

« COMPOSITION SILICEUSE ET PROCEDE D'OBTENTION »

La présente invention se rapporte à une composition
5 pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par
projection, et à son procédé d'obtention.

De telles compositions sont bien connues de l'état de la
technique, voir par exemple le document WO92/19566 ou encore de
GB2170191 ou US2599236.

10 De nos jours, de telles compositions pulvérulentes à base de
silice pour projection de type soudure céramique sont plutôt préparées à
partir de grains réfractaires en silice transformée (cristobalite et/ou
tridymite), de particules combustibles (Si, Al) et d'éléments d'addition. Les
grains réfractaires en silice transformée d'une granulométrie bien définie sont
15 obtenus à partir d'un traitement par broyage ou criblage de pièces
réfractaires, comme par exemple des briques, le plus souvent issues d'un
déclassement par le producteur de réfractaires.

Malheureusement, un tel traitement engendre la formation de
particules fines en forte proportion, qui sont et doivent être écartées, ce qui
20 conduit à un rendement global de l'ordre de 50 à 60% pour la tranche
granulométrique désirée. Les fines doivent ensuite être traitées, ce qui
représente un coût important (mise en décharge, agglomération).

De plus, la disponibilité d'une telle matière est bien sûr
tributaire du stock existant et/ou de la fraction déclassée dans la production
25 normale des pièces réfractaires en silice.

Enfin, la composition pulvérulente obtenue après broyage et
coupure granulométrique de ces pièces réfractaires, en particulier déclassées
est une fonction de la composition de ces pièces réfractaires. Typiquement,
les pièces réfractaires, obtenues à partir de SiO_2 sont soumises à une cuisson
30 qui a pour but de transformer majoritairement la silice variété quartz en une
silice composée de cristobalite, de tridymite et de quartz résiduel. Dans le
cadre des pièces réfractaires, cette teneur résiduelle en quartz est

d'importance mineure car le quartz de la silice des pièces réfractaires continue sa transformation en cristobalite au cours du temps, in situ, après les avoir positionnées. Par exemple, lorsque de telles pièces réfractaires sont utilisées pour une paroi de four, lors du fonctionnement du four, la silice
5 termine sa cuisson jusqu'à obtenir environ 100% de silice transformée sous forme cristobalite et/ou tridymite, leur ratio dépendant de la température de service.

Lors de réparation de parois réfractaires en silice par projection d'un mélange pulvérulent, l'utilisation d'une composition en teneur
10 variable en cristobalite/tridymite reste plus problématique car elle ne permet pas d'une part une reproductibilité des caractéristiques de la soudure et d'autre part une utilisation pour toutes les applications potentielles, comme par exemple dans le cas de la verrerie. L'invention a pour but de pallier les inconvénients de l'état de la technique en procurant un procédé permettant
15 de réduire sérieusement le taux de fines produites et de briser la dépendance vis-à-vis de la fraction de pièces réfractaires déclassées tout en procurant une large gamme d'applications ainsi qu'une stabilité des caractéristiques de la soudure céramique.

Pour résoudre ce problème, il est prévu suivant l'invention une
20 composition, tel qu'indiqué au début, comprenant :

- a) de 10 à 90 % d'une phase de particules siliceuses comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 20% en poids de tridymite, de préférence au plus 17% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la composition,
- 25 b) de 90 à 10 % en poids d'additifs conventionnels formant une phase liante, par rapport au poids total de la dite composition,

lesdites particules siliceuses présentant une taille moyenne de particules par tamisage d_{50} comprise entre 350 et 800 μm , de préférence entre 400 et 500 μm .

30 La notation d_x représente un diamètre de particules moyen par tamisage, exprimé en μm , par rapport auquel X % des particules ou grains mesurées sont plus petites.

Comme on peut le constater la composition selon la présente invention présente avant projection une teneur en cristobalite déjà élevée ainsi qu'une granulométrie adéquate pour de bonnes conditions de projection. En conséquence, lorsque des fissures sont réparées à l'aide d'une
5 telle composition, la conversion de la tridymite résiduelle a lieu in situ et la soudure atteint rapidement une conversion presque totale en cristobalite.

Avantageusement, dans la composition selon la présente invention, lesdites particules siliceuses présentent un $d_{3 \max}$ de 1100 μm , de préférence de 1000 μm .

10 La notation $d_{X \max}$ représente un diamètre de particules maximal obtenu par tamisage, exprimé en μm , par rapport auquel X % des particules ou grains mesurées sont plus petites.

Dans une forme de réalisation particulière, dans la composition selon la présente invention, lesdites particules siliceuses présentent un $d_{3 \min}$
15 de 150 μm , de préférence de 200 μm , ce qui conduit à une composition où la teneur en particules fines est très limitée, sans toutefois devoir écarter une fraction fine importante, ce qui diminue de manière significative l'impact environnemental et le coût de traitement de ces fines.

La notation $d_{X \min}$ représente un diamètre de particules minimal
20 obtenu par tamisage, exprimé en μm , par rapport auquel X % des particules ou grains mesurées sont plus petites.

De préférence, dans la composition selon la présente invention, lesdites particules siliceuses présentent une teneur en SiO_2 supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus
25 préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules siliceuses.

Ainsi la pureté desdites particules siliceuses est très élevée, améliorant la qualité du réfractaire obtenu, en particulier, par soudure
céramique.

30 Avantageusement, selon la présente invention, la composition comprend de 20 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 80 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition.

De manière préférentielle, la composition selon la présente invention comprend de 50 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 50 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition.

5 Plus particulièrement, ladite phase liante de la composition selon la présente invention comprend au moins un des éléments ou composés suivants : Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, les oxydes Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO , SrO , les peroxydes CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 .

Dans un mode de réalisation préféré de la composition selon
10 l'invention, ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés choisi dans le groupe constitué de CaO , MgO , $x\text{CaO}.y\text{MgO}$ où x et y représente des fractions massique dont $x+y \leq 100$, et comprend au moins MgO , éventuellement à partir de l'oxyde mixte $x\text{CaO}.y\text{MgO}$ où x et y représente des fractions massique dont $x+y \leq 100$.

15 D'autres formes de réalisation de la composition suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par projection.

20 On connaît également des procédés de fabrication de cristobalite par traitement thermique de quartz.

Par exemple, le procédé selon FR1008888 ou GB686876 consiste à fondre (à 1700°C) du sable siliceux très pur (99,8 % en poids de silice), en présence d'une quantité catalytique d'un oxyde de métal alcalin ou
25 alcalino-terreux. Le document FR1008888 souligne par ailleurs que cette quantité dépend de l'oxyde mais doit être assez notable pour que la masse de sable fondue cristallise en cristobalite lors de son refroidissement. Cet oxyde joue le rôle d'un catalyseur de dévitrification.

Les procédés décrits dans ces deux documents permettent
30 d'éviter le broyage et donc le triage de la matière première et du produit réfractaire obtenu. En fait, la masse de produit réfractaire obtenue est friable, s'écrase facilement et se transforme en poudre fine, qu'il faut ensuite tamiser

pour retenir la tranche granulométrique désirée, ce qui a pour résultat un rendement aléatoire

Le document FR1005233 se rapporte à une version améliorée du procédé de FR1008888 dans laquelle la silice quartzeuse est préalablement
5 tamisée, à une grosseur aussi faible que possible (tamis de 100 mesh = < 150 μ m) et ensuite aspergée d'une solution de soude ou de sels alcalins ou alcalino-terreux en concentration catalytique (1% en poids).

Malheureusement, un tel procédé recourt à nouveau à l'utilisation de catalyseurs et ne reste qu'applicable à des particules de quartz
10 de petite taille.

Le document GB485871 se rapporte à une composition réfractaire et focalise sur l'élimination ou la minimalisation du changement de volume de la matière inhérente au processus de transformation du quartz en variétés transformées pour matériau réfractaire, permettant ainsi de travailler
15 à plus basse température.

