

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 031276

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2018.12.28

(21) Номер заявки

201491112

(22) Дата подачи заявки

2012.12.07

(51) Int. Cl. C04B 35/185 (2006.01)

C04B 35/63 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

C04B 35/65 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 33/32 (2006.01)

(54) ПЕРКОЛИРОВАННЫЙ МУЛЛИТ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 2011905129

(32) 2011.12.09

(33) AU

(43) 2014.11.28

(86) PCT/AU2012/001500

(87) WO 2013/082670 2013.06.13

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
НЮСАУТ ИНОВЕЙШНЗ ПТИ
ЛИМИТЕД (AU); ВЕКОР АйПи
ХОЛДИНГС ЛИМИТЕД (CN)

(72) Изобретатель:

Соррелл Чарльз Кристофер, Коши
Прамод (AU), Косзо Шандор (CN)

(74) Представитель:

Поликарпов А.В. (RU)

(56) GB-A-716265

WO-A1-1992011219

Sultana P. et al. "Mullite formation in Coal Fly Ash is Facilitated by the Incorporation of Magnesium Oxide". Rev.Adv.Mater.Sci., 2011, vol 27, pages 69-74. Note: this publication was last updated on 25 February 2011, abstract; Introduction; paragraph 2, page 71, paragraphs 2-3; Fig 4a-4b, 5

(57) Способ получения перколоированного муллита в массе материала, включающий стадию нагревания массы материала; при этом масса материала имеет состав, который включает оксид алюминия и оксид кремния, и массовое отношение оксид алюминия:оксид кремния составляет примерно от 10:90 примерно до 77:23. Полученный перколоированный муллит проходит непрерывно и/или по существу по всей массе материала.

B1

031276

031276
B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к перкオリрованному муллиту (percolated mullite) и способу его получения.

Уровень техники

Ссылка, сделанная в данном патентном описании на какую-либо предшествующую публикацию (или информацию, полученную из этой публикации) или на любой известный материал, не является и не должна восприниматься как утверждение или допущение или любая форма предположения, что эта предшествующая публикация (или полученная из нее информация) или известный материал формирует часть известного уровня техники в области, к которой относится данное патентное описание.

Чистый муллит имеет температуру плавления (и температуру разложения) около 1850°C и, таким образом, муллит часто используют в качестве огнеупорного материала. На практике, однако, имеющиеся в продаже муллитные огнеупорные продукты всегда содержат стекло в качестве остаточного продукта исходных материалов и обработки. Стеклообразный компонент обычно находится между зернами муллита и способствует связыванию этих зерен друг с другом. Соответственно, когда стекло размягчается (примерно при 1200°C), муллитный огнеупорный материал при нагревании до этой или более высокой температуры (при приближении к температуре стеклования) начинает деформироваться за счет вязкого течения. В попытке решения проблемы размягчения стекла обычные подходы к формированию муллита фокусируют внимание на снижении до минимума содержания компонентов, образующих стекло, а также флюсов, в исходном материале для получения коммерческого муллита.

Краткое описание изобретения

В одном из вариантов настоящее изобретение обеспечивает способ получения перкオリрованного муллита в массе материала; данный способ включает стадию нагревания массы материала, при этом масса материала имеет состав, который включает оксид алюминия и оксид кремния, а массовое отношение оксид алюминия:оксид кремния составляет от примерно 10:90 до примерно 77:23.

В одном варианте полученный перкオリрованный муллит проходит непрерывно и/или по существу по всей массе материала.

В другом варианте массовое процентное отношение оксид алюминия:оксид кремния составляет от примерно 24:76 до примерно 48:52.

В одном варианте масса содержит изначально присутствующий муллит.

В другом варианте масса не содержит изначально присутствующий муллит, но муллит образуется при нагревании массы.

В одном варианте масса включает изначально присутствующий стеклообразный компонент.

В другом варианте масса не включает изначально присутствующий стеклообразный компонент, но стекло образуется при нагревании массы.

В дополнительном варианте масса не включает изначально присутствующий стеклообразный компонент, но стекло добавляют.

В другом варианте состав включает по меньшей мере один флюс.

В другом варианте по меньшей мере один флюс является оксидом и/или солью щелочного, щелочноземельного, переходного металла или лантанида, или оксидом полуметалла, оксидом металлоида или галогеном.

В одном варианте массу нагревают до температуры, достаточной для размягчения стеклообразного компонента.

В другом варианте массу нагревают до температуры, достаточной для облегчения химической диффузии через размягченное стекло.

В дополнительном варианте массу нагревают до температуры выше температуры стеклования стеклообразного компонента.

В другом варианте массу нагревают до такой температуры, чтобы стекло становилось деформируемым, и чтобы стекло не затрудняло, физически или волюметрически, рост волокон муллита.

В другом варианте состав массы включает встречающийся в природе исходный материал и/или синтетический исходный материал, который способен при нагревании образовывать муллит.

В дополнительном варианте состав массы включает один или более материалов, выбранных из группы, включающей кианит, силлиманит, андалузит, топаз, пирофиллит, глину, боксит, кварц или красный шлам.

В одном варианте масса в основном состоит из зольной пыли.

В одном варианте состав массы дополнительно включает по меньшей мере один исходный материал, содержащий алюминий.

В одном варианте по меньшей мере один исходный материал, содержащий алюминий, представляет собой боксит, оксид алюминия, гидроксид алюминия или красный шлам.

В другом варианте состав дополнительно включает по меньшей мере один флюс, добавленный из внешнего источника в дополнение к флюсам, уже присутствующим в исходном материале.

В одном варианте по меньшей мере один флюс представляет собой оксид и/или соль щелочного, щелочно-земельного, переходного металла или лантанида, или оксид полуметалла, оксид металлоида или

галоген.

В другом варианте массу нагревают при температуре примерно от 1400 примерно до 1600°C в течение некоторого периода времени.

В одном варианте массу нагревают при температуре по меньшей мере 1500°C.

В одном варианте период времени составляет 2 ч или более.

В другом варианте период времени составляет 4 ч или более.

В другом варианте период времени составляет 8 ч или более.

В одном варианте способ включает спекание массы материала без использования формы.

В другом варианте способ включает отливку расплавленной массы материала в форму.

В одном варианте массу материала нагревают до температуры, достаточной для того, чтобы иметь возможность быстро вылить его (невязкая жидкость) в форму, но не выше 1850°C.

В одном варианте перколоированный муллит получают в массе таким образом, чтобы образовался композитный материал типа 3-3.

В другом варианте перколоированный муллит получают в массе таким образом, чтобы образовался композитный материал типа 0-3.

В дополнительном варианте способ дополнительно включает стадию выщелачивания растворителем для удаления остаточного стекла.

В одном из вариантов настоящее изобретение обеспечивает перколоированный муллит, полученный в соответствии с описанными выше способами.

В другом варианте настоящее изобретение обеспечивает применение описанного выше перколоированного муллита в качестве огнеупорных изделий, плавлено-литых огнеупоров, огнеупорной набивной смеси, огнеупорных тиглей, огнеупорной обмуровки, огнеупорных труб, огнеупорных пластин, огнеупорных гранул, огнеупорных агрегатов, полок обжиговых печей, стоек обжиговых печей, тепловых экранов, волокнистых матов, волокнистых плит, волокнистых изделий, литых изделий, коррозионностойких изделий, покрытий, фарфорофаянсовых изделий, санитарно-технической керамики, столовой посуды, износостойких плиток, военного защитного снаряжения, расклинивающего наполнителя, коррозионностойких изделий, стеклокерамики (кристаллизованного стекла), фильтров, электрических изоляторов, подложек для электроники, катализаторов и/или пропускающих инфракрасное излучение окон.

В дополнительном варианте настоящее изобретение обеспечивает массу из материала, включающую микроструктуру перколоированного муллита, проходящую непрерывно и/или по существу по всей массе.

В одном варианте данный материал представляет собой композит типа 3-3.

В другом варианте данный материал представляет собой композит типа 0-3.

Краткое описание чертежей

Теперь будут описаны примеры настоящего изобретения со ссылкой на прилагаемые чертежи, где фиг. 1 представляет собой схематическую иллюстрацию влияния температуры и времени на деформацию (т.е. усадку) типичных керамических материалов, которые содержат стеклообразные технологические добавки для спекания (уплотнения).

Фиг. 2 представляет собой график полных данных об усадке по диаметру трех видов зольной пыли (единственный компонент) в зависимости от времени нагревания (до 96 или 24 ч при 1500°C); также включена дополнительная информация в виде таблицы.

Фиг. 3а представляет собой график данных об усадке по диаметру для дополнительных пяти видов зольной пыли (единственный компонент) в зависимости от времени нагревания до 12 ч при 1500°C.

Фиг. 3б представляет собой график данных об усадке по диаметру для дополнительных пяти видов зольной пыли (единственный компонент), расплавленных при 1500°C, в зависимости от времени нагревания до 12 ч при 1400°C.

Фиг. 4 представляет собой график полных данных об усадке по диаметру для одного комплекта смесей зольная пыль/оксид алюминия в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C.

Фиг. 5 представляет собой график полных данных об усадке по диаметру для одного комплекта смесей зольная пыль/оксид алюминия с 1,0 мас.% оксида магния (периклаз, MgO), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, в зависимости от времени нагревания до 12 ч при 1500°C.

Фиг. 6 представляет собой график полных данных об усадке по диаметру для одного комплекта смесей зольная пыль/оксид алюминия с 0,5 мас.% оксида кальция (известняк, CaO), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C.

Фиг. 7 представляет собой график полных данных об усадке по диаметру для одного комплекта смесей зольная пыль/оксид алюминия с 1,0 мас.% диоксида титана (рутит, TiO₂), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, в зависимости от времени нагревания до 12 ч при 1500°C.

Фиг. 8 представляет собой график полных данных об усадке по диаметру для одного комплекта смесей зольная пыль/оксид алюминия с 1,0 мас.% оксида хрома (эсколаит, Cr₂O₃), добавленного в каче-

стве флюса и модификатора роста волокон муллита, в зависимости от времени нагревания до 12 ч при 1500°C.

Фиг. 9 представляет собой график полных данных об усадке по диаметру для одного комплекта смесей зольная пыль/оксид алюминия с 2,0 мас.% оксида железа (гематит, Fe_2O_3), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C.

Фиг. 10 представляет собой график полных данных об усадке по диаметру для одного комплекта смесей зольная пыль/оксид алюминия с 1,0 мас.% оксида церия (церианит, CeO_2), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, в зависимости от времени нагревания до 12 ч при 1500°C.

Фиг. 11а представляет собой график величин D10, D50, D90 (то есть 10, 50, 90% от общего количества волокон соответственно) и средней длины в зависимости от времени нагревания до 96 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 1 данных (зольная пыль 1).

Фиг. 11б представляет собой график количества волокон и распределения волокон по площади (%) в зависимости от времени нагревания до 96 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 1 данных (зольная пыль 1).

Фиг. 11с представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение зольной пыли 1 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 1 часа при 1500°C.

Фиг. 11д представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение зольной пыли 1 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 4 ч при 1500°C.

Фиг. 11е представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение зольной пыли 1 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 24 ч при 1500°C.

Фиг. 11ф представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение зольной пыли 1 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 96 ч при 1500°C.

Фиг. 12а представляет собой график величин D10, D50, D90 (то есть 10, 50, 90% от общего количества волокон соответственно) и средней длины в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 2 данных (зольная пыль 3).

Фиг. 12б представляет собой график количества волокон и распределения волокон по площади (%) в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 2 данных (зольная пыль 3).

Фиг. 12с представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение зольной пыли 3 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Фиг. 12д представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение зольной пыли 3 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 4 ч при 1500°C.

Фиг. 12е представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение зольной пыли 3 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 8 ч при 1500°C.

Фиг. 12ф представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение зольной пыли 3 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 24 ч при 1500°C.

Фиг. 13а представляет собой график величин D10, D50, D90 (то есть 10, 50, 90% от общего количества волокон соответственно) и средней длины в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 3 данных (смесь 1 зольная пыль/оксид алюминия в соотношении 90/10).

Фиг. 13б представляет собой график количества волокон и распределения волокон по площади (%) в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 3 данных (смесь 1).

Фиг. 13с представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 1 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Фиг. 13д представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 1 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 4 ч при 1500°C.

Фиг. 13е представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 1 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 8 ч при 1500°C.

Фиг. 13ф представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 1 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 24 ч при

1500°C,

Фиг. 14а представляет собой график величин D10, D50, D90 (то есть 10, 50, 90% от общего количества волокон соответственно) и средней длины в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 4 данных (смесь 2 зольная пыль/оксид алюминия в соотношении 80/20).

Фиг. 14б представляет собой график количества волокон и распределения волокон по площади (%) в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C. полученный из Комплекта 4 данных (смесь 2).

Фиг. 14с представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 2 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Фиг. 14d представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 2 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 4 ч при 1500°C.

Фиг. 14е представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 2 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 8 ч при 1500°C.

Фиг. 14f представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 2 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 24 ч при 1500°C.

Фиг. 15а представляет собой график величин D10, D50, D90 (то есть 10, 50, 90% от общего количества волокон соответственно) и средней длины в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 5 данных (смесь 3 зольная пыль/оксид алюминия в соотношении 70/30).

Фиг. 15б представляет собой график количества волокон и распределения волокон по площади (%) в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 5 данных (смесь 3).

Фиг. 15с представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 3 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Фиг. 15d представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 3 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 4 ч при 1500°C.

Фиг. 15е представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 3 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 8 ч при 1500°C.

Фиг. 15f представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 3 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 24 ч при 1500°C.

Фиг. 16а представляет собой график величин D10, D50, D90 (то есть 10, 50, 90% от общего количества волоконответственно) и средней длины в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 6 данных (смесь 4 зольная пыль/оксид алюминия в соотношении 60/40).

Фиг. 16б представляет собой график количества волокон и распределения волокон по площади (%) в зависимости от времени нагревания до 24 ч при 1500°C, полученный из Комплекта 6 данных (смесь 4).

Фиг. 16с представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 4 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Фиг. 16d представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 4 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 4 ч при 1500°C.

Фиг. 16е представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 4 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 8 ч при 1500°C.

Фиг. 16f представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 4 (шлифованной и травленой) после термообработки в течение 24 ч при 1500°C.

Фиг. 17а представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение зольной пыли 3 (шлифованной и травленой) с 2,0 мас.% оксида железа (гематит, Fe_2O_3), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Фиг. 17б представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 1 (90/10) зольная пыль/оксид алюминия (шлифованной и травленой) с 2,0 мас.% оксида железа (гематит, Fe_2O_3), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Фиг. 17c представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 2 (80/20) зольная пыль/оксид алюминия (шлифованной и травленой) с 2,0

мас.% оксида железа (гематит, Fe_2O_3), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Фиг. 17d представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 3 (70/30) зольная пыль/оксид алюминия (шлифованной и травленой) с 2,0 мас.% оксида железа (гематит, Fe_2O_3), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Фиг. 17e представляет собой полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение смеси 4 (60/40) зольная пыль/оксид алюминия (шлифованной и травленой) с 2,0 мас.% оксида железа (гематит, Fe_2O_3), добавленного в качестве флюса и модификатора роста волокон муллита, после термообработки в течение 2 ч при 1500°C.

Подробное описание изобретения

Вышеизложенное описывает только некоторые воплощения настоящего изобретения, которые являются иллюстративными и неограничивающими; возможны модификации и/или изменения настоящего изобретения, не выходящие за рамки объема и сущности данного изобретения.

В контексте данного описания слово "содержащий" означает "включающий в основном, но не обязательно исключительно" или "имеющий" или "включающий", а не "состоящий исключительно из". Вариации слова "содержащий", например, "содержат" и "содержит", имеют соответствующие значения.

Описанные в данном тексте способы производят объемные (трехмерные) и другие формы муллита, имеющие "перколяционную" микроструктуру. Термин "перколяционный" относится к полностью (или по существу полностью) непрерывной и взаимосвязанной микроструктуре, каркасу или сети, которая простирается по всей массе и непосредственно соединена (таким образом исключая стекло из пространства между зернами муллита), и, следовательно, является структурно стабильной, так что она не поддается высокотемпературной деформации по существу до температуры плавления (или температуры разложения) муллита (1850°C).

Микроструктура муллита может включать стекло, диспергированное в междуузлиях перколяционной матрицы. Однако любое остаточное стекло влияет на свойства перколяированного муллита конкретным и ограниченным образом. Так как волокна муллита непосредственно срослись друг с другом и взаимосвязаны (без промежуточного слоя стекла между волокнами), перколяированный муллит может вести себя по существу так, как если бы он был чистым кристаллическим материалом, несмотря на присутствие "загрязняющих веществ", таких как остаточное стекло. Однако фаза остаточного стекла также может образовывать независимую взаимосвязанную структуру. Некоторые термомеханические свойства, такие как ползучесть, могут в основном зависеть от непрерывной матрицы муллита, и материал проявляет чрезвычайную стойкость к ползучести при температурах по меньшей мере 1500°C, а возможно и при таких высоких, как 1850°C (температура плавления и разложения муллита). В противоположность этому, некоторые термомеханические свойства, такие как тепловой удар, могут эффективно определяться степенью непрерывности стеклянной структуры. Этот тип микроструктуры известен как композит типа 3-3, в котором каждая фаза является непрерывной в трех измерениях. В таких случаях этого нежелательного эффекта можно избежать (или свести его на нет) посредством модификации состава, чтобы снизить количество стекла и/или, в качестве альтернативы, посредством нагревания до достаточной температуры и/или в течение достаточного времени, чтобы облегчить рост зерен, укрупнение зерен, уменьшение содержания стекла (путем химического включения в растущий муллит), физическую сегрегацию остаточного стекла и образование пустот. Этот тип микроструктуры известен как композит типа 0-3, в котором фаза стекла изолирована в отдельных областях, не контактирующих друг с другом, а муллит сохраняется в виде трехмерной непрерывной структуры. Эта микроструктура имеет то преимущество, что стекло по существу не влияет на какие-либо термомеханические свойства, включая тепловой удар.

Это противоположно образованию муллита в керамических продуктах существующего уровня техники, особенно в оgneупорах, в которых связь зерен муллита друг с другом зависит от остаточного стекла. Обычные муллитные оgneупоры размягчаются при приблизительно 1200°C из-за присутствия этого остаточного стекла между зернами. Известно, что такие волокна муллита образуются в других продуктах, таких как фарфор, но в таких продуктах перколяция муллита происходит только в локальных областях материала. В примерах настоящего изобретения предполагают, что перколяция муллита происходит по всей массе, и было показано, что это действительно так.

Для описанных здесь способов можно использовать некоторый диапазон алюмосиликатных исходных материалов, и, что является преимуществом, нет необходимости удалять такие загрязняющие вещества, как флюсы. Однако способы по данному изобретению чувствительны к отношению оксид алюминия:оксид кремния и к присутствию загрязнений флюсами, такими как оксиды и/или соли щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, в частности, оксиды железа, полуметаллы, металлоиды и/или лантаниды; галогены также могут быть пригодными флюсами.

В противоположность настоящему изобретению, в большей части проведенных ранее исследований, в которых использовали сходные материалы для получения муллита, ставили целью получение муллита, имеющего состав $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2 муллит; оксид алюминия:оксид кремния ~72:28 мас.%). В

этих исследованиях не пытались получить 2:1 муллит ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, оксид алюминия:оксид кремния ~77:23 мас.%), который также представляет собой потенциальный предел по составу. Настоящее изобретение, вопреки интуиции, использует алюмосиликатные составы, в которых содержание оксида кремния превышает содержание оксида кремния в стехиометрическом муллите (3:2, которое стоит в одном ряду с отношением 2:1). Более высокие доли оксида кремния и/или присутствие флюсов регулируют количество стекла и его свойства, в частности, вязкость. Свойства стекла при нагревании являются решающими, так как они облегчают три эффекта, которые вносят вклад в образование вышеупомянутых микроструктур. Этими эффектами являются: (1) размягчение стекла, которое вначале облегчает перегруппировку частиц и уплотнение; (2) сопутствующая повышенная химическая диффузия ионов алюминия и кремния (посредством массопереноса), которая ускоряет рост волокон муллита; и (3) более поздняя вязкая деформация стекла (которое, очевидно, является средой, способной к деформации), которая допускает объемный рост волокон муллита, а не препятствует ему. Для того чтобы дополнительно снизить размягчение стекла или температуру стеклования и, таким образом, способствовать росту волокон муллита, потенциально при более низких температурах, в состав также можно включить флюсы, как описано выше.

Этот подход противоречит традиционным подходам к образованию муллита в оgneупорах и в некоторых других продуктах, где содержание стекла часто стараются снизить. Он также противоречит традиционным подходам к получению фарфора и некоторых других продуктов, в которых содержание стекла определяется равновесием между уплотнением (требующим высокого содержания) и деформацией (требующей низкого содержания).

Для описанных здесь способов исходные материалы могут включать недорогие предшественники в форме отходов, таких как зольная пыль от сжигания угля, топочные отходы из печей и мусоросжигательных печей, а также зола из городских мусоросжигательных печей. Авторы данного изобретения обнаружили, что зольная пыль от сжигания угля имеет различные отношения оксид алюминия:оксид кремния, но по существу все зольные пыли имеют отношения, в которых содержания оксида кремния превышают содержание оксида кремния в стехиометрическом муллите (3:2 и 2:1). Это позволяет использовать в качестве исходных материалов для получения муллита зольную пыль саму по себе или зольные пыли с введенными технологическими добавками, способствующими витрификации, и/или с другими типами модификаторов состава.

Для производства переколированного муллита могут быть пригодны другие исходные материалы природного происхождения, благодаря тому, что они имеют составы, в общих чертах сходные с составами зольной пыли. Такие исходные материалы включают кианит, силлиманит, андалузит, топаз, пирофиллит, глины и/или другие алюмосиликатные материалы с отношениями оксид алюминия:оксид кремния, содержащими избыток оксида кремния по отношению к стехиометрическому муллиту (3:2 и 2:1).

Авторы изобретения обнаружили, что для того, чтобы получить переколированный муллит из зольной пыли, достаточно нагреть чистые зольные пыли до приблизительно 1500°C для некоторых зольных пылей и до более низких температур (в частности, 1400°C) для других зольных пылей в течение периода примерно 4 ч, хотя эти условия могут меняться в зависимости от отношения оксид алюминия:оксид кремния и типов и количества флюсов, присутствующих в зольной пыли. Можно отметить, что термин "чистый" относится к зольным пылям, содержащим свойственные им (флюсующие) примеси; флюсы не были добавлены. Добавление некоторых флюсов, по-видимому, снижает время, необходимое для достижения переколяции в степени, достаточной для предотвращения дальнейшей усадки, до 2 ч. Кроме того, некоторые чистые зольные пыли проявляют переколяцию всего через 2 ч при 1400°C или при 1500°C. Предполагают, что в случае зольных пылей со свойственным им высоким содержанием флюсов и зольных пылей с добавленными технологическими добавками, способствующими витрификации (т.е. флюсами), переколированный муллит образуется при более низких температурах.

При приготовлении исходной композиции источники оксида алюминия могут включать боксит (сырье с высоким содержанием оксида алюминия), гидроксиды алюминия (которые могут содержать боксит в качестве основного компонента), прокаленный оксид алюминия и/или красный шлам (отходы процесса получения алюминия; он также содержит в большом количестве оксид железа, который является флюсом).

Потенциальные источники алюмосиликатов для роста муллита могут включать муллит, кианит, силлиманит, андалузит, топаз, пирофиллит, глины (такие как каолинит или иллит, которые содержат оксид железа в качестве флюса), пирофиллит, филлитный глинистый сланец, сапролитную глину, кианит-ставролит, аортозит, сиенит, корундовые породы и другое встречающееся в природе алюмосиликатное сырье с высоким содержанием оксида алюминия.

Рост волокон муллита в зольных пылях при термообработке ускоряется благодаря наличию почти всегда изначально присутствующих зерен муллита. Для того чтобы дополнительно ускорить рост волокон муллита, к исходной композиции можно добавить извне (*ex situ*) материалы, которые содержат и/или образуют муллит при нагревании. Например, содержащие муллит и/или образующие муллит материалы можно смешать с зольной пылью перед нагреванием.

Следует понимать, что известные в уровне техники традиционные способы получения многих продуктов на основе муллита обычно требуют или незагрязненного материала предшественника, или добав-

лении других ингредиентов (дополнительных оксида алюминия или оксида кремния), в попытке привести исходный состав как можно ближе к исходным составам, необходимым для получения чистого 3:2 муллита, описанного в литературе (соотношение оксид алюминия:оксид кремния составляет 72:28 мас.%).

Также следует понимать, что известные в уровне техники традиционные способы получения фарфора обычно также требуют или в высокой степени чистых материалов предшественника, или тщательного контроля состава (содержания оксида калия, оксида алюминия и оксида кремния), в попытке привести исходный состав как можно ближе к исходным составам, которые позволяют достичь требуемого равновесия между уплотнением и деформацией.

Описанные здесь способы позволяют использовать стеклообразный и/или частично стеклообразный исходный материал, потенциально содержащий флюсы и другие нежелательные компоненты в нежелательных количествах, для получения муллитного продукта, в котором можно предотвратить отрицательное влияние остаточного стекла на термомеханические свойства продукта.

Кроме того, температуру и время термообработки (улучшающие размягчение стекла, химическую диффузию и пластическую деформацию), а также состав (путем регулирования отношения оксид алюминия:оксид кремния и/или добавления флюса или флюсов) можно регулировать так, чтобы получить микроструктуры, характеристики которых определяются преимущественно непрерывной матрицей муллита. Например, авторы данного изобретения показали это при использовании многочисленных имеющихся в продаже форм зольной пыли от сжигания угля.

В описанных здесь способах волокна муллита растут до точки переколации, где они образуют жесткий каркас, в результате чего присутствие остаточного стекла не влияет на некоторые или все термомеханические свойства. Непосредственная связь зерно-с-зерном между волокнами муллита позволяет исключить стекло из пространства между зернами (волокнами) в конечном продукте (обычно стекло необходимо, чтобы способствовать уплотнению обычного муллита) и, таким образом, устранить возможные вредные эффекты стекла при высоких температурах (то есть, при размягчении).

Описанные здесь способы можно применять как к спеченным изделиям, так и к литым изделиям (полученным с использованием формы). В первом случае процесс требует соответствующих условий состав-температура-время, таких, чтобы можно было получить (частично или полностью) муллитовый каркас и таким образом противостоять пластической деформации и последующей потере формы. Основным фактором, определяющим это поведение, является вязкость стекла, которая должна быть достаточно высокой для того, чтобы удерживать форму, но достаточно низкой для того, чтобы повысить химическую диффузию (для увеличения содержания муллита).

Описанные здесь способы обеспечивают муллитный материал со стабильной микроструктурой, который устойчив к высокотемпературной усадке и деформации, которым подвержены по существу все обычные алюмосиликатные продукты, которые, соответственно, разрушаются в ходе продолжительного нагревания. Полученный переколированный муллит может представлять собой в высокой степени плотный или пористый продукт, способный достигать уникально превосходных термомеханических свойств.

В дополнение к его наиболее очевидному использованию в качестве огнеупорных изделий, полученный переколированный муллит можно использовать в качестве плавлено-литых огнеупоров, огнеупорной набивной смеси, огнеупорных тиглей, огнеупорной обмуровки, огнеупорных труб, огнеупорных пластин, огнеупорных гранул, огнеупорных агрегатов, полок обжиговых печей, стоек обжиговых печей, тепловых экранов, волокнистых матов, волокнистых плит, волокнистых изделий, литых изделий, коррозионностойких изделий, покрытий, фарфорофаянсовых изделий, санитарно-технической керамики, столовой посуды, износостойких плиток, военного защитного снаряжения, расклинивающего наполнителя, коррозионностойких изделий, стеклокерамики (криSTALLизованного стекла), фильтров, электрических изоляторов, подложек для электроники, катализаторов и/или, среди прочего, пропускающих инфракрасное излучение окон.

Как можно понять из вышеизложенного, авторы данного изобретения получили условия (материалы, состав, температуру и время), которые приводят к образованию керамического тела, состоящего из переколированного и непосредственно связанного (зерно-с-зерном) муллита, который может проходить по всей массе материала; при этом остаточное стекло (и, возможно, кристаллические фазы) находятся в объеме между муллитом.

Данный способ включает стадию нагревания массы материала, имеющего состав, который включает химическую систему, состоящую из оксида алюминия (глинозема) и диоксида кремния (кремнезема) и других возможных компонентов, причем отношение оксид алюминия:оксид кремния (в мас.%) составляет от примерно 10:90 до примерно 77:23 (нормализованное для исключения примесей, не являющихся оксидом алюминия и оксидом кремния).

Например, отношение оксид алюминия:оксид кремния в мас.% (нормализованное для исключения примесей, не являющихся оксидом алюминия и оксидом кремния) составляет

от примерно 10:90 до примерно 77:23

от примерно 10:90 до примерно 75:25

от примерно 10:90 до примерно 70:30

от примерно 10:90 до примерно 65:35
 от примерно 10:90 до примерно 60:40
 от примерно 10:90 до примерно 55:45
 от примерно 10:90 до примерно 50:50
 от примерно 10:90 до примерно 45:55
 от примерно 10:90 до примерно 40:60
 от примерно 10:90 до примерно 35:65
 от примерно 10:90 до примерно 30:70
 от примерно 10:90 до примерно 25:75
 от примерно 10:90 до примерно 20:80
 от примерно 10:90 до примерно 15:85

Как понятно для специалиста, состав может включать изначально присутствующие муллит и/или стекло. В альтернативном случае изначально присутствующие муллит и/или стекло могут не входить в состав, но муллит и/или стекло могут образоваться при нагревании при высоких температурах.

Кроме того, стекло и/или муллит можно добавить в состав перед нагреванием или в ходе нагревания.

Кроме того, можно добавить материалы, которые образуют муллит при нагревании.

Состав также может включать флюсы для стимуляции размягчения стекла (и/или, иначе, для увеличения образования жидкости) и/или для снижения температуры и/или времени, необходимого для образования переколированного муллита. Флюсы могут включать, например, оксиды и/или соли щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, полуметаллов, металлоидов и/или лантанидов; галогены также могут быть подходящими флюсами.

Композицию нагревают до некоторой температуры в течение периода времени, достаточного для размягчения стеклообразного компонента (обычно выше температуры стеклования), что стимулирует быструю химическую диффузию через размягченное стекло и позволяет осуществить физическое распространение волокон муллита в податливое остаточное стекло.

