn nữa, mức độ khả dụng của vật liệu như vậy phụ thuộc vào nguyên liệu hiện có và/hoặc vào phân đoạn phế liệu trong sản xuất các vật liệu chịu lửa chứa silic oxit.

Cuối cùng, chế phẩm dạng bột thu được sau khi nghiền và ngưỡng cỡ hạt của các vật liệu chịu lửa này, cụ thể các phân phế liệu, phụ thuộc vào thành phần của các vật liệu chịu lửa này. Thông thường, các vật liệu chịu lửa, thu được từ SiO_2 được nung nhằm mục đích chuyển phần lớn silic oxit ở dạng

thạch anh thành silic oxit ở dạng bao gồm cristobalit, tridymit và thạch anh dư. Trong phạm vi của các vật liệu chịu lửa, hàm lượng thạch anh dư này có tầm quan trọng thứ yếu vì thạch anh chứa silic oxit trong các vật liệu chịu lửa này tiếp tục biến đổi thành dạng cristobalit theo thời gian, *tại chỗ*, sau khi đã hàn cố định chúng. Ví dụ, khi các vật liệu chịu lửa như vậy dùng cho thành lò, trong khi vận hành lò, quá trình nung silic oxit sẽ kết thúc đến khi khoảng 100% silic oxit đã được biến đổi thành các dạng cristobalit và/hoặc tridymit, tỷ lệ giữa các dạng này tùy thuộc vào nhiệt độ vận hành.

Trong khi sửa chữa các thành làm bằng vật liệu chịu lửa chứa silic oxit bằng cách dùng hỗn hợp bột để hàn nối, việc sử dụng hỗn hợp có hàm lượng cristobalit/tridymit thay đổi vẫn gặp phải nhiều vấn đề vì một mặt nó không cho phép tái tạo các đặc tính của mỗi hàn và mặt khác sử dụng cho tất cả các ứng dụng tiềm năng, ví dụ như trong trường hợp dụng cụ thủy tinh. Mục đích của sáng chế là nhằm khắc phục các nhược điểm trong lĩnh vực kỹ thuật này bằng cách đề xuất phương pháp cho phép giảm được mức độ các hạt mịn được tạo ra và không phụ thuộc vào phân đoạn vật liệu chịu lửa phế liệu trong khi cho phép mở rộng phạm vi ứng dụng cũng như khiến cho các đặc tính của mỗi hàn gồm trở nên ổn định.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết vấn đề này, chế phẩm được đề xuất theo sáng chế, như nêu trên, chứa:

a) 10 đến 90% pha gồm các hạt silic chứa ít nhất 80% khối lượng cristobalit và chứa tối đa 20% khối lượng tridymit, tốt hơn là chứa tối đa 17% khối lượng tridymit, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này,

b) 90 đến 10% khối lượng các chất phụ gia thông thường tạo pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này,

trong đó các hạt silic nêu trên có cỡ hạt trung bình qua rây d_{50} nằm trong khoảng từ 350 đến 800 μm , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 500 μm .

Ký hiệu d_x biểu thị đường kính hạt trung bình qua rây, được tính bằng μm , so với đường kính này có X% các hạt đo được là nhỏ hơn.

Để có thể đạt được điều này, trước khi hàn nổi chế phẩm theo sáng chế có hàm lượng cristobalit cần phải cao cũng như có cỡ hạt thích hợp đối với các điều kiện hàn nổi tốt. Do đó, khi các vết rạn nứt được sửa chữa bằng chế phẩm như vậy, thì xảy ra quá trình chuyển hóa *tại chỗ* của tridymit còn lại và mỗi hàn nhanh chóng đạt được sự chuyển hóa toàn bộ thành dạng cristobalit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Có lợi, nếu trong chế phẩm theo sáng chế, các hạt silic nêu trên có $d_{3\text{max}}$ bằng 1.100 μm , tốt hơn là bằng 1.000 μm .

Ký hiệu $d_{x\text{ max}}$ biểu thị đường kính hạt tối đa qua rây, được tính bằng μm , so với đường kính này có X% các hạt đo được là nhỏ hơn.