Malheureusement, ce document recourt à nouveau à l'emploi d'agents de croissance granulaire constitués de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, en particulier d'halogénure de ces métaux pour pré-transformer la matière première quartzeuse en tridymite et/ou en
20 cristobalite. Celle-ci est ensuite additionnée d'un agent liant pour façonner et cuire des produits réfractaires dans de meilleures conditions.

Les documents EP283933 et EP 451818 se rapportent à un procédé de fabrication de silice agglomérée de type cristobalite. Selon le document EP283933, le procédé comprend

25 1) une étape d'addition d'au moins un composé d'un métal alcalin (de 5 à 500 ppm) à de la silice amorphe, très fine (micronique, surface BET = 50 m²/g) ;

2) un traitement à une température comprise entre 1000 et 1300°C, de préférence entre 1200 et 1300°C, pour transformer au moins
30 partiellement la silice en cristobalite ; et

3) une étape d'élimination du métal alcalin par chauffage du matériau à des températures supérieures à 1300°C pour former une masse

réfractaire agglomérée comprenant de la cristobalite, facilement fractionnable en poudre.

Selon le document EP451818, le procédé, alternatif à celui divulgué dans EP283933, est un procédé dans lequel de la silice amorphe est transformée en cristobalite sans l'utilisation de métaux alcalins mais plutôt en présence de cristobalite (d'au moins 5 % en poids) à une température comprise entre 1400 et 1700°C, cette cristobalite étant élaborée dans une première étape par le procédé décrit dans EP283933.

Le procédé selon la présente invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- a) préparation d'une phase de particules siliceuses comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 20% en poids, en particulier au plus 17% en poids, de tridymite, par rapport au poids total de la phase de particules siliceuses ;
- b) mélange de ladite phase de particules siliceuses avec un ou plusieurs additifs conventionnels formant une phase liante pour la soudure céramique,

ladite étape de préparation de ladite phase de particules siliceuses comprenant une amenée de particules de sable de quartz de carrière présentant une taille moyenne de particules obtenue par tamisage, d_{50} , comprise entre 350 et 800 μm , de préférence entre 400 et 500 μm , dans un four rotatif atteignant une température comprise entre 1400°C et 1500°C dans une zone appelée la plus chaude et une cuisson pendant une période de temps prédéterminée avec obtention de ladite phase de particules siliceuses.

Dans le procédé selon la présente invention, les particules de sable de quartz sont sélectionnées pour leur grande pureté et leur granulométrie particulière qui permet d'obtenir la phase de particules siliceuses de la granulométrie finale souhaitée, sans devoir nécessairement passer par des étapes de broyage et de coupure granulométrique qui présentent un impact environnemental assez important, que ce soit par l'énergie de broyage nécessaire ou par la génération de fines particules à mettre au rebut.

De plus, il est apparu de manière relativement surprenante que les particules de sable de quartz de carrière sélectionnée gardent leur granulométrie après cuisson, sans donner lieu à des particules fines à traiter ultérieurement et peuvent être utilisées, tel quel dans le mélange pulvérulent pour les applications ultérieures, en particulier de soudure céramique. En outre, le rendement de conversion en cristobalite est amélioré, aussi par le choix particulier de la qualité et de la granulométrie des particules de sable de quartz de carrière.

En conséquence, le procédé selon la présente invention présente de multiples avantages : d'une part, il permet de briser la dépendance vis-à-vis de l'approvisionnement de la fraction déclassée des pièces réfractaires et de maintenir la qualité des particules siliceuses, après choix du gisement de sable de quartz de carrière et, d'autre part, , il permet d'obtenir un rendement très élevé de la transformation du quartz en cristobalite, tout en préservant la granulométrie souhaitée et en n'engendrant que de très faibles pertes de matières. Il assure en outre une grande reproductibilité des caractéristiques du sable transformé et à fortiori du mélange pour soudure céramique. Enfin, il améliore les performances et la fiabilité du matériau obtenu par soudure céramique. En effet, lors d'une projection par soudure céramique, il est important de maîtriser la distribution granulométrique du mélange pulvérulent, car elle influence le débit massique dudit mélange projeté vers la paroi réfractaire à réparer.

Ceci revêt une grande importance pour garantir une énergie cinétique reproductible aux particules qui impactent la paroi réfractaire. Cette énergie cinétique des particules peut par exemple être caractérisée et ajustée par des mesures acoustiques réalisées durant le transport du mélange gaz propulseur – composition pulvérulente pour soudure céramique afin d'éviter des problèmes de ségrégation de ladite composition pulvérulente durant son transport pneumatique (tuyau + lance de projection) et a fortiori durant son trajet vers la paroi réfractaire à réparer. Une caractérisation optique en sortie de lance par une caméra à grande vitesse d'obturation est un moyen complémentaire. »

Avantageusement, lesdites particules de sable de quartz de carrière présentent un $d_{5 \text{ min}}$ de 150 μm , de préférence de 200 μm , permettant dès le départ, par le choix de la fraction granulométrique des particules de sable de quartz de carrière, de limiter le taux de fines entrant
5 dans le procédé.

De préférence, lesdites particules de sable de quartz de carrière présentent avant cuisson, une teneur en SiO_2 supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules
10 de sable de quartz de carrière, les particules de sable de quartz de carrière étant choisies en outre pour leur grande pureté.

Avantageusement, dans le procédé selon la présente invention, la zone appelée la plus chaude présente une température supérieure ou égale à 1430°C, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 1450°C. Ceci
15 permet de favoriser la phase cristobalite, laquelle est stable à partir de 1450°C au détriment de la tridymite.

Avantageusement, lesdites particules siliceuses présentent un $d_{3 \text{ max}}$ de 1100 μm , de préférence de 1000 μm . En effet, après cuisson, il n'y a pas de frittage ou d'agglomération observée. Les particules présentent la
20 granulométrie généralement souhaitée pour la projection à savoir la quasi-absence de particules présentant une taille de particules supérieure à 1000 μm .

De manière tout aussi avantageuse, lesdites particules siliceuses présentent un $d_{3 \text{ min}}$ de 150 μm , de préférence de 200 μm . Les
25 particules siliceuses (donc après cuisson) ne contiennent typiquement pas ou peu de fines particules à mettre ultérieurement au rebut.

Dans une forme de réalisation préférentielle, lesdites particules siliceuses présentent une teneur en SiO_2 supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules
30 siliceuses, ce qui représente une pureté très élevée permettant un large panel d'applications.

Dans un mode de réalisation particulièrement préférentiel, ladite phase de particules siliceuses comprend au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 15% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la composition de la phase siliceuse. Dans ces particules siliceuses, la teneur en cristobalite est d'ailleurs avantageusement supérieure à 96%, de préférence supérieure à 97%, de manière plus préférentielle, supérieure à 98% et de manière encore plus avantageuse, supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules siliceuses

Avantageusement, dans le procédé selon la présente invention, lors de ladite étape de mélange, de 20 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 80 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition, sont amenées dans une cuve de mélange.

Préférentiellement, dans le procédé selon l'invention, lors de ladite étape de mélange, de 50 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 50 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition, sont amenées dans une cuve de mélange.

Dans une forme de réalisation avantageuse du procédé selon la présente invention, ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés suivants : Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, les oxydes Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO , SrO , les peroxydes CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 .

Dans une autre forme de réalisation préférée du procédé selon la présente invention, ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés choisi dans le groupe constitué de CaO , MgO , $x\text{CaO}.y\text{MgO}$ où x et y représente des fractions massique dont $x+y \leq 100$, et comprend de préférence au moins MgO , éventuellement à partir de l'oxyde mixte $x\text{CaO}.y\text{MgO}$ où x et y représente des fractions massique dont $x+y \leq 100$.

D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux exemples.