Авторы данного изобретения обнаружили, что особенно подходящие исходные композиции могут включать зольную пыль или в основном состоять из нее. Другие особенно подходящие композиции включают смесь зольной пыли и исходного материала, содержащего алюминий (например, оксида алюминия, боксита и/или гидроксидов алюминия), или, в альтернативном случае, включают зольную пыль, исходный материал, содержащий алюминий, и флюс или флюсы (например, оксиды и/или соли щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, полуметаллов, металлоидов и/или лантанидов); галогены также могут быть подходящими флюсами.

Следует понимать, что данный способ не ограничен исходными композициями, включающими зольную пыль. Состав массы материала, который следует нагревать, может включать один или более материалов, которые способны образовывать муллит при нагревании. Такие материалы могут представлять собой встречающееся в природе сырье, встречающееся в природе кристаллическое сырье и/или синтетическое сырье.

Например, состав может включать одно или более из следующих веществ: кианит, силлиманин, андалузит, топаз, пирофиллит, глина и/или другие алюмосиликатные минералы. Другие конкретные приведенные в качестве примера составы могут включать смесь боксита и кварца (песка, песчаника, кварцита, ганистера и т.д.); смеси оксида алюминия (глинозема) и диоксида кремния (кремнезема); и смеси муллита, боксита и кварца.

Способ может включать спекание без применения формы; в этом случае композицию обычно нагревают до температуры, составляющей минимум приблизительно 1400°C и максимум приблизительно 1600°C, предпочтительно приблизительно 1500°C. Для зольных пылей и других композиций, обогащенных оксидом кремния по сравнению с составом муллита (т.е. композиций, содержащих более 23 мас.% SiO₂), соответствующая температура нагревания определяется в основном следующими взаимозависимыми переменными: (a) содержание флюса; (b) отношение оксид алюминия:оксид кремния (в мас.%); (c) отношение изначально присутствующий муллит:стекло; и (d) содержание изначально присутствующего кварца.

Специалисту понятно, что время, соответствующее применяемой температуре, должно быть достаточным для достижения зародышеобразования и/или роста зерен муллита, чтобы достичь переколяции, так, чтобы сетчатая структура муллита стала непрерывной по всей массе материала. Для спекания без применения формы композицию нагревают до температуры, составляющей минимум приблизительно 1400°C и максимум приблизительно 1600°C, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 1500°C, в течение минимального времени, составляющего приблизительно 1 ч, предпочтительно приблизительно 4 ч, а более предпочтительно приблизительно 8 ч.

Сетчатая микроструктура может быть образована в основном из того, что известно как композит типа 3-3, в котором и муллит, и остаточное стекло образуют взаимопроникающие трехмерные сетчатые структуры. Муллит является непосредственно связанным и, таким образом, стекло между зернами муллита отсутствует. В этой микроструктуре объемное содержание муллита (относительно общего содержа-

ния муллит + стекло) составляет менее 90-95%. При спекании без применения формы для достижения такой микроструктуры композицию нагревают до температуры, составляющей предпочтительно по меньшей мере приблизительно 1500°C, в течение максимального времени, составляющего приблизительно 8 ч.

В альтернативном случае сетчатая микроструктура может быть образована в основном из того, что известно как композит типа 0-3, в котором муллит образует трехмерную сетчатую структуру, а остаточное стекло изолировано в отдельных областях, которые не контактируют друг с другом. Муллит является непосредственно связанным и, таким образом, между зернами муллита стекло отсутствует. В этой микроструктуре объемное содержание муллита (относительно общего содержания муллит + стекло) больше или равно 90-95%. Для достижения такой микроструктуры при спекании без применения формы композицию нагревают до температуры, составляющей предпочтительно по меньшей мере приблизительно 1500°C, в течение минимального времени, составляющего приблизительно 8 ч. Это может привести к росту зерен, укрупнению зерен, уменьшению содержания стекла, физической сегрегации остаточного стекла и образованию пустот.

Остаточное стекло можно удалить из полностью переколированной микроструктуры путем выщелачивания подходящим растворителем, например, плавиковой кислотой (HF), таким образом получая пористую и жесткую каркасную структуру из нитевидных кристаллов муллита, волокон муллита и/или равноосного муллита.

Способ также может включать отливку расплавленной массы в форму, причем композицию нагревают до температуры, достаточной для того, чтобы дать возможность жидкости быстро течь. Как можно понять, минимальная температура зависит от состава, но максимальная температура составляет 1850°C.

Следует понимать, что, в противоположность образованию муллита, известному в уровне техники, настоящий способ обеспечивает переколированный и непосредственно связанный муллит по всей массе, полученной в соответствии с любым из описанных выше способов.

Также следует понимать, что исходную композицию можно модифицировать, чтобы избежать непосредственного образования муллита, но достичь образования других алюмосиликатных продуктов. Например, можно добавить в подходящих количествах материал на основе оксида магния (периклаз, MgO), так, чтобы преимущественно образовывался алюмосиликат магния (кордиерит, $2\text{MgO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot5\text{SiO}_2$); подобным образом, можно добавить оксид натрия в какой-либо форме (сода, Na₂O), чтобы получить алюмосиликат натрия (нефелин, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$). Этим способом можно получить большое количество других алюмосиликатов.

Можно сказать, что возможные воплощения настоящего изобретения также состоят, в широком смысле, из частей, элементов и признаков, на которые сделаны ссылки или которые указаны в тексте данного описания, индивидуально или совместно, в любом сочетании или во всех сочетаниях двух или более частей, элементов и/или признаков; при этом в тексте данного описания упомянуты конкретные системы, которые имеют известные эквиваленты в области, к которой относится данное изобретение; предполагают, что такие известные эквиваленты включены в текст данного описания, как если бы они были указаны индивидуально.

Хотя предпочтительное воплощение было описано подробно, следует понимать, что специалист может сделать различные изменения, замены и/или модификации, не выходя за рамки объема данного изобретения.

Следует понимать, что различные варианты данного изобретения можно использовать индивидуально или в сочетании.

Примеры

Авторы данного изобретения показали, что высокоплотный и термомеханически стабильный муллит можно перекристаллизовать и/или сформировать из зольной пыли (отходы сгорания угля) посредством термообработки при $\geq 1500^\circ\text{C}$ в течение ≥ 4 ч. В других случаях, при наличии зольных пылей с более низкими отношениями оксид алюминия:оксид кремния и/или в присутствии флюсов (изначально присутствующих или введенных), температуру и/или время можно уменьшить (например, $\geq 1400^\circ\text{C}$ и ≥ 2 ч). Авторы данного изобретения также показали, что возможны более низкие температуры и более короткие времена, в зависимости от природы зольной пыли и добавок, если они имеются. Полученные микроструктуры являются уникальными в том отношении, что (1) волокнистые зерна муллита образуют непрерывный каркас (переколированы) по всей массе материала и (2) эти зерна непосредственно связаны друг с другом при отсутствии стекла между зернами. Из-за уникальной, полностью переколированной микроструктуры при непосредственных связях муллит-муллит (вопреки интуиции, так как исходные материалы, из которых получен продукт, являются стеклообразными или частично стеклообразными), этот материал проявляет термомеханическую стабильность при высоких температурах $\geq 1500^\circ\text{C}$ (возможно, столь высоких, как 1850°C - температура плавления или разложения муллита).

Были исследованы несколько зольных пылей, имеющих различные отношения оксид алюминия/оксид кремния (мас.%)

Влияние на усадку → Зольная пыль↓	Уменьшение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, % масс.	Увеличение Флюсы, % масс.	Уменьшение Муллит/стекло	Уменьшение Кварц	Увеличение ппп, % масс.
1	48/52	5,0	Высокое	Низкое	25,0
2	24/76	1,5	Низкое	Высокое	2,1
3	24/76	2,1	Среднее	Среднее	2,4
4	30/70	7,0	Среднее	Среднее	0,9
5	28/72	4,5	Среднее	Среднее	2,9
6	40/60	7,8	Высокое	Низкое	5,5
7	40/60	10,7	Высокое	Низкое	1,0
8	48/52	6,9	Высокое	Низкое	17,2
9	34/66	12,5	Среднее	Среднее	6,3
10	37/63	11,6	Высокое	Низкое	4,9
11	26/74	4,7	Среднее	Среднее	2,7
12	38/62	9,9	Высокое	Низкое	11,3

ппп - потери при прокаливании

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения массы материала, включающей микроструктуру переколированного муллита и остаточное стекло, включающий стадию нагревания массы материала, имеющей состав, включающий оксид алюминия и оксид кремния, при температуре от 1400 до 1600°C в течение по меньшей мере 2 ч; при этом отношение оксид алюминия:оксид кремния в мас.% составляет от 10:90 до 60:40, когда оно нормализовано для исключения примесей, не являющихся оксидом алюминия и оксидом кремния.

2. Способ по п.1, в котором отношение оксид алюминия:оксид кремния в мас.% составляет от 10:90 до 55:45.

3. Способ по п.2, в котором отношение оксид алюминия:оксид кремния в мас.% составляет от 10:90 до 35:65.

4. Способ по п.3, в котором отношение оксид алюминия:оксид кремния в мас.% составляет от 10:90 до 30:70.

5. Способ по п.1, в котором масса включает изначально присутствующий муллит.

6. Способ по п.1, в котором массу материала нагревают при температуре от 1400 до 1600°C в течение 8 ч.

7. Способ по п.1, в котором исходный состав дополнительно включает по меньшей мере один флюс.

8. Способ по п.7, в котором по меньшей мере один флюс представляет собой оксид и/или соль щелочного, щелочно-земельного, переходного металла или лантанида, или оксид полуметалла, или галоген.

9. Способ по п.1, в котором в состав массы входит встречающийся в природе исходный материал и/или синтетический исходный материал, способный образовывать муллит при нагревании.

10. Способ по п.1, в котором масса состоит в основном из зольной пыли.

11. Способ по п.1, в котором состав массы включает один или более материалов, выбранных из группы, состоящей из зольной пыли, зольного остатка, золы от сжигания бытовых отходов, муллита, кианита, силлиманита, андалузита, топаза, пирофиллита, глин, филлитного глинистого сланца, сапролитной глины, кианита-ставролита, анортозита, сиенита, корундовых пород, других алюмосиликатов, боксита, оксида алюминия, гидроксидов алюминия и красного шлама.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором массу нагревают при температуре, составляющей по меньшей мере 1500°C.

13. Масса материала, включающая микроструктуру переколированного муллита и остаточное стекло, причем указанная масса материала получена согласно способу по любому из пп.1-12, в которой микроструктура переколированного муллита образована из непрерывного или по существу непрерывного взаимосвязанного каркаса или сети непосредственно связанных друг с другом зерен муллита, так что стекло не образует промежуточного слоя, соединяющего зерна, но присутствует только в объеме между зернами, и микроструктура переколированного муллита проходит непрерывно и по существу по всей массе.

14. Масса материала по п.13, в которой материал в основном представляет собой композит типа 3-3, в котором муллит и стекло образуют взаимопроникающие трехмерные сетчатые структуры.

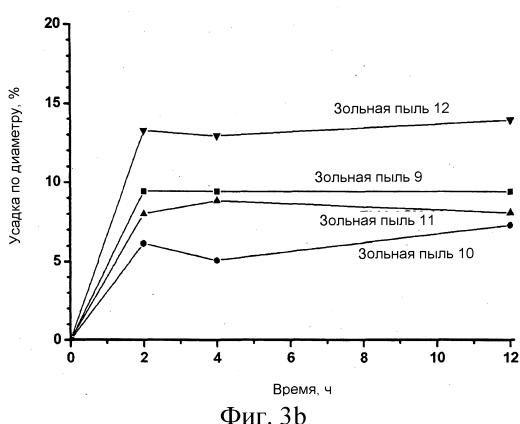
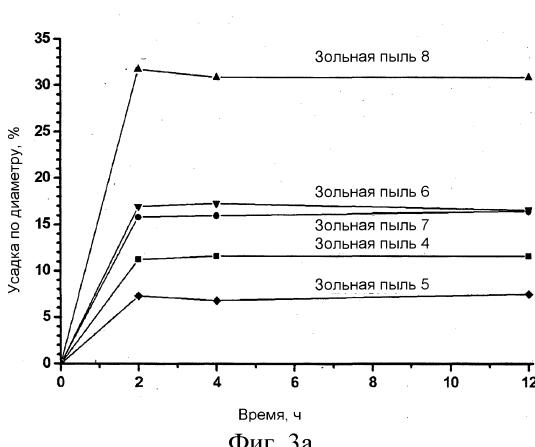
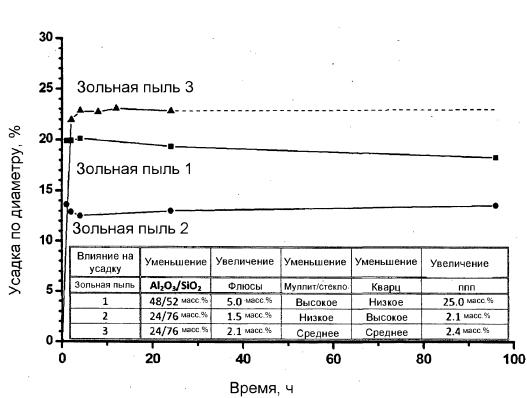
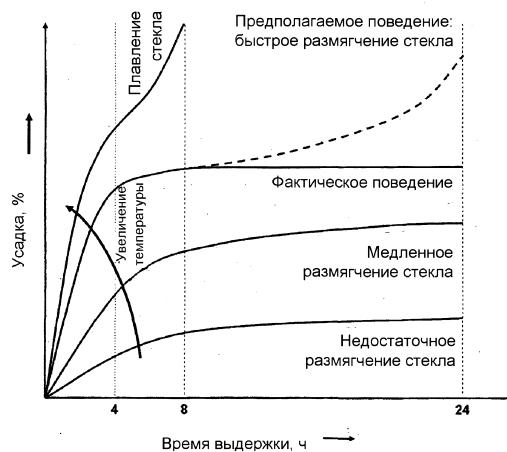
15. Масса материала по п.14, в которой микроструктура образована с объемным содержанием муллита относительно общего содержания муллита и стекла менее 95%.

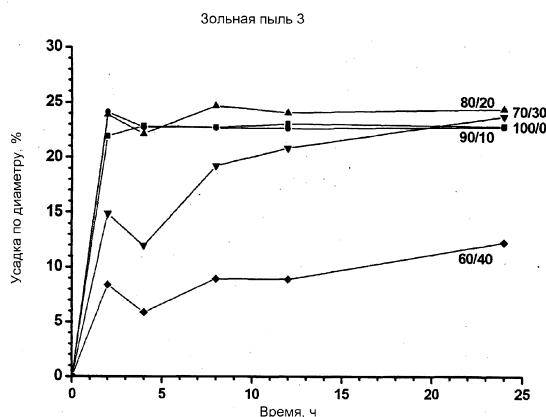
16. Масса материала по п.15, в которой микроструктура образована с объемным содержанием муллита относительно общего содержания муллита и стекла менее 90%.

17. Масса материала по п.13, в которой материал представляет собой композит типа 0-3, в котором муллит образует трехмерную сетчатую структуру, а остаточное стекло изолировано в отдельных областях, которые не контактируют друг с другом.

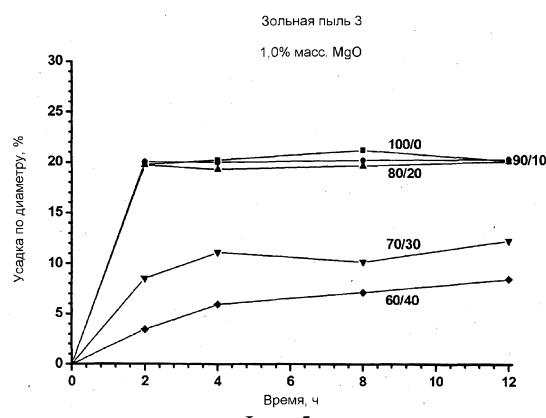
18. Масса материала по п.17, в которой микроструктура образована с объемным содержанием муллита относительно общего содержания муллита и стекла, большим или равным 90%.

19. Масса материала по п.18, в которой микроструктура образована с объемным содержанием муллита относительно общего содержания муллита и стекла, большим или равным 95%.

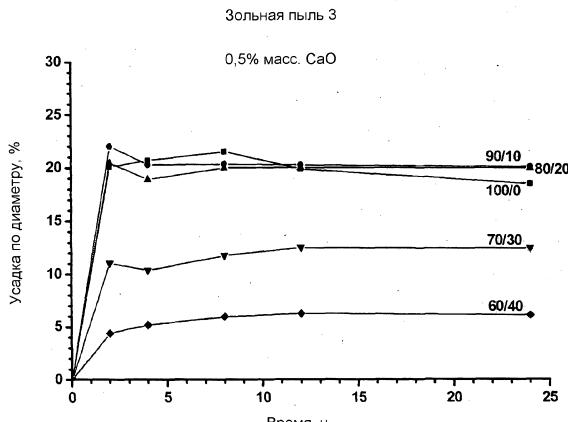




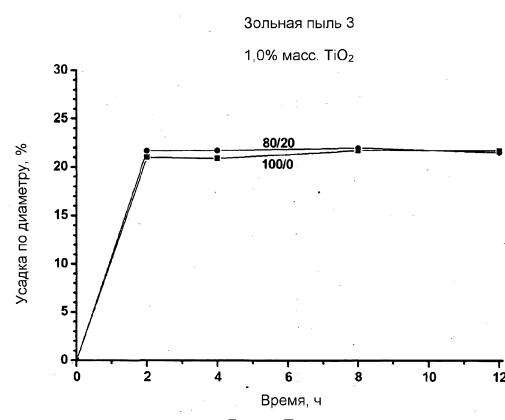
Фиг. 4



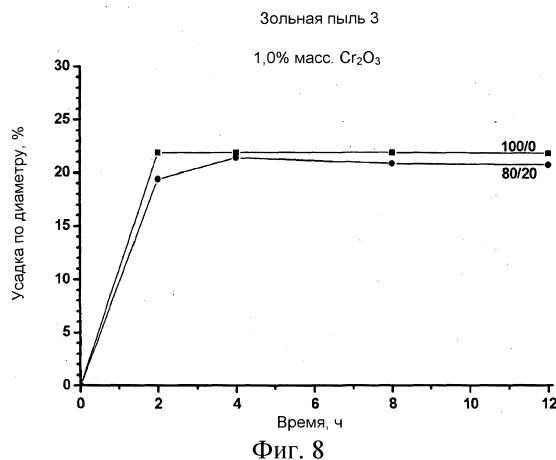
Фиг. 5



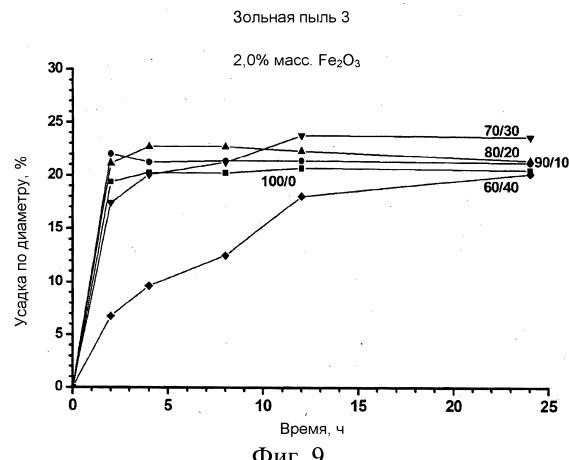
Фиг. 6



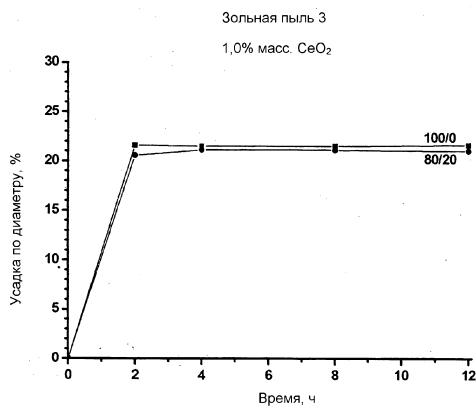
Фиг. 7



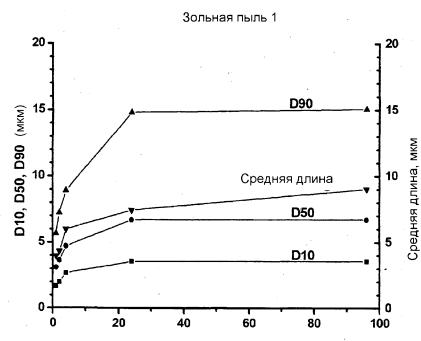
Фиг. 8



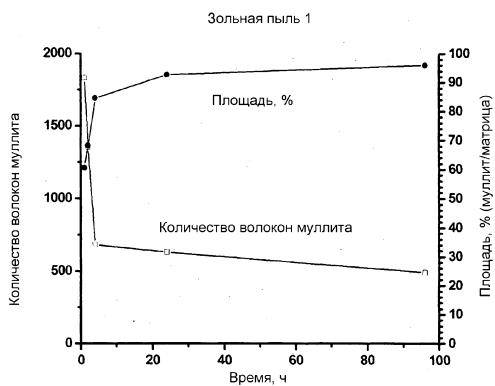
Фиг. 9



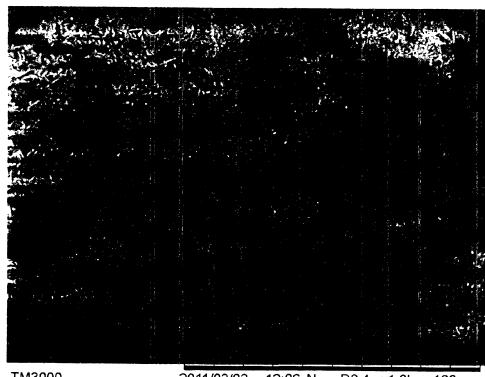
Фиг. 10



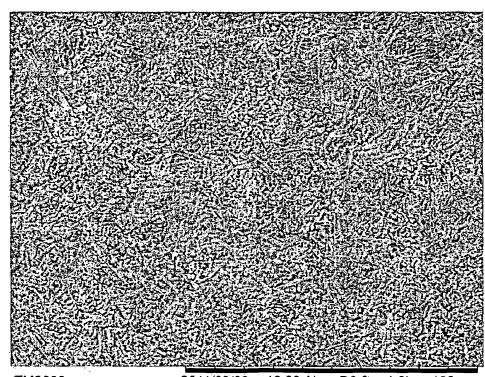
Фиг. 11а



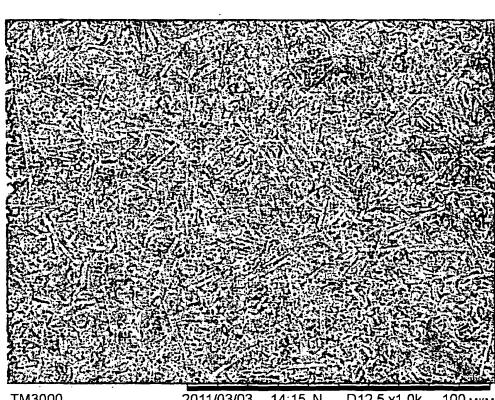
Фиг. 11б



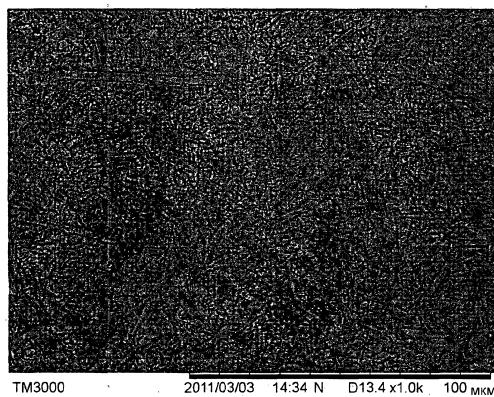
Фиг. 11с



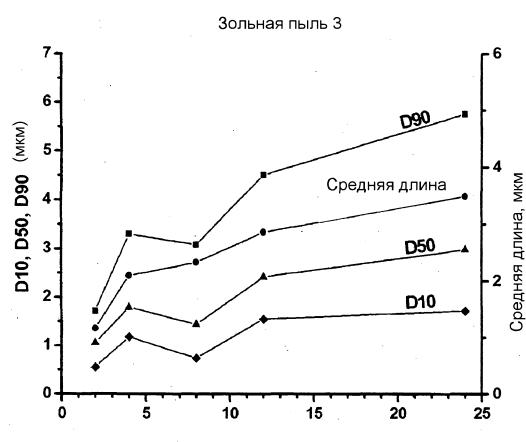
Фиг. 11д



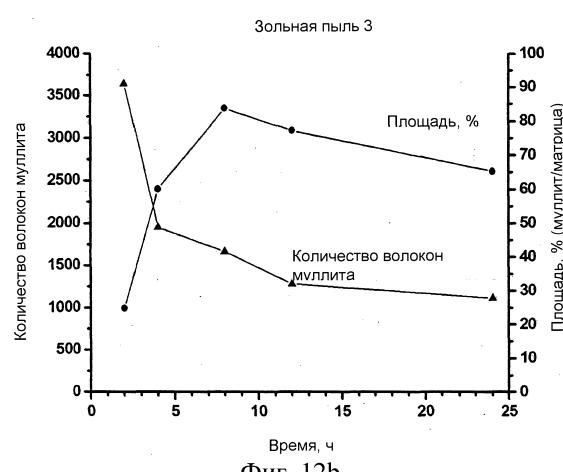
Фиг. 11е



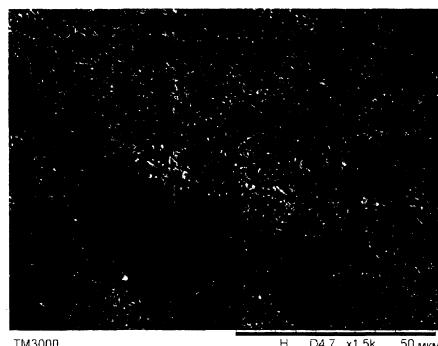
Фиг. 11f



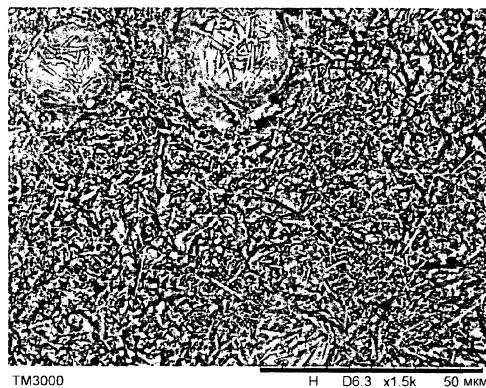
Фиг. 12а



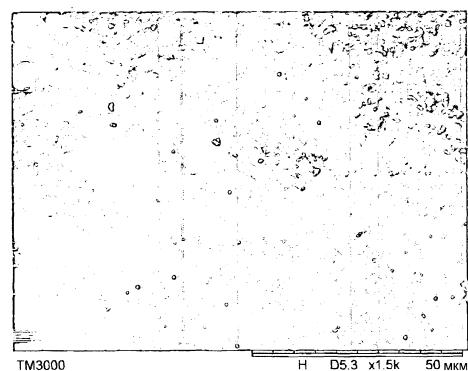
Фиг. 12б



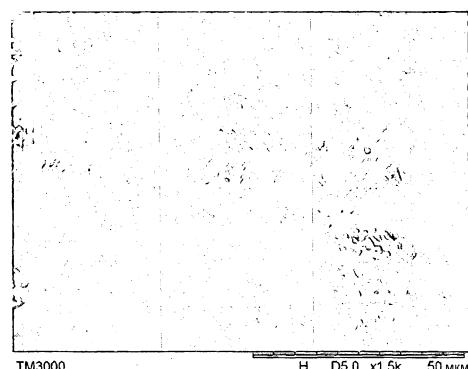
Фиг. 12с



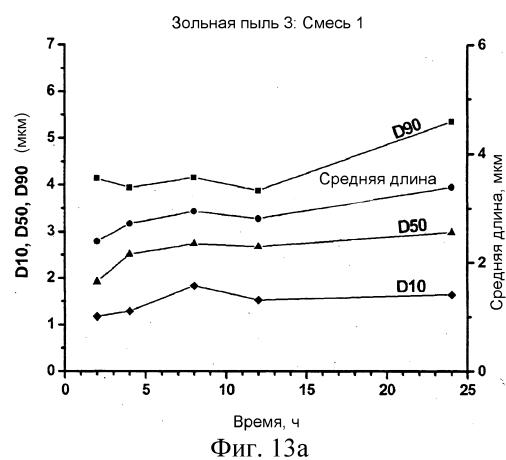
Фиг. 12д



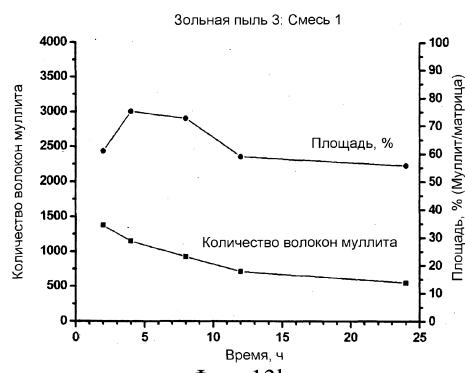
Фиг. 12е



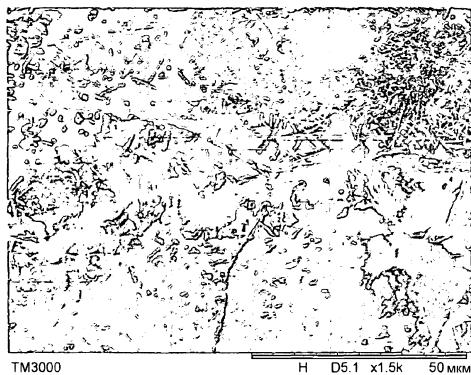
Фиг. 12ф



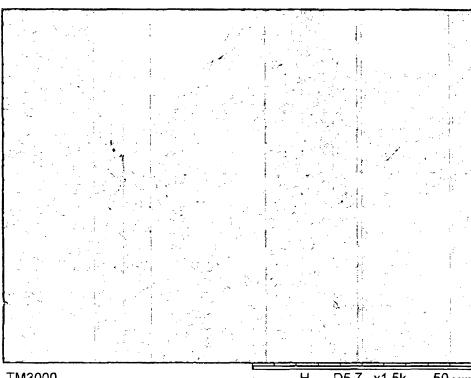
Фиг. 13а



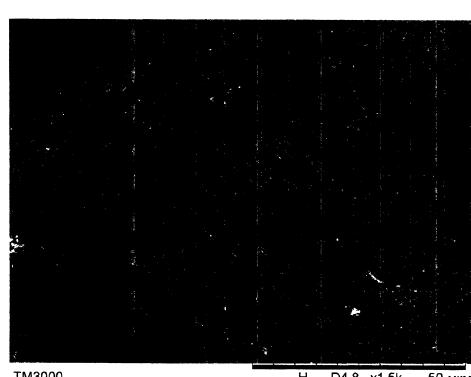
Фиг. 13б



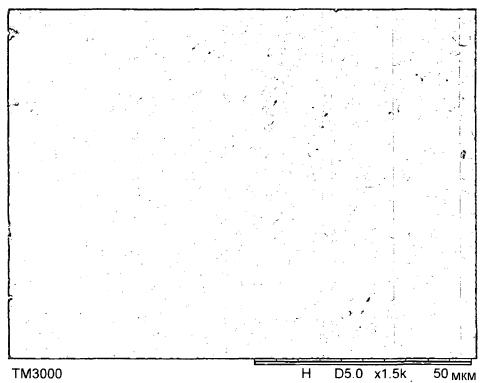
Фиг. 13с



Фиг. 13д

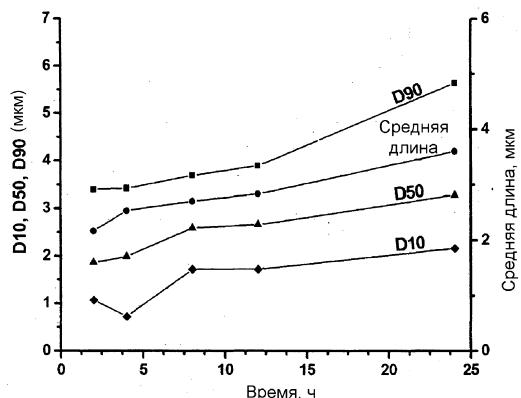


Фиг. 13е



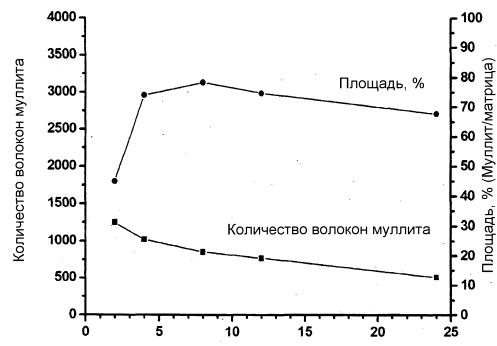
Фиг. 13f

Зольная пыль 3: Смесь 2

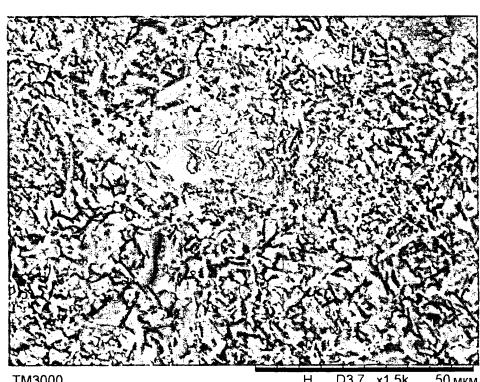


Фиг. 14а

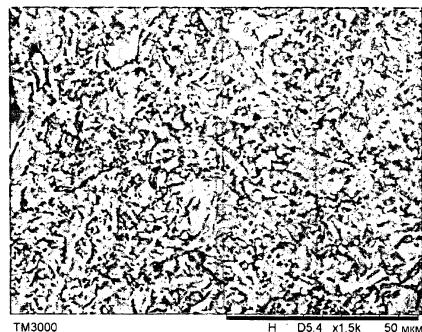
Зольная пыль 3: Смесь 2



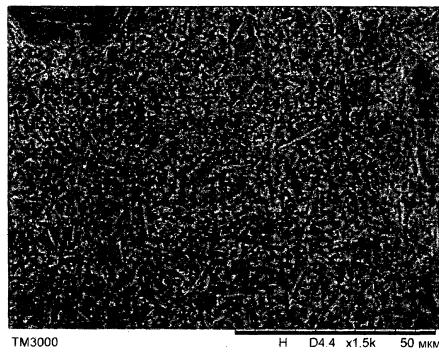
Фиг. 14б



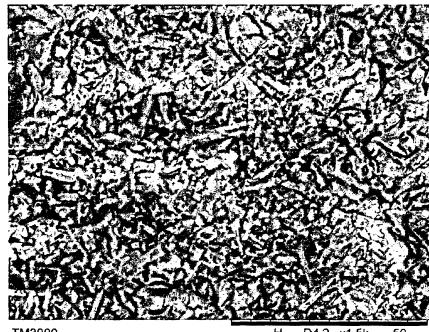
Фиг. 14с



Фиг. 14д

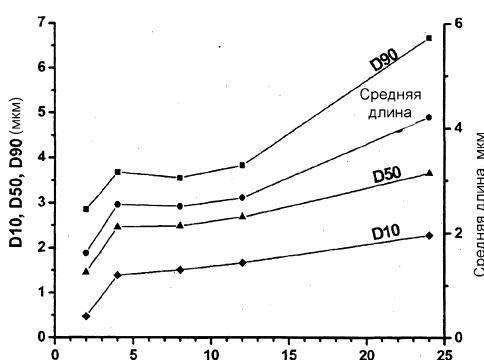


Фиг. 14е

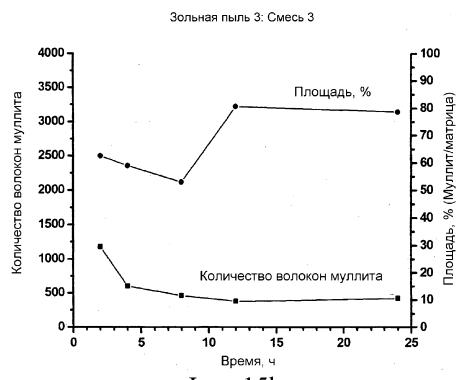


Фиг. 14ф

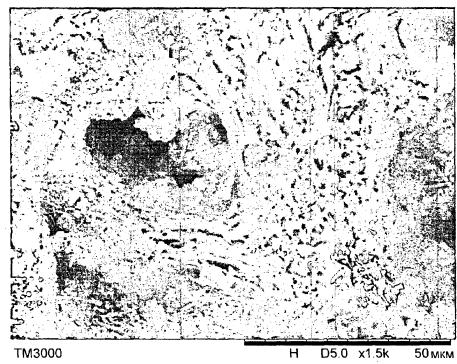
Зольная пыль 3: Смесь 3



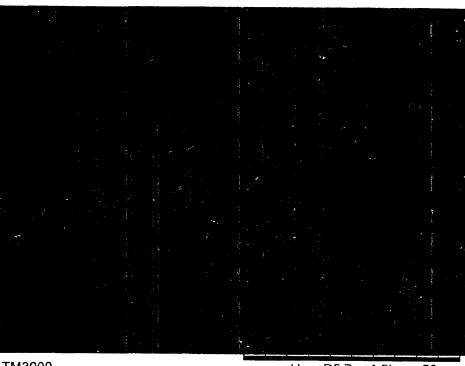
Фиг. 15а



Фиг. 15б



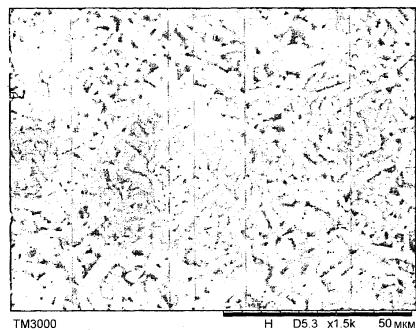
Фиг. 15с



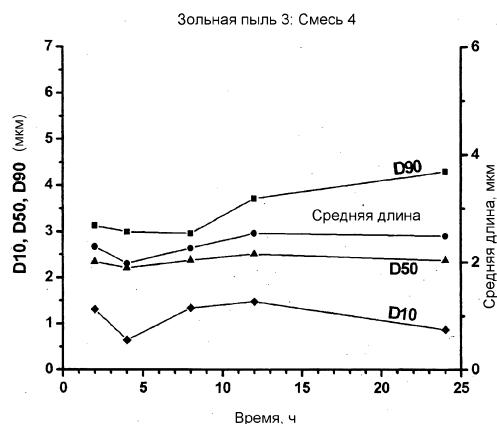
Фиг. 15д



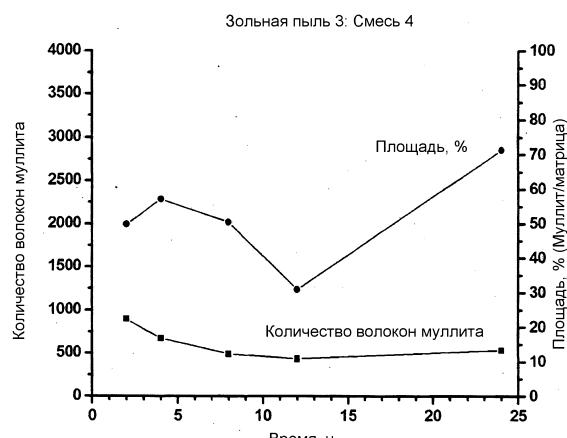
Фиг. 15е



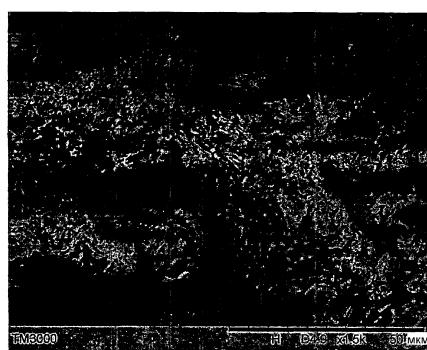
Фиг. 15f



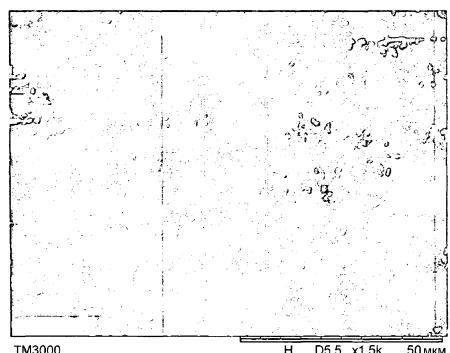
Фиг. 16а



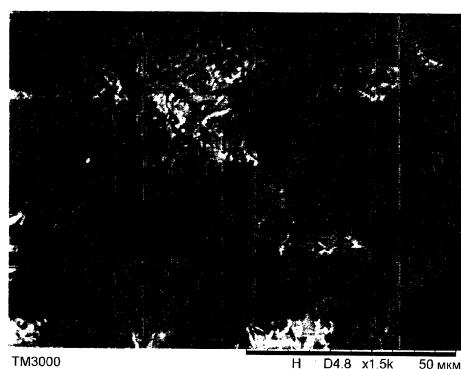
Фиг. 16б



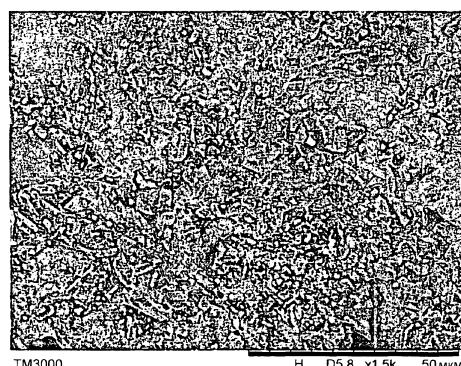
Фиг. 16с



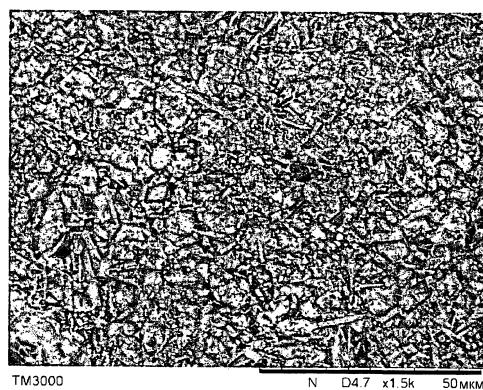
Фиг. 16д



Фиг. 16е



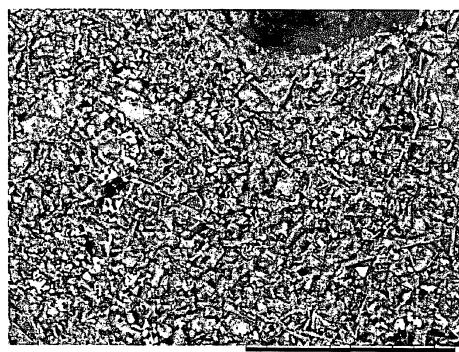
Фиг. 16ф



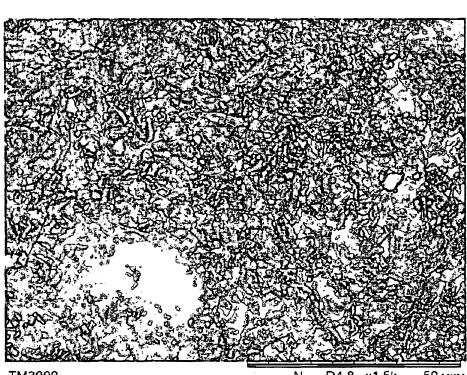
Фиг. 17а



Фиг. 17б



Фиг. 17с



Фиг. 17д



Фиг. 17е

031276

КОМПЛЕКТ ДАННЫХ 1
Рассматриваемая площадь микроструктуры
= 160 мкм x 120 мкм

Время спекания, ч	1	2	4	24	96
Количество волокон	1833	1355	684	631	492
% волокон					
	Длина волокон в мкм (Количество волокон)				
D0	0.61	0.79	1.78	2.26	1.78
D10	1.67 (183.3)	1.99 (135.5)	2.66 (68.4)	3.55 (63.1)	3.55 (49.2)
D20	2.17 (366.7)	2.44 (271.0)	3.24 (136.8)	4.38 (126.2)	4.38 (98.4)
D30	2.47 (549.9)	2.83 (406.5)	3.69 (205.2)	5.11 (189.3)	5.09 (147.6)
D40	2.78 (733.2)	3.23 (542.0)	4.16 (273.6)	5.82 (252.4)	5.82 (196.8)
D50	3.11 (916.5)	3.62 (677.5)	4.71 (342.0)	6.71 (315.5)	6.71 (246.0)
D60	3.50 (1099.8)	3.99 (813.0)	5.30 (410.4)	7.80 (378.6)	7.80 (295.2)
D70	3.90 (1283.1)	4.78 (948.5)	5.94 (478.8)	9.23 (441.7)	9.25 (344.4)
D80	4.59 (1466.4)	5.72 (1084.0)	6.96 (547.2)	11.18 (504.8)	11.20 (393.6)
D90	5.66 (1649.7)	7.23 (1219.5)	8.91 (615.6)	14.81 (567.9)	15.07 (442.8)
D100	23.59	46.49	40.01	32.40	78.85
Средняя длина, мкм	3.94	4.32	5.98	7.45	9.03
Распределение по площади (% волокон от матрицы)					
	60.60	68.15	84.55	92.70	96.10

Скорость нагревания 150°C/час

Нагревание зольной пыли в течение 4 часов при 1500°C приводит к: ~85% муллита + ~15% стекла + поры

Нагревание зольной пыли в течение 96 часов при 1500°C приводит к: ~95% муллита + ~5% стекла + поры

Фиг. 18

КОМПЛЕКТ ДАННЫХ 2
Рассматриваемая площадь микроструктуры
= 100 мкм x 75 мкм

Время выдержки, ч	2	4	8	12	24
Количество волокон	3644	1951	1663	1279	1112
% волокон					
	Длина волокон в мкм				
D0	0.17	0.24	0.68	0.68	0.85
D10	0.55	1.18	0.74	1.55	1.72
D20	0.70	1.39	1.05	1.78	2.05
D30	0.80	1.52	1.21	2.03	2.37
D40	0.93	1.67	1.36	2.24	2.61
D50	1.05	1.79	1.44	2.42	2.98
D60	1.18	1.94	1.71	2.69	3.30
D70	1.30	2.17	2.02	3.03	3.82
D80	1.40	2.59	2.33	3.59	4.63
D90	1.71	3.30	3.08	4.51	5.76
D100	11.91	12.44	13.74	15.25	23.01
Средняя длина, мкм	1.16	2.10	2.33	2.86	3.49
Распределение по площади (% волокон от матрицы)					
	24.82	60.10	83.74	77.17	65.24

Фиг. 19

КОМПЛЕКТ ДАННЫХ 3
Рассматриваемая площадь микроструктуры
= 100 мкм x 75 мкм

Время выдержки, ч	2	4	8	12	24
Количество волокон	1374	1150	926	710	551
% волокон					
	Длина волокон в мкм				
D0	0.54	0.87	1.20	1.37	1.20
D10	1.17	1.29	1.84	1.53	1.65
D20	1.34	1.65	2.19	2.04	2.15
D30	1.56	1.96	2.35	2.24	2.40
D40	1.76	2.29	2.54	2.46	2.71
D50	1.92	2.51	2.74	2.68	2.99
D60	2.29	2.79	2.93	2.88	3.37
D70	2.62	3.10	3.27	3.16	3.77
D80	3.24	3.52	3.66	3.57	4.32
D90	4.14	3.94	4.16	3.88	5.36
D100	13.62	7.24	7.83	6.74	11.94
Средняя длина, мкм	2.39	2.72	2.94	2.81	3.39
Распределение по площади (% волокон от матрицы)					
	60.90	75.12	72.61	58.99	55.67

Фиг. 20

КОМПЛЕКТ ДАННЫХ 4
Рассматриваемая площадь микроструктуры
= 100 мкм x 75 мкм

Время выдержки, ч	2	4	8	12	24
Количество волокон	1248	1017	849	766	508
% волокон					
	Длина волокон в мкм				
D0	0.34	0.54	0.85	1.03	1.07
D10	1.07	0.72	1.72	1.72	2.16
D20	1.29	1.34	2.06	2.09	2.48
D30	1.51	1.62	2.22	2.29	2.78
D40	1.69	1.79	2.43	2.46	3.06
D50	1.86	1.99	2.59	2.66	3.28
D60	2.05	2.19	2.76	2.82	3.36
D70	2.38	2.37	2.93	2.99	3.81
D80	2.77	2.65	3.19	3.33	4.31
D90	3.39	3.42	3.69	3.89	5.64
D100	12.62	7.62	10.99	12.01	14.14
Средняя длина, мкм	2.16	2.53	2.70	2.83	3.60
Распределение по площади (% волокон от матрицы)					
	44.95	73.93	78.23	74.59	67.67

Фиг. 21

КОМПЛЕКТ ДАННЫХ 5
Рассматриваемая площадь микроструктуры
= 100 мкм x 75 мкм

Время выдержки, ч	2	4	8	12	24
Количество волокон	1178	602	462	379	424
Длина волокон в мкм					
D0	0.41	1.04	1.04	1.24	1.24
D10	0.47	1.39	1.51	1.67	2.29
D20	0.98	1.76	2.01	2.09	2.65
D30	1.18	2.07	2.18	2.29	2.99
D40	1.31	2.29	2.35	2.49	3.33
D50	1.45	2.46	2.49	2.69	3.66
D60	1.65	2.65	2.65	2.79	3.99
D70	1.78	2.85	2.85	2.99	4.64
D80	1.98	3.13	3.02	3.41	5.61
D90	2.85	3.67	3.55	3.83	6.68
D100	10.06	7.24	5.24	5.49	14.18
Средняя длина, мкм	1.61	2.54	2.51	2.67	4.21
Распределение по площади (% волокон от матрицы)	62.57	58.99	52.94	80.58	78.62

Фиг. 22

КОМПЛЕКТ ДАННЫХ 6
Рассматриваемая площадь микроструктуры
= 100 мкм x 75 мкм

Время выдержки, ч	2	4	8	12	24
Количество волокон	894	669	489	434	531
Длина волокон в мкм					
D0	0.70	0.17	0.76	1.04	0.38
D10	1.31	0.64	1.34	1.48	0.87
D20	1.65	1.17	1.73	1.96	1.36
D30	1.98	1.56	2.09	2.15	1.73
D40	2.18	1.96	2.23	2.32	2.12
D50	2.35	2.21	2.38	2.51	2.38
D60	2.51	2.40	2.51	2.68	2.62
D70	2.68	2.57	2.68	2.87	2.90
D80	2.85	2.76	2.85	3.10	3.46
D90	3.13	2.99	2.96	3.71	4.30
D100	7.83	5.44	11.74	5.75	9.86
Средняя длина, мкм	2.29	1.98	2.26	2.54	2.49
Распределение по площади (% волокон от матрицы)	49.77	57.13	50.48	30.86	71.29

Фиг. 23



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2