Theo phương án cụ thể, trong chế phẩm theo sáng chế, các hạt silic nêu trên có $d_{3\text{ min}}$ bằng 150 μm , tốt hơn là bằng 200 μm , vì vậy hàm lượng của các hạt mịn trong chế phẩm được hạn chế, nên không cần phải loại bỏ lượng đáng kể các hạt mịn, điều này làm giảm đáng kể tác động đến môi trường và chi phí để xử lý các hạt mịn này.

Ký hiệu $d_{x\text{ min}}$ biểu thị đường kính hạt tối thiểu qua rây, được tính theo μm , so với đường kính này có X% các hạt đo được là nhỏ hơn.

Tốt hơn là, trong chế phẩm theo sáng chế, các hạt silic nêu trên có hàm lượng SiO_2 lớn hơn hoặc bằng 97%, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 98%, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 99% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của các hạt silic.

Do vậy, độ tinh khiết của các hạt silic nêu trên là rất cao, cải thiện chất lượng của vật liệu chịu lửa thu được, cụ thể là bằng cách hàn gổm.

Có lợi, nếu chế phẩm theo sáng chế chứa 20 đến 85% khối lượng pha gồm các hạt silic và 80 đến 15% khối lượng pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này.

Tốt hơn là, chế phẩm theo sáng chế chứa 50 đến 85% khối lượng pha gồm các hạt silic và 50 đến 15% khối lượng pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này.

Cụ thể hơn, pha liên kết nêu trên của chế phẩm theo sáng chế chứa ít nhất một trong số các nguyên tố hoặc các hợp chất sau: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, các oxit Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO , SrO , các peroxit CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 .

Theo phương án ưu tiên của chế phẩm theo sáng chế, pha liên kết nêu trên chứa ít nhất một trong số các nguyên tố hoặc các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm CaO , MgO , xCaO.yMgO , trong đó x và y là thành phần khối lượng thỏa mãn điều kiện: $x + y < 100$, và bao gồm ít nhất MgO , tùy ý từ hỗn hợp oxit xCaO.yMgO , trong đó x và y là thành phần khối lượng thỏa mãn điều kiện: $x + y < 100$.

Các phương án khác của chế phẩm theo sáng chế là như được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo đây.

Ngoài ra, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm dạng bột trên cơ sở silic oxit dùng để hàn gôm, cụ thể là bằng cách hàn nổi.

Cũng đã biết các phương pháp sản xuất cristobalit bằng cách xử lý nhiệt thạch anh.

Ví dụ, phương pháp theo FR1008888 hoặc GB 686,876 bao gồm bước làm nóng chảy (ở nhiệt độ 1.700°C) cát silic có độ tinh khiết cao (99,8% khối lượng silic oxit), với sự có mặt của chất xúc tác oxit kim loại kiềm hoặc kiềm thổ. Ngoài ra, tài liệu FR1008888 còn nhấn mạnh rằng lượng này phụ thuộc vào oxit nhưng phải là đủ cao sao cho khối lượng cát nóng chảy được kết tinh thành cristobalit khi làm nguội nó. Oxit này đóng vai trò làm chất xúc tác hóa mờ.

Các phương pháp được mô tả trong cả hai tài liệu này cho phép tránh được việc nghiền và do đó có thể dùng làm nguyên liệu thô và sản phẩm chịu lửa. Thực tế, khối sản phẩm vật liệu chịu lửa thu được là dễ vỡ, dễ dàng

được nghiền và chuyển thành bột mịn, sau đó bột này được rây để có được khoảng cỡ hạt mong muốn, để thu được hiệu suất cao một cách ngẫu nhiên.

Tài liệu FR1005233 đề cập đến phương pháp cải tiến từ phương pháp của FR1008888, trong đó thạch anh silic oxit được rây trước, đến kích thước nhỏ nhất có thể (rây cỡ $100 \leq 150 \mu\text{m}$) và sau đó được phun với dung dịch soda hoặc dung dịch muối kim loại kiềm hoặc kiềm thổ với nồng độ xúc tác (1% khối lượng).

Đáng tiếc là, phương pháp như vậy lại cần sử dụng chất xúc tác và chỉ có thể áp dụng đối với thạch anh có cỡ hạt nhỏ.

Tài liệu GB 485,871 đề cập đến chế phẩm chịu lửa và nhằm vào việc ngăn chặn hoặc giảm thiểu sự thay đổi về thể tích của vật liệu vốn có trong quy trình để biến đổi thạch anh trong vật liệu chịu lửa ở dạng này thành các dạng khác, do vậy cho phép vận hành ở nhiệt độ thấp hơn.

Đáng tiếc là, tài liệu này lại cần sử dụng chất phát triển hạt chứa các muối của các kim loại kiềm hoặc kiềm thổ, cụ thể halogenua của các kim loại này để biến đổi sơ bộ nguyên liệu thô thạch anh thành dạng tridymit và/hoặc thành dạng cristobalit. Sau đó, dạng này được bổ sung chất liên kết để định hình và nung các sản phẩm chịu lửa trong các điều kiện tốt hơn.

Tài liệu EP 283 933 và EP 451 818 đề cập đến phương pháp sản xuất silic oxit đã được kết tụ thuộc loại cristobalit. Theo tài liệu EP 283 933, phương pháp này bao gồm các bước:

1) bổ sung ít nhất một hợp chất của kim loại kiềm (từ 5 đến 500ppm) vào silic oxit vô định hình ở dạng rất mịn (kích thước micron, diện tích bề mặt BET = $50 \text{ m}^2/\text{g}$);

2) xử lý ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1.000 và 1.300°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1.200 đến 1.300°C, để biến đổi ít nhất một phần silic oxit thành cristobalit; và

3) bước loại bỏ kim loại kiềm bằng cách gia nhiệt vật liệu này đến nhiệt độ trên 1.300°C để tạo ra khối vật liệu chịu lửa kết tụ chứa cristobalit, mà có thể dễ dàng được nghiền thành bột.

Theo tài liệu EP 451 818, phương pháp thay thế cho phương pháp đã được bộc lộ trong EP 283 933 là phương pháp trong đó silic oxit vô định hình được biến đổi thành cristobalit mà không cần sử dụng các kim loại kiềm với sự có mặt của cristobalit (ít nhất 5% khối lượng) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1.400 đến 1.700°C, cristobalit này được xử lý ở bước đầu tiên bằng phương pháp đã được mô tả trong EP 283 933.

Phương pháp theo sáng chế, khác biệt ở chỗ, bao gồm các bước:

a) chuẩn bị pha gồm các hạt silic chứa ít nhất 80% khối lượng cristobalit và ít nhất 20% khối lượng, cụ thể là chứa tối đa 17% khối lượng, tridymit, tính theo tổng khối lượng của pha gồm các hạt silic;

b) trộn pha gồm các hạt silic nêu trên với một hoặc nhiều chất phụ gia thông thường tạo pha liên kết để hàn gốm,

trong đó bước chuẩn bị pha gồm các hạt silic nêu trên bao gồm việc đưa các hạt cát đá thạch anh có d_{50} nằm trong khoảng từ 350 đến 800 μ m, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 500 μ m, vào lò quay ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1.400°C đến 1.500°C trong vùng được gọi là vùng nóng nhất và nung trong khoảng thời gian định trước và thu lấy pha gồm các hạt silic nêu trên.

Trong phương pháp theo sáng chế, độ tinh khiết và cỡ hạt cụ thể của các hạt cát thạch anh được chọn để có thể thu được pha gồm các hạt silic có cỡ hạt cuối mong muốn, mà không cần phải có các bước nghiền và phân loại cỡ hạt có tác động đáng kể đến môi trường, khiến tiêu tốn năng lượng nghiền hoặc tạo ra các hạt mịn mà cần được thải bỏ.

Hơn nữa, đáng ngạc nhiên là các hạt cát đá thạch anh được chọn giữ được cỡ hạt của chúng sau khi nung, mà không làm sinh ra các hạt mịn mà sau đó cần được xử lý và có thể được sử dụng, như dưới dạng hỗn hợp bột dùng cho các ứng dụng sau đó, cụ thể hàn gốm. Hơn nữa, hiệu suất chuyển hóa cristobalit được cải thiện, cũng bằng cách chọn chất lượng và cỡ hạt của các hạt cát đá thạch anh.

