



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 192

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 03 C 10/04

C 04 B 35/68

(22) Přihlášeno 08 12 87

(21) PV 8946-87.F

(40) Zveřejněno 12 01 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

VESELOVSKÝ PETR ing., ZINK STANISLAV ing., OLOMOUC  
BERAN JAROSLAV ing., DUBÍ u Teplic  
NOVOTNÝ FRANTIŠEK ing. CSc., TEPLICE

(54) **Vsázka pro výrobu žáruvzdorných vláken**

(57) Žáruvzdorná vlákna s odolností proti teplotám 900 až 1 500 °C na bázi oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  a hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obsahují oxid fosforečný  $\text{P}_2\text{O}_5$  v množství 0,01 až 2 % hmot. Účinky oxidu fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$  lze výhodně podpořit přítomností oxidu boritého  $\text{B}_2\text{O}_3$ , při jejich celkovém obsahu nejvýše do 2 % hmot. Vsázka může obsahovat rovněž oxid zirkoničitý  $\text{ZrO}_2$  v množství 0,1 až 9 % hmot. a rovněž oxid vápenatý  $\text{CaO}$  v množství 0,1 až 1 % hmot. Výhodou složení vsázky je získání taveniny s nízkým poměrem povrchového napětí k viskozitě, což usnadňuje mechanické rozvláknění a přispívá ke zvýšení výtěžnosti a lepší kvalitě vláken.

Vynález se týká vsázky pro výrobu žáruvzdorných vláken, odolných proti teplotám 900 až 1 500 °C, tavením vsázky a mechanickým rozvlákněním taveniny na bázi oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  a hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Složení vsázky pro výrobu žáruvzdorných vláken s teplotou použití nad 900 °C a do 1 500 °C je popsáno v řadě vynálezů, modifikujících složení vsázky základního systému oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  a hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  k různým účelům, jako je zlepšení tavení, změny elektrické vodivosti taveniny, zlepšení tepelé odolnosti vláken atp.

V patentu USA č. 3 449 137 je modifikováno základní složení 1 až 8 % hmot. oxidu chromitého  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Sklovina pro výrobu žáruvzdorných vláken podle uvedeného složení je však korozivní vůči molybdenovým součástkám při elektrickém tavení.

Přídavek oxidu hořečnatého  $\text{MgO}$  je uveden ve francouzských patentech, a to 4 až 25 % hmot. v patentu č. 1 357 393 a 7,5 až 22 % hmot. v patentu č. 1 538 727. Nevýhodou řešení je, že oxid hořečnatý  $\text{MgO}$  zhoršuje výtěžnost rozvláknování.

V patentu Francie č. 2 118 026 je uveden přídavek oxidu vápenatého  $\text{CaO}$ , hořečnatého  $\text{MgO}$ , bornatého  $\text{BaO}$ , berilnatého  $\text{BeO}$ , litného  $\text{Li}_2\text{O}$  a zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$  do 30 % hmot., a v dalším francouzském patentu č. 1 412 790 přídavek oxidu vápenatého  $\text{CaO}$ , hořečnatého  $\text{MgO}$  a železitého  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do 16 % hmot. V obou uvedených případech je však získané keramické vlákno náchylné k narušení vlhkostí.

Je však známo i složení vsázky bez přídavku modifikačních přísad. Např. ve francouzském patentu č. 1 086 670 je popsáno složení s obsahem 43 až 47 % hmot. oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$ , 61 až 55 % hmot. hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , přičemž obsah oxidu železitého  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , titaničitého  $\text{TiO}_2$  a oxidů alkalických a oxidů alkalických zemin je do 0,5 % hmot. V Československém autorském osvědčení č. 182 471 je uvedeno základní složení s obsahem nejméně 98 % hmot. oxidu křemičitého a hlinitého, přičemž zbytek tvoří nečistoty v surovinách. V obou uvedených případech jsou vlákna vyrobena ze dvou poměrně levných a snadno dosažitelných surovin, avšak stupeň výtěžnosti je poměrně nízký.

Uvedené nevýhody se odstraní nebo podstatně omezí vsázkou pro výrobu žáruvzdorných keramických vláken na bázi oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  a hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že vsázka dále obsahuje oxid fosforečný  $\text{P}_2\text{O}_5$  v rozmezí 0,01 až 2 % hmot.

Je výhodné, když vsázka dále obsahuje oxid boritý  $\text{B}_2\text{O}_3$ , přičemž celkový obsah oxidu fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$  a boritého  $\text{B}_2\text{O}_3$  je nejvýše 2 % hmot.

Pokud základní vsázka obsahuje oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$  a hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , je výhodné, aby jejich celkový obsah byl nejméně 97 % hmot.

Je však možné, aby základní vsázka obsahovala ještě oxid zirkoničitý  $\text{ZrO}_2$  v rozmezí 0,1 až 9 % hmot. Potom celkový obsah oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$ , hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$  ve vsázce je nejméně 97 % hmot.

S výhodou obsahu oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  ve vsázce je v rozmezí 25 až 60 % hmot. a obsah oxidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v rozmezí 37 až 65 % hmot.

Je výhodné, když vsázka dále obsahuje oxid vápenatý  $\text{CaO}$  v rozmezí 0,1 až 1 % hmot.

Oxid fosforečný  $\text{P}_2\text{O}_5$  je ve vsázce vázán na oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zirkoničitý  $\text{ZrO}_2$ , vápenatý  $\text{CaO}$  či sodný  $\text{Na}_2\text{O}$ . Oxidu fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$  je možno použít jako donoru kyslíku, neboť s oxidem hlinitým  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tvoří dvojici tetraedrů  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ , která se může zabudovat do prostorové sítě namísto dvou tetraedrů  $\text{SiO}_4$ , čímž se zvýší vhodnost taveniny pro rozvláknování.

Výhodou složení vsázky podle vynálezu je získání taveniny s nízkým poměrem povrchového napětí k viskozitě, umožňující dobré mechanické rozvláknování. Dlouhodobými zkušenostmi bylo ověřeno, že použitím složení vsázky podle příkladného provedení vynálezu se zvýší celková výtěžnost vlákna, vyjádřená jako podíl hmotnosti vyrobeného vlákna a utavených surovin, a dojde ke snížení tloušťky vlákna.

V soustavě oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$  a oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je viskozita dána stupněm zesíťování.

Prostorová síť je tvořena tetraedry, v jejichž středu je křemík Si a v rozích jsou atomy kyslíku  $\text{O}_2$ , které mohou být sdílené sousedními tetraedry. Hliník Al se do této prostorové sítě zabudovává tak, že vytvoří také tetraedr se čtyřmi kyslíky a tento tetraedr se zapoří do síťové vazby. Protože však oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nemá dostatek kyslíku k tomu, aby veškerý hliník Al mohl vytvořit tetraedry  $\text{AlO}_4$ , je i množství oxidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , které může být zabudováno do prostorové sítě, omezeno. Při zvyšování obsahu oxidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se prostorová síť postupně rozvolňuje, až při cca 64 % hmot. oxidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by přešla na řetězové spojení a dále se rozpadla na izolované skupiny.

Přídavkem oxidu zirkoničitýho  $\text{ZrO}_2$ , který se rovněž zabudovává do prostorové sítě a zvyšuje tak viskozitu taveniny především za nepřítomnosti alkálií, se dosáhne zlepšení způsobilosti taