

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT



(11) 158511-B

(21) Patentansøgning nr.: 4767/82

(51) Int.Cl.⁵ C 04 B 28/20
C 04 B 22/06

(22) Indleveringsdag: 27 okt 1982

(41) Alm. tilgængelig: 29 apr 1983

(44) Fremlagt: 28 maj 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 okt 1981 US 315695

(71) Ansøger: WILLIAM GEORGE *HORTON; Batt House Road; Badgers Gill; Stocksfield; Northumberland, GB

(72) Opfinder: SAMME

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) **Calciumsilikatbaserede materialer og fremgangsmåde til fremstilling af sådanne materialer**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4767-82

Et calciumsilikatbaseret materiale omfattende en matrix af calciumsilikat, der hovedsagelig består af xonotlit og/eller tobermorit, til hvilket der er sat siliciumoxid, fortrinsvis findelt siliciumoxid, såsom silikargg, til optagelse af mellemrummene i matrix'en. Calciumioner kan forefindes, til rest fra krystaldannelsesomsætningen eller tilsat som calciumoxid, calciumhydroxid eller et calciumsalt, der dissocierer i vandige opløsninger, med undtagelse af CaCl_2 eller andre anioner, der kan påvirke materialet ugunstigt. Disse undergår så en overfladereaktion med siliciumoxidpartiklerne, som tilvejebringer en cementitisk binding mellem partiklerne uden signifikant tab af siliciumoxidets termiske egenskaber. Materialet har forbedrede egenskaber med hensyn til termisk isolation, krympning ved tørring og kompressionsevne efter opvarmning til forhøjet temperatur.

DK 158511 B

Den foreliggende opfindelse angår forbedrede calciumsilikatmaterialer og en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne materialer.

Calciumsilikatmaterialer omfattende en krystallinsk matrix af calciumsilikat, der hovedsagelig består af xonotlit og/eller tobermorit, er kendte og benyttes i vid udstrækning ved anvendelser, der involverer varmebelastetemperature over ca. 600°C. De fremstilles i almindelighed ved sammenblanding af siliciumdioxid og calciumhydroxid (sædvanligvis som læsket kalk) og autoklaving før eller efter formning. US-patentskrift nr. 4.238.240 summerer et antal forudgående patentskrifter, der giver eksempler på sådanne fremgangsmåder. De således fremstillede varmeisoleringsmaterialer har begrænset levetid ved temperaturer over 1000°C, og de er i almindelighed skrøbelige efter opvarmning, og materialerne kan også være genstand for en vis overfladekrympning ved tørring, som skaber produktionsproblemer og fejl i formede genstande, såsom plader, der er formet ud fra disse materialer.

Det er ligeledes kendt at tilsætte noget træpulp eller andre cellulosefibre, mineraluld og/eller diatomejord. Det er også blevet foreslået, i britisk patentskrift nr. 1.462.242, at sætte ler eller lignende til en omsat opslæmning af hydratiserede calciumsilikater, men dette kræver en længere formningstid, og krympningen ved tørring af det formede produkt vokser proportionalt med den tilsatte lermængde.

Det er et formål med opfindelsen at tilvejebringe et calciumsilikatbaseret materiale med forbedrede varmeisoleringssegenskaber og forbedret styrke efter opvarmning, samt reduceret overfladekrympning ved tørring.

Opfindelsen tilvejebringer i overensstemmelse hermed et calciumsilikatbaseret materiale omfattende en krystallinsk matrix af calciumsilikat, der hovedsagelig består af xonotlit og/eller tobermorit, hvilket materiale er ejendommeligt ved, at frit siliciumdioxid er sat til materialet til optagelse af mellemrum i matrixen.

Det er fordelagtigt, at der også forefindes en kilde for calciumioner til rest fra den matrix-producerende omsætning eller tilsat sammen med eller umiddelbart efter eller før tilsætningen af det frie siliciumdioxid, såsom for eksempel en suspension af calciumoxid eller læsket kalk.

Det frie siliciumdioxid har fortrinsvis et overfladeareal pr. masseenhed, der er større end 5 m²/g, og er af amorf struktur med stort set sfæriske partikler.

Siliciumdioxidet tilsættes fortrinsvis i form af et findelt pulver med et overfladeareal, der for eksempel er i intervallet fra 10 til 250 m²/g, såsom silicastøv, for eksempel udvundet ved fremstillingen af siliciummetal eller ved fremstillingen af ferrosilicium.

- 5 Opfindelsen tilvejebringer også en fremgangsmåde til fremstilling af et calciumsilikatbaseret materiale, ved hvilken man omsætter siliciumdioxid og calciumoxid til frembringelse af en matrix af krystallinsk calciumsilikat, der hovedsagelig består af xonotlit og/eller tobermorit, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der efter afslutning af
10 omsætningen tilsættes frit siliciumdioxid til optagelse af mellemrum i matrixen.

- Det er fordelagtigt, at der også forefindes eller tilsættes calciumioner, for eksempel i form af en opløsning af calciumoxid eller læsket kalk, fortrinsvis i en mængde, der er tilstrækkelig til kun at rea-
15 gere med overfladelag af siliciumdioxidpartiklerne, hvorved partiklerne kan sammenbindes "cementitisk" uden væsentligt tab af siliciumdioxidets termiske egenskaber.

- Opslæmningen af calciumoxid og siliciumdioxid, der anvendes til fremstilling af den krystallinske matrix, kan desuden indeholde en lille
20 mængde mangan-, magnesium- eller andre ioner, der er i stand til at blive inkorporeret i calciumsilikatkrystalstrukturen. Sådanne tilsætninger gør det muligt at have et højere faststofindhold i opslæmningen uden den forventede viskositetsforøgelse. De øger imidlertid varmekrympningen ved 1000°C uacceptabelt, hvilket mere end opvejes ved tilsætningen af frit
25 siliciumdioxid.

- Opslæmningen af kalk og siliciumdioxid autoklaveres fortrinsvis, hvorefter siliciumdioxid (og calciumioner eller en passende kilde for sådanne ioner efter behov) tilsættes ved en temperatur, der er nødvendig for at tillade cementitomsætningen at finde sted (sædvanligvis over
30 75°C) sammen med en passende mængde og type af ikke-asbestfibre. Så formes opslæmningen. De resulterende plader tørres så, eller de kan underkastes yderligere autoklaving før tørring.

- Passende calciumsalte, der dissocieres i vandige opløsninger, kan anvendes som calciumionkilde, under forudsætning af, at anionen af saltet
35 ikke selv har ugunstige virkninger på produktet. Af denne grund er calciumchlorid ikke egnet.

Materialet og fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives nærmere i de efterfølgende eksempler.

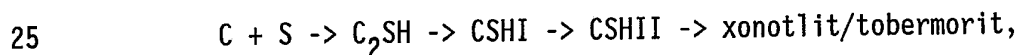
Eksempel 1Forsøg, der illustrerer opfindelsens baggrund

10 g silicastøv (en meget findelt form for siliciumdioxid med et
 5 overfladeareal på 14 m²/g) omrørtes med 1 liter destilleret vand ved
 80°C. Opslæmningen filtreredes, og den resulterende filterkage tørredes
 fuldstændigt i en laboratorieovn ved 110°C. Den tørrede kage smuldrede
 let mellem fingrene.

Ovenstående trin gentoges under anvendelse af det varme filtrat fra
 10 en velomsat opslæmning, der oprindeligt omfattede ækvimolære mængder af
 calciumoxid og siliciumdioxid i destilleret vand og med et pH på 9-9,5.
 Denne tørrede kage var signifikant mindre smuldrende.

Disse iagttagelser kan forklares ved, at der dannes jennit eller
 andre velkendte calciumsilikattyper under disse betingelser. På grund af
 15 den begrænsede mængde af calciumioner, der er til stede i det sidste
 filtrat, er omsætningen muligvis kun overfladisk men tilstrækkelig til
 at give passende cementitisk binding mellem siliciumdioxidpartiklerne og
 muligvis også til det tilstedeværende calciumsilikat, hvis, som foreslå-
 et ifølge opfindelsen, denne omsætning gennemførtes efter dannelse af en
 20 krystallinsk matrix af calciumsilikat.

Omsætningen mellem kalk og siliciumdioxid til frembringelse af cal-
 ciumsilikat forløber i flere trin og er velkendt. Der er almindelig
 enighed om, at denne omsætning kan vises som:



hvor $C = CaO$, $S = SiO_2$ og $H = H_2O$.

Omsætningen er tids- og temperaturafhængig. En beskrivelse af denne
 flertrinsproces er givet i canadisk patentskrift nr. 601.124 i spalte 3,
 30 linie 41, til spalte 4, linie 11.

I en udførelsesform for opfindelsen tilsættes frit siliciumdioxid,
 for at fremstille højtemperaturresistent calciumsilikat med god termisk
 krympning og høj kompressionsstyrke efter opvarmning, på et trin, hvor
 der i det væsentlige kun er xonotlit til stede, dvs. at der er ikke
 35 nogen fri kalk eller frit siliciumdioxid tilbage fra reaktionskomponen-
 terne, men der er tilstrækkeligt calcium til stede til at deltage i en
 overfladeomsætning med det tilsatte siliciumdioxid på den beskrevne må-
 de. I en anden udførelsesform indbefatter omsætningsproduktet også noget

tobermorit.

I en udviklet udførelsesform tilsættes det fri siliciumdioxid sammen med en calciumionkilde, som ikke-begrænsende eksempel læsket kalk, for at fremme en overfladisk omsætning af den art, der sammenbinder siliciumdioxidpartiklerne, som forklaret i forbindelse med eksempel 1 ovenfor.

Det frie siliciumdioxid tilsættes fortrinsvis på det trin af den calciumsilikat-frembringende omsætning, hvor der kun er få uomsatte calciumioner tilbage. Dette er sandsynligvis på CSHI-stadiet eller senere.

10 Ved tilsætning af frit siliciumdioxid opnås der en signifikant forbedring af den termiske krympning af det tørrede, formede materiale, der fremstilles ud fra en velomsat opslæmning ved tørring. Den termiske krympning ved 1000°C på 24 timer er således ca. 0,6% til 0,9%, ca. 1,2% ved 1040°C og ca. 3,0% ved 1065°C, når frit siliciumdioxid sættes til

15 calciumsilikatmatrixen. Tilsætning af calciumioner til frembringelse af en overfladisk omsætning påvirker ikke signifikant den fordel, der opnås i denne henseende ved tilsætning af det frie siliciumdioxid.

Yderligere eksempler på virkningerne af tilsætning af frit siliciumdioxid i overensstemmelse med opfindelsen vil fremgå af de efterfølgende eksempler.

20

Eksempel 2

Uden frit siliciumdioxid

Omsætningsproduktet fremstilledes ved omsætning af omtrent ækvimolare mængder af kalk og siliciumdioxid i 45 minutter ved 150°C og derefter i 3 timer over 170°C. 5 vægt-% beregnet på omsætningsproduktets tørstofindhold af træpulp og mineraluld i lige store mængder sættes til den ved omsætningen frembragte opslæmning. Der sættes ikke manganacetat til reaktionskomponenterne. Omsætningsproduktet formedes og calcineredes så

30 i 24 timer ved 1000°C. Termisk krympning uden nogen tilsætning af frit siliciumdioxid var henholdsvis 1,16%, 2,98% og 2,87% for tre separat om-satte og fremstillede prøver.