Do đó, phương pháp theo sáng chế có nhiều ưu điểm:

phương pháp này cho phép không còn phụ thuộc vào phân đoạn vật liệu chịu lửa phế liệu và duy trì chất lượng của các hạt silic, sau khi chọn cát đá thạch anh và, cho phép có thể thu được quá trình biến đổi thạch anh thành cristobalit với hiệu suất rất cao, trong khi duy trì được cỡ hạt mong muốn mà lượng tổn hao vật liệu chỉ là rất nhỏ. Hơn nữa, phương pháp này bảo đảm được độ tái tạo lớn các đặc tính của cát đã được biến đổi và chất lượng của hỗn hợp dùng để hàn gôm. Sau cùng là, phương pháp này còn cải thiện các tính năng và độ tin cậy của vật liệu thu được bằng cách hàn gôm. Thực vậy, trong khi hàn gôm bằng cách hàn nổi, điều quan trọng là phải kiểm soát mức độ phân bố cỡ hạt của hỗn hợp bột, do nó làm ảnh hưởng đến tốc độ phun khối hỗn hợp được hàn nổi nêu trên lên thành làm bằng vật liệu chịu lửa cần được sửa chữa.

Điều này có tầm quan trọng lớn để bảo đảm năng lượng động học có thể tái sinh cho các hạt truyền cho thành làm bằng vật liệu chịu lửa. Ví dụ, năng lượng động học này của các hạt có thể được xác định và được điều chỉnh bằng cách đo âm lượng được tiến hành trong khi vận chuyển hỗn hợp (khí đẩy – chế phẩm dạng bột) dùng để hàn gôm để tránh các vấn đề về phân tách của chế phẩm dạng bột nêu trên trong khi vận chuyển nó bằng khí (ống dẫn + súng phun) và chất lượng trong khi đưa nó lên thành làm bằng vật liệu chịu lửa cần được sửa chữa. Việc xác định quang học ở cửa ra của súng phun có buồng phun tốc độ cao là biện pháp bổ sung.

Có lợi nếu, các hạt cát đá thạch anh nêu trên có d_{5min} bằng 150 μm , tốt hơn là bằng 200 μm , bằng cách chọn phân đoạn cỡ hạt gồm các hạt cát đá thạch anh, cho phép có thể hạn chế được mức độ các hạt mịn có mặt trong phương pháp này.

Tốt hơn là, trước khi nung các hạt cát đá thạch anh nêu trên có, hàm lượng SiO_2 lớn hơn hoặc bằng 97%, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 98%, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 99% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của các hạt cát đá thạch anh, các hạt cát đá thạch anh còn được chọn để có được độ tinh khiết cao.

Có lợi nếu, trong phương pháp theo sáng chế, vùng nêu trên là vùng nóng nhất có nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1.430°C , tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1.450°C . Điều này cho phép phát triển pha cristobalit, pha này ổn định từ 1.450°C đến khi làm tổn hại tridymit.

Có lợi nếu, các hạt silic nêu trên có $d_{3\text{max}}$ bằng $1.100\text{ }\mu\text{m}$, tốt hơn là bằng $1.000\text{ }\mu\text{m}$. Thực vậy, sau khi nung, không quan sát thấy sự thiêu kết hoặc kết tụ. Các hạt này có cỡ hạt nói chung là cỡ hạt mong muốn trong quá trình hàn nôi, tức là hầu như không có các hạt với cỡ hạt lớn hơn $1.000\text{ }\mu\text{m}$.

Theo cách có lợi tương tự, các hạt silic nêu trên có $d_{3\text{min}}$ bằng $150\text{ }\mu\text{m}$, tốt hơn là bằng $200\text{ }\mu\text{m}$. Các hạt silic (do đó sau khi nung) thường không chứa hoặc chứa rất ít các hạt mịn mà sau đó cần được thải bỏ.

Theo phương án ưu tiên, các hạt silic nêu trên có hàm lượng SiO_2 lớn hơn hoặc bằng 97%, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 98%, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 99% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của các hạt silic, là có độ tinh khiết rất cao cho phép được sử dụng trong nhiều ứng dụng.

Theo phương án được đặc biệt ưu tiên, pha gồm các hạt silic nêu trên chứa ít nhất 80% khối lượng cristobalit và chứa tối đa 15% khối lượng tridymit, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm chứa pha silic. Có lợi hơn nữa, nếu trong các hạt silic này, hàm lượng cristobalit là lớn hơn 96%, tốt hơn là lớn hơn 97%, tốt hơn nữa là lớn hơn 98% và thậm chí có lợi hơn nếu, lớn hơn hoặc bằng 99% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của các hạt silic.

Có lợi nếu, trong phương pháp theo sáng chế, trong bước trộn nêu trên, từ 20 đến 85% khối lượng pha gồm các hạt silic và 80 đến 15% khối lượng pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm được đưa vào thùng trộn.

Tốt hơn là, trong phương pháp theo sáng chế, trong bước trộn nêu trên, 50 đến 85% khối lượng pha gồm các hạt silic và 50 đến 15% khối lượng pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này, được đưa vào thùng trộn.

Theo phương án có lợi của phương pháp theo sáng chế, pha liên kết nêu trên chứa ít nhất một trong số các nguyên tố hoặc các hợp chất sau: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, các oxit Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO , SrO , các peroxit CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 .

Theo phương án được ưu tiên khác của phương pháp theo sáng chế, pha liên kết nêu trên chứa ít nhất một trong số các nguyên tố hoặc các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm CaO , MgO , xCaO.yMgO , trong đó x và y là thành phần khối lượng thỏa mãn điều kiện: $x + y \leq 100$, và tốt hơn là bao gồm ít nhất MgO , tùy ý từ hỗn hợp oxit xCaO.yMgO , trong đó x và y là thành phần khối lượng thỏa mãn điều kiện: $x+y \leq 100$.

Các phương án khác của phương pháp theo sáng chế được thể hiện trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Các dấu hiệu, chi tiết và ưu điểm khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng qua phần ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây mà không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Cát đá thạch anh được chọn về độ tinh khiết hoá học của nó ($\text{SiO}_2 > 99\%$) và cỡ hạt của nó thích hợp để dùng trong hỗn hợp dùng để hàn gốm ($> 1.000 \mu\text{m} < 5\%$; d_{50} nằm trong khoảng từ 400 đến 600 μm và $< 200 \mu\text{m} < 5\%$).

Nó được cung cấp liên tục vào lò quay công nghiệp có nhiệt độ 1.500°C trong vùng nóng nhất của nó, trong đó nó được giữ trong thời gian từ 2 đến 3 giờ. Sau khi làm nguội, nó được phân tích về thành phần khoáng vật (nhiều xạ XR) và cỡ hạt (bằng cách rây).

Kết quả (giá trị trung bình thu được từ các mẫu)

Thành phần khoáng vật: cristobalit = 89%; tridymit = 10%; thạch anh dư = 1%; cỡ hạt: $> 1.000 \mu\text{m} = 1-2\%$; $d_{50} = 400-500 \mu\text{m}$; $< 200 \mu\text{m} = 1-3\%$

Do đó, sự biến đổi của thạch anh gần như hoàn toàn (còn lại Q = 1%); dẫn đến việc sản phẩm chứa phần lớn cristobalit với hàm lượng nhỏ

tridymit (= 10%); cỡ hạt của nó sau khi biến đổi là hầu như tương tự với cỡ hạt trước khi xử lý nhiệt, mà không tạo ra đáng kể các hạt mịn cần được thải bỏ.

Sau khi bổ sung vào silic oxit đã được biến đổi bằng phương pháp này, có các thành phần khác nhau để hoàn thành hỗn hợp dùng để hàn gốm (15% silic kim loại dưới dạng bột + 3% vôi sống), thử nghiệm hàn gốm trong lò thử nghiệm được tiến hành; khối gốm thu được có đặc điểm: tỷ trọng biểu kiến = 2,2 g/cm³; độ xốp = 6 % thể tích; độ bền nén cơ học (nghiền bằng khối hình trụ) = 80 MPa. Các đặc tính này là lớn hơn nhiều so với các đặc tính của gạch chứa silic oxit thông thường (độ xốp = 18-22 % thể tích; độ bền nén = 30-40 MPa).

Hơn nữa, bất ngờ là khối thu được bằng cách hàn gốm như vậy có độ giãn nở nhiệt thấp hơn rõ ràng ($\Delta L/L = 0,6\%$ tuyến tính ở nhiệt độ 1.000°C) so với độ giãn nở nhiệt của gạch chứa silic oxit thông thường ($\Delta L/L = 1,2\%$ tuyến tính ở nhiệt độ 1.000°C). Thực vậy, việc phân tích thành phần khoáng vật đã cho thấy tỷ lệ lớn silic oxit trong suốt (phân đoạn vô định hình = 60%) và hàm lượng cristobalit giảm (cristobalit = 15%).

Sự giảm hệ số giãn nở nhiệt này làm cho khối gốm này có khả năng chịu sốc nhiệt tốt hơn, ví dụ hữu ích trong vùng gần với cửa buồng lò đốt than cốc.

Bước nung lại ở nhiệt độ cao (5 ngày ở nhiệt độ 1.200°C) cho phép tái kết tinh phân đoạn cristobalit vô định hình này, làm gia tăng độ bền ở nhiệt độ cao và tạo thuận lợi cho thời gian vận hành dài. Thực vậy, dưới tác dụng của bước nung lại này, các giá trị đo được bằng cách phá hủy dưới tác dụng của tải trọng (đo độ chịu lửa bằng cách xác định độ lún của mẫu thử dưới tác dụng của tải trọng) đạt được từ $T_{0,5} = 1.490$ đến $T_{0,5} = 1.530^\circ\text{C}$.

Ví dụ 2

Tác dụng của việc giảm hàm lượng cristobalit bằng phương pháp này được minh họa bằng cách tạo ra hỗn hợp sau: 3/4 silic oxit đã được biến đổi thành cristobalit bằng phương pháp này và 1/4 silic oxit đã được biến đổi thu

được từ gạch đã được nghiền lại, các thành phần khác (Si + CaO) là như trong Ví dụ 1.

Khối gốm thu được bằng cách hàn gốm có độ giãn nở nhiệt cao hơn ($\Delta L/L = 1,0\%$ tuyến tính ở nhiệt độ 1.000°C), gần bằng với độ giãn nở nhiệt của gạch chứa silic oxit thông thường ($\Delta L/L = 1,2\%$ tuyến tính ở nhiệt độ 1.000°C). Điều này là do hàm lượng phân đoạn vô định hình chỉ đạt 30% thay vì 60% (Ví dụ 1), hàm lượng cristobalit tăng từ 15 đến 45%.

Như trong Ví dụ 1, bước nung lại (5 ngày ở nhiệt độ 1.200°C) cho phép tái kết tinh hoàn toàn (không có phân đoạn vô định hình và hàm lượng cristobalit được tăng đến 65%), điều này làm tăng độ bền ở nhiệt độ cao.

Ví dụ 3

Tạo ra hỗn hợp dùng để hàn gốm từ cùng một chế phẩm silic oxit được biến đổi nhiệt thành cristobalit, trong đó vôi sống CaO được thay bằng magie oxit (MgO). Khối gốm thu được bằng cách hàn gốm như vậy có đặc điểm: độ giãn nở nhiệt của nó trở nên cực kỳ thấp ($\Delta L/L = 0,05\%$ tuyến tính ở nhiệt độ 1.000°C) do sự tăng hàm lượng phân đoạn vô định hình của nó (70%), như được xác định bằng phân tích thành phần khoáng vật.

Độ giãn nở nhiệt gần bằng không này tạo cho khối gốm thu được như vậy có độ bền mỹ mãn đối với sốc nhiệt.

Như trong các ví dụ 1 và 2, bước nung lại trong thời gian 5 ngày ở nhiệt độ 1.200°C đã khẳng định rằng phân đoạn vô định hình này có thể tái kết tinh thành cristobalit, nếu nhiệt độ vận hành vượt quá 1.100°C , đây là trường hợp ở tâm của buồng lò đốt than cốc.

Ví dụ 4

Như trong Ví dụ 2, silic oxit đã được biến đổi nhiệt bằng phương pháp này cũng có thể được sử dụng dưới dạng hỗn hợp với silic oxit từ việc vận hành nghiền-rây thông thường đối với gạch chịu lửa silic oxit (cristobalit + tridymit).

Cho mục đích này, hỗn hợp dùng để hàn gồm chứa 3/4 silic oxit đã được biến đổi bằng phương pháp này và 1/4 silic oxit đã được nghiền lại, các thành phần khác (Si và MgO) như trong Ví dụ 3.

Khối gốm thu được bằng cách hàn gốm có đặc tính được nêu trong bảng sau.