Exemple 1.-

Un sable de quartz de carrière est sélectionné pour sa pureté chimique ($\text{SiO}_2 > 99\%$) et sa granulométrie convenant pour son application dans un mélange pour soudure céramique ($> 1000\ \mu\text{m} < 5\%$: d_{50} entre 400 et 600 μm et $< 200\ \mu\text{m} < 5\%$).

Il est introduit en alimentation continue dans un four rotatif industriel atteignant $1500\ ^\circ\text{C}$ dans sa zone la plus chaude, où il séjourne 2 à 3 heures. Après refroidissement, il est analysé sur un plan minéralogique (diffraction RX) et granulométrique (par tamisage).

10 **Résultats (sur échantillon moyen résultant de plusieurs prélèvements)**

Minéralogie : cristobalite = 89% ; tridymite = 10% ; quartz résiduel = 1% ; Granulométrie : $> 1000\ \mu\text{m} = 1-2\%$; $d_{50} = 400-500\ \mu\text{m}$; $< 200\ \mu\text{m} = 1-3\%$

15 La transformation du quartz est donc bien totale (Q résiduel = 1%), elle conduit à un produit constitué en grande majorité de cristobalite avec une teneur mineure en tridymite (= 10%) ; sa granulométrie après transformation est pratiquement semblable à celle avant traitement thermique, sans génération significatives de fines à écarter.

20 Après addition à cette silice transformée par le procédé des autres ingrédients qui complètent le mélange pour soudure céramique (15% de silicium métal en poudre + 3% de chaux vive), un test de soudure céramique en four pilote est réalisé ; la masse céramique obtenue est caractérisée : densité apparente = 2.2g/cm^3 ; porosité ouverte = $6\text{ vol}\%$;
25 résistance mécanique en compression (écrasement d'un cylindre) = 80 MPa . Ces caractéristiques sont bien supérieures à celle d'une brique de silice conventionnelle (porosité = $18-22\text{ vol}\%$; R. compression = $30-40\text{ MPa}$).

De plus, de façon inattendue, la masse ainsi obtenue par soudure céramique présente une dilatation thermique nettement moins
30 élevée ($\Delta L/L = 0,6\%$ linéaire à 1000°C) par rapport à celle d'une brique de silice classique ($\Delta L/L = 1,2\%$ linéaire à 1000°C). En effet, l'analyse

minéralogique révèle une forte proportion de silice vitreuse (fraction amorphe = 60%) et une teneur en cristobalite diminuée (cristobalite = 15%).

Cet abaissement du coefficient de dilatation thermique confère à cette masse céramique une meilleure tenue aux chocs thermiques, utile par exemple dans une zone proche de la porte d'une chambre de four à coke.

Une étape de recuisson à température élevée (5 jours à 1200°C) a permis une recristallisation de cette fraction amorphe en cristobalite, ce qui renforce la tenue à haute température et est favorable à une longue durée de vie en service. En effet, sous l'effet de cette recuisson, les valeurs mesurées par affaissement sous charge (refractoriness-under-load) passent de $T_{0,5} = 1490$ à $T_{0,5} = 1530$ °C.

Exemple 2

L'effet d'une diminution de la teneur en cristobalite issue du procédé est illustré en réalisant le mélange suivant : 3/4 de silice transformée en cristobalite issue du procédé et 1/4 de silice transformée issue de briques rebroyées, les autres ingrédients (Si + CaO) étant tel que dans l'exemple 1.

La masse céramique obtenue par soudure céramique présente une dilatation thermique plus élevée ($\Delta L/L = 1,0$ % linéaire à 1000°C), proche de celle d'une brique de silice classique ($\Delta L/L = 1,2$ % linéaire à 1000°C). Cela est dû à la teneur en fraction amorphe qui n'atteint plus que 30% au lieu de 60% (Exemple 1), la teneur en cristobalite remontant de 15 à 45%.

Comme dans l'exemple 1, l'étape de recuisson (5 jours à 1200°C) a permis une recristallisation complète (fraction amorphe nulle et teneur en cristobalite remontée à 65%), ce qui renforce la tenue à haute température.

Exemple 3

A partir de la même préparation de silice transformée thermiquement en cristobalite, on a réalisé un mélange pour soudure céramique, dans lequel on a substitué la chaux vive CaO par de la magnésie MgO. La masse céramique ainsi obtenue par soudure céramique a été caractérisée : sa dilatation thermique est devenue extrêmement faible ($\Delta L/L =$

0,05% linéaire à 1000°C) grâce à une augmentation de sa teneur en fraction amorphe (70%), révélée par l'analyse minéralogique.

Cette dilatation thermique quasi nulle confère à la masse céramique ainsi obtenue une excellente tenue aux chocs thermiques.

- 5 Comme dans les exemples 1 et 2, une étape de recuisson de 5 jours à 1200°C a confirmé que cette fraction amorphe est capable de se recristalliser en cristobalite, si la température de service dépasse les 1100°C, ce qui est le cas au cœur d'une chambre de four à coke.

Exemple 4

- 10 Comme dans l'exemple 2, la silice transformée thermiquement par le procédé peut également être utilisée en mélange avec de la silice issue d'une opération classique de broyage-tamassage de briques réfractaires de silice (cristobalite + tridymite).

- 15 A cet effet, le mélange pour soudure céramique est cette fois constitué de 3/4 de silice transformée issue du procédé et de 1/4 de silice rebroyée, les autres ingrédients (Si et MgO) étant tel que dans l'Exemple 3.

La masse céramique obtenue par soudure céramique présente les caractéristiques mentionnées dans le tableau.

Tableau.-

Caractéristiques	Après projection	Après recuisson (1200°C/5j)
Densité apparente (g/cm ³) (mesurée selon la norme EN993-1)	2,17	2,22
Porosité ouverte (vol%) (mesurée selon la norme EN993-1)	5	6
Résistance à l'écrasement à froid (MPa) (mesurée selon la norme EN993-5)	100	150
Résistance à l'abrasion (projection de SiC selon la norme ASTM C704) – Perte de volume (cm ³)	-11	-9

Dilatation à 1000 °C $\Delta L/L$ (lin%)	+0,2	+1,2
Affaissement sous charge T _{0,5} (°C) (mesurée selon la norme ISO1893)	1450	1610
Minéralogie (phases principales)		
Cristobalite	15	55
tridymite	5	15
phase amorphe	60	nulle

Par rapport à l'exemple 2 (passage de CaO à MgO), l'abaissement de la dilatation thermique (de 1,0 à 0,2 % linéaire à 1000°C), favorable à la tenue aux chocs thermiques, est à souligner. Cela est dû à la

5 teneur élevée en phase amorphe (60%).

Grâce à la recristallisation par recuisson, on observe un renforcement des caractéristiques thermiques et mécaniques, ce qui devrait se traduire par un allongement de la durée de vie en service, par exemple en four à coke.

10 Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

« REVENDEICATIONS »

1. Composition pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par projection, comprenant
 - c) de 10 à 90 % d'une phase de particules siliceuses comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 20% en poids de tridymite, de préférence au plus 17% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la composition,
 - d) de 90 à 10 % en poids d'additifs conventionnels formant une phase liante, par rapport au poids total de la dite composition,lesdites particules siliceuses présentant une taille moyenne de particules par tamisage d_{50} compris entre 350 et 800 μm , de préférence entre 400 et 500 μm .
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle lesdites particules siliceuses présentent un $d_{3 \text{ max}}$ de 1100 μm , de préférence de 1000 μm .
3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle lesdites particules siliceuses présentent un $d_{3 \text{ min}}$ de 150 μm , de préférence de 200 μm .
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle lesdites particules siliceuses présentent une teneur en SiO_2 supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules siliceuses.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 20 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 80 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 50 à 85 % en poids de phase de particules

siliceuses et de 50 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite phase liante comprend au moins un des
5 éléments ou composés suivants : Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, les oxydes Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , BaO , SrO , les peroxydes CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 .

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés choisi
10 dans le groupe constitué de CaO , MgO , $x\text{CaO} \cdot y\text{MgO}$ où x et y représente des fractions massique dont $x+y \leq 100$.

9. Composition selon la revendication 7 ou 8, dans laquelle ladite phase liante comprend au moins MgO , éventuellement à partir de l'oxyde mixte $x\text{CaO} \cdot y\text{MgO}$ où x et y représente des fractions massique dont
15 $x+y \leq 100$.

10. Procédé de préparation d'une composition pulvérulente à base de silice pour soudure céramique, en particulier par projection comprenant les étapes de :

a) préparation d'une phase de particules siliceuses
20 comprenant au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 20 % en poids, en particulier au plus 17% en poids, de tridymite, par rapport au poids total de la phase de particules siliceuses ;

b) mélange de ladite phase de particules siliceuses avec un ou plusieurs additifs conventionnels formant une phase liante en soudure
25 céramique,

ladite étape de préparation de ladite phase de particules siliceuses comprenant une amenée de particules de sable de quartz de carrière présentant un d_{50} compris entre 350 et 800 μm , de préférence entre 400 et 500 μm , dans un four rotatif atteignant de 1400°C à 1500°C dans une
30 zone appelée la plus chaude et une cuisson pendant une période de temps prédéterminée avec obtention de ladite phase de particules siliceuses.

11. Procédé de préparation selon la revendication 10, dans lequel les dites particules de sable de quartz de carrière présentent un $d_{5\text{ max}}$ de 1100 μm , de préférence de 1000 μm .

12. Procédé de préparation selon la revendication 10 ou la
5 revendication 11, dans lequel lesdites particules de sable de quartz de carrière présentent un $d_{5\text{ min}}$ de 150 μm , de préférence de 200 μm .

13. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel lesdites particules de sable de quartz de carrière présentent avant cuisson, une teneur en SiO_2 supérieure ou égale à
10 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules de sable de quartz de carrière.

14. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel la zone appelée la plus chaude présente
15 une température supérieure ou égale à 1430°C, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 1450°C.

15. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans lequel lesdites particules siliceuses présentent un $d_{3\text{ max}}$ de 1100 μm , de préférence de 1000 μm .

20 16. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans lequel lesdites particules siliceuses présentent un $d_{3\text{ min}}$ de 150 μm , de préférence de 200 μm .

17. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, dans lequel lesdites particules siliceuses présentent
25 une teneur en SiO_2 supérieure ou égale à 97%, de préférence, supérieure ou égale à 98%, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 99% en poids, par rapport au poids total de particules siliceuses.

18. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, dans lequel ladite phase de particules siliceuses
30 comprend au moins 80 % en poids de cristobalite et au plus 15% en poids de tridymite, par rapport au poids total de la phase de particules siliceuses.

19. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, dans lequel lors de ladite étape de mélange, de 20 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 80 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition, sont amenés dans
5 une cuve de mélange.

20. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 19, dans lequel lors de ladite étape de mélange, de 50 à 85 % en poids de phase de particules siliceuses et de 50 à 15 % en poids de phase liante, par rapport au poids total de la composition, sont amenés dans
10 une cuve de mélange.

21. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 10 à 20, dans lequel ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés suivants : Al, Si, Mg, Ca, Fe, Cr, Zr, les oxydes Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, CaO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , les peroxydes CaO_2 , MgO_2 , BaO_2 , SrO_2 .

15 22. Procédé de préparation selon la revendication 21, dans lequel ladite phase liante comprend au moins un des éléments ou composés choisi dans le groupe constitué de CaO, MgO, $xCaO.yMgO$ où x et y représente des fractions massique dont $x+y \leq 100$.

20 23. Procédé de préparation selon la revendication 21 ou 22, dans lequel ladite phase liante comprend au moins MgO, éventuellement à partir de l'oxyde mixte $xCaO.yMgO$ où x et y représente des fractions massique dont $x+y \leq 100$.