Eksempel 3

Med frit siliciumdioxid

Omsætningsproduktet fremstilledes på samme måde som i eksempel 2, men manganacetat sættes til reaktionskomponenterne. Manganacetattilsætningen foretoges til et niveau på 1,5%. Der tilsattes 5% træpulp i ste-

det for 2,5% af henholdsvis træpulp og mineraluld, og 10 vægt-% frit siliciumdioxid sættes til halvdelen af omsætningsproduktet, og den resulterende væske formedes. Den resterende halvdel af væsken formedes uden tilsætning af siliciumdioxid. Pladerne tørredes og calcineredes ved 1000°C. Variationen i fibertilsætningen menes ikke at have påvirket resultatet. De opnåede sammenligningsresultater er anført i tabel 1 nedenfor, der viser krympningen i %.

Tabel 1

10

Omsætning nr.	Uden 10% frit siliciumdioxid (eksempel 2)	Med 10% frit siliciumdioxid (eksempel 3)
---------------	--	---

	1	5,54	0,86
15	2	4,08	0,80
	3	5,98	0,87
	4	5,99	-
	5	-	0,81
	6	-	0,73
20	7	-	0,63
	8	-	0,73

Som det vil fremgå, bevirker tilsætningen af frit siliciumdioxid ikke kun en materiel reduktion af materialets krympning (fra ca. 2% til under 1%), men den forebygger også den overdrevne termiske krympning, der fremkaldes ved tilsætning af "dope"-ioner, såsom mangan.

Eksempel 4

30 Siliciumdioxid tilsat sammen med calciumioner

3,4 liter vel omsat calciumoxid og siliciumdioxid fremstillet ved omsætning af ækvimolære mængder i vandig suspension og erkendt som værende velomsat ved røntgendiffraction deltes i to portioner. Til den første portion (1,7 liter) sættes 100 ml af en vandig opslæmning af læsket kalk med 5 g veldispergeret træpulp og 10 g silicastøv. Den resulterende vandige blanding opvarmedes til 90°C og filtreredes i en stor Buchner-tragt. Den resulterende skivelignende kage tørredes ved 110°C til konstant vægt.

Denne procedure gentoges med den anden halvdel af væsken, men uden tilsætning af de 10 g silicastøv. Diametrene af de våde og de tørrede kager målttes, og den overfladiske tørringskrumpning målttes.

Resultaterne viste, at overfladekrumpningen uden siliciumdioxidtilsætning i gennemsnit var 10%, mens krumpningen med siliciumdioxidet i gennemsnit var ca. 4%.

Note: Overfladekrumpningen for en given reaktionsvæske afhænger af mange faktorer og kan variere i praksis, sædvanligvis i intervallet 3-12%. I alle tilfælde reducerer tilsætning af frit siliciumdioxid overfladekrumpningen. Tilsætningen af calciumioner via læsket kalk påvirker ikke signifikant denne egenskab, som opnås ved siliciumdioxidtilsætningen, men forbedrer materialets styrke.

Tegningen er en afbildning af varmetransmissionen (λ) som funktion af materialedensiteten i kg/m^3 for et calciumsilikatmateriale uden siliciumdioxidtilsætning (fuldt optrukne linier) og med siliciumdioxidtilsætning (kortstregslinier) ved forskellige temperaturer.

Kurverne A og B hidrører fra målinger foretaget ved en middeltemperatur på 550°C . Kurverne C og D hidrører fra målinger foretaget ved en middeltemperatur på 500°C . Kurverne E og F hidrører fra målinger foretaget ved en middeltemperatur på 450°C . Kurverne G og H hidrører fra målinger foretaget ved en middeltemperatur på 400°C .

Kortstregslinie-kurverne viser, at den termiske konduktivitet af materialet ifølge opfindelsen ved en given temperatur er signifikant lavere end for calciumsilikat fremstillet uden frit siliciumdioxid. Tilsætningen af frit siliciumdioxid med meget større overfladeareal vil forstærke denne forskel meget. Målingerne på materialet, der indeholder frit siliciumdioxid, er kun gennemført op til densiteter på ca. 150 kg/m^3 , men kurverne kan med rimelighed ekstrapoleres til at have samme generelle form og hældning som kurverne for materialer uden frit siliciumdioxid, der er blevet målt op til densiteter på ca. 200 kg/m^3 .