Bảng

Các đặc tính	Sau khi hàn nổi	Sau khi nung lại (1200°C/5ngày)
Tỷ trọng biểu kiến (g/cm ³) (được đo theo tiêu chuẩn EN993-1)	2,17	2,22
Độ xốp (% thể tích) (được đo theo tiêu chuẩn EN993-1)	5	6
Độ bền nghiền nguội (MPa) (được đo theo tiêu chuẩn EN993-5)	100	150
Độ bền mài mòn (hàn nổi bằng SiC theo tiêu chuẩn ASTM C704) – tổn hao thể tích (cm ³)	-11	-9
Mức độ giãn nở ở nhiệt độ 1.000 °C $\Delta L/L$ (% độ tuyến tính)	+0,2	+1,2
Độ sụp dưới tải trọng T0,5 (°C) (được đo theo tiêu chuẩn ISO1893)	1450	1610
Thành phần khoáng vật (các pha chính)	15	55
Cristobalit	5	15
Tridymit	60	0
Pha vô định hình		

Cần thấy rằng, so với Ví dụ 2 (chuyển từ CaO sang MgO), việc giảm độ giãn nở nhiệt (từ 1,0 đến 0,2% tuyến tính ở nhiệt độ 1.000°C) có thể tạo

thuận lợi cho độ bền chống sốc nhiệt. Sở dĩ như vậy là do hàm lượng pha vô định hình cao (60%).

Bằng cách tái kết tinh nhờ việc nung lại, quan sát thấy có sự tăng về các đặc tính nhiệt và cơ học, điều này là do sự kéo dài thời gian vận hành, ví dụ trong than cốc lò.

Cần phải hiểu rằng sáng chế không bị giới hạn ở các phương án đã được mô tả trên đây và nhiều phương án cải biến có thể được tạo ra mà không nằm ngoài phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm dạng bột trên cơ sở silic oxit dùng để hàn gôm, chứa:

(a) pha gồm các hạt silic với lượng nằm trong khoảng từ 10% đến 90% tổng khối lượng của chế phẩm chứa ít nhất 80% khối lượng cristobalit và tối đa 20% khối lượng, tốt hơn là tối đa 17% khối lượng tridymit dư tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này; và

(b) các chất phụ gia thông thường tạo pha liên kết với lượng nằm trong khoảng từ 90% đến 10% tổng khối lượng của chế phẩm này, chứa ít nhất một trong số các nguyên tố hoặc các hợp chất sau: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, oxit Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO , SrO , peroxit CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , và SrO_2 , và

các hạt silic nêu trên có cỡ hạt trung bình qua rây d_{50} nằm trong khoảng từ 350 đến 800 μm , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 500 μm .

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó các hạt silic nêu trên có $d_{3\text{max}}$ bằng 1.100 μm , tốt hơn là bằng 1.000 μm , $d_{3\text{max}}$ là đường kính hạt tối đa qua rây so với đường kính này có 3 % các hạt đo được là lớn hơn.

3. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó các hạt silic nêu trên có $d_{3\text{min}}$ bằng 150 μm , tốt hơn là bằng 200 μm , $d_{3\text{min}}$ là đường kính hạt tối thiểu qua rây so với đường kính này có 3 % các hạt hoặc các hạt đo được là nhỏ hơn.

4. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các hạt silic nêu trên có hàm lượng SiO_2 lớn hơn hoặc bằng 97%, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 98%, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 99% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của các hạt silic.

5. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm này chứa 20 đến 85% khối lượng pha gồm các hạt silic và 80 đến 15% khối lượng pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này.

6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa 50 đến 85% khối lượng pha gồm các hạt silic và 50 đến 15% khối lượng pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm này.

7. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó pha liên kết nêu trên chứa ít nhất một trong số các nguyên tố hoặc các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm CaO, MgO, và $x\text{CaO} \cdot y\text{MgO}$, trong đó x và y là thành phần khối lượng thỏa mãn điều kiện $x+y \leq 100$.

8. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó pha liên kết nêu trên chứa ít nhất là MgO, tùy ý từ hỗn hợp oxit $x\text{CaO} \cdot y\text{MgO}$, trong đó x và y là thành phần khối lượng thỏa mãn điều kiện $x+y \leq 100$.