Materialet ifølge opfindelsen har, i modsætning til de fleste calciumsilikatmaterialer, der er tilbøjelige til at blive bløde efter calcinering, den yderligere fordel, at når frit siliciumdioxid tilsættes med eller uden calciumionassocieret cementitisk binding af siliciumdioxidet, forbliver calciumsilikatets kompressionsstyrke uændret som illustreret af de efterfølgende data.

Tabel 2

Kompressionsstyrke (Kilo Newton pr. kvadratmeter)

- Før behandling ved 1000°C i 24 timer = 1350 KN/m²
5 Efter opvarmning til 1000°C i 25 timer = 1625 KN/m²

PATENTKRAV

1. Calciumsilikatbaseret materiale omfattende en krystallinsk matrix af calciumsilikat, der hovedsagelig består af xonotlit og/eller
10 tobermorit, KENDETEGNET ved, AT frit siliciumdioxid er sat til materialet til optagelse af mellemrum i matrixen.

2. Materiale ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT der forefindes eller til matrixen er sat en calciumionkilde.

3. Materiale ifølge krav 2, KENDETEGNET ved, AT calciumionkilden
15 er en hvilken som helst af følgende: calciumoxid, calciumhydroxid eller et calciumsalt, der dissocieres i vandig opløsning, og hvis anion ikke har nogen ufordelagtig virkning på materialets egenskaber.

4. Materiale ifølge krav 1, 2 eller 3, KENDETEGNET ved, AT det frie siliciumdioxid har et overfladeareal pr. masseenhed, der er større
20 end 5 m²/g, og er af amorf struktur med stort set sfæriske partikler.

5. Materiale ifølge krav 4, KENDETEGNET ved, AT overfladearealet af det frie siliciumdioxid er i intervallet fra 10 til 250 m²/g.

6. Materiale ifølge krav 4 eller 5, KENDETEGNET ved, AT det frie siliciumdioxid er silicastøv udvundet ved fremstilling af siliciummetal
25 eller ved fremstilling af ferrosilicium.

7. Fremgangsmåde til fremstilling af et calciumsilikatbaseret materiale, ved hvilken man omsætter siliciumdioxid og calciumoxid til frembringelse af en matrix af krystallinsk calciumsilikat, der hovedsagelig består af xonotlit og/eller tobermorit, KENDETEGNET ved, AT der
30 efter afslutning af omsætningen tilsættes frit siliciumdioxid til optagelse af mellemrum i matrixen.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, KENDETEGNET ved, AT calciumioner forefindes i opløsning fra den matrixdannende omsætning.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 7, KENDETEGNET ved, AT en calciumionkilde sættes til materialet.
35

10. Fremgangsmåde ifølge krav 8 eller 9, KENDETEGNET ved, AT calciumionerne tilsættes eller forefindes i en mængde, der muliggør en omsætning med det tilsatte siliciumdioxids partikler, hvorved siliciumdi-

oxidpartiklerne sammenbindes uden signifikant tab af de termiske egenskaber af siliciumdioxidet eller matrixen, hvori det er indeholdt.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 7, KENDETEGNET ved, AT det frie siliciumdioxid er findelt og med et overfladeareal på 10-250 m²/g.

5 12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, KENDETEGNET ved, AT det frie siliciumdioxid er silicastøv, der er udvundet ved fremstilling af siliciummetal eller ved fremstilling af ferrosilicium.

13. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 9-12, KENDETEGNET ved, AT kilden for tilsatte calciumioner er en hvilken som
10 helst af følgende: calciumoxid, calciumhydroxid eller et calciumsalt, der dissocieres i vandig opløsning, og hvis anion ikke har nogen ufor-
delagtig virkning på materialets egenskaber.

15

20