9. Phương pháp điều chế chế phẩm dạng bột trên cơ sở silic oxit dùng để hàn gốm, cụ thể là bằng cách hàn nổi bao gồm các bước:

a) chuẩn bị pha gồm các hạt silic chứa ít nhất 80% khối lượng cristobalit và chứa tối đa 20% khối lượng, cụ thể là chứa tối đa 17% khối lượng tridymit dư, tính theo tổng khối lượng của pha gồm các hạt silic; và

b) trộn pha gồm các hạt silic nêu trên với một hoặc nhiều chất phụ gia thông thường tạo pha liên kết trong hàn gốm, pha liên kết nêu trên chứa ít nhất một trong số các nguyên tố hoặc các hợp chất sau: Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, oxit Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, CaO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO, SrO, peroxit CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , và SrO_2

trong đó bước chuẩn bị pha gồm các hạt silic nêu trên bao gồm việc đưa các hạt cát đá thạch anh có cỡ hạt trung bình qua rây d_{50} nằm trong khoảng từ 350 đến 800 μm , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 400 đến 500 μm , vào lò quay ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1.400°C đến 1.500°C trong vùng được gọi là vùng nóng nhất và nung pha gồm các hạt silic nêu trên trong khoảng thời gian định trước.

10. Phương pháp điều chế theo điểm 9, trong đó các hạt cát đá thạch anh nêu trên có $d_{5\max}$ bằng 1100 μm , tốt hơn là bằng 1000 μm , $d_{5\max}$ là đường kính hạt tối đa qua rây so với đường kính này có 5 % các hạt đo được là lớn hơn.

11. Phương pháp điều chế theo điểm 9 hoặc 10, trong đó các hạt cát đá thạch anh nêu trên có $d_{5\min}$ bằng 150 μm , tốt hơn là bằng 200 μm , $d_{5\min}$ là đường kính hạt tối thiểu qua rây so với đường kính này có 5 % các hạt hoặc các hạt đo được là nhỏ hơn.

12. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 11, trong đó trước khi nung các hạt cát đá thạch anh nêu trên có hàm lượng SiO_2 lớn hơn hoặc bằng 97%, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 98%, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 99% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của các hạt silic.

13. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 12, trong đó vùng được gọi là vùng nóng nhất có nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 1.430°C, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 1.450°C.

14. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 13, trong đó các hạt silic nêu trên có $d_{3\max}$ bằng 1.100 μm , tốt hơn là bằng 1.000 μm , $d_{3\max}$ là đường kính hạt tối đa qua rây so với đường kính này có 3 % các hạt đo được là lớn hơn.

15. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 14, trong đó các hạt silic nêu trên có $d_{3\min}$ bằng 150 μm , tốt hơn là bằng 200 μm , $d_{3\min}$ là đường kính hạt tối thiểu qua rây so với đường kính này có 3 % các hạt hoặc các hạt đo được là nhỏ hơn.

16. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 10, trong đó các hạt silic nêu trên có hàm lượng SiO_2 lớn hơn hoặc bằng 97%, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 98%, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 99% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của các hạt silic.

17. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 16, trong đó pha gồm các hạt silic nêu trên chứa ít nhất 80% khối lượng cristobalit và chứa tối đa 15% khối lượng tridymit, tính theo tổng khối lượng của các hạt silic.

18. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 17, trong đó trong quá trình tiến hành bước trộn nêu trên, 20 đến 85% khối lượng pha gồm các hạt silic và 80 đến 15% khối lượng pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm được đưa vào thùng trộn.

19. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 18, trong đó trong quá trình tiến hành bước trộn nêu trên, 50 đến 85% khối lượng pha gồm các hạt silic và 50 đến 15% khối lượng pha liên kết, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm được đưa vào thùng trộn.

20. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 19, trong đó pha liên kết nêu trên chứa ít nhất một trong số các nguyên tố hoặc các hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm CaO , MgO , $x\text{CaO}.y\text{MgO}$, trong đó x và y là thành phần khối lượng thỏa mãn điều kiện: $x+y \leq 100$.

21. Phương pháp điều chế theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 9 đến 20, trong đó pha liên kết nêu trên chứa ít nhất MgO , tùy ý từ hỗn hợp oxit $x\text{CaO}.y\text{MgO}$, trong đó x và y là thành phần khối lượng thỏa mãn điều kiện: $x+y \leq 100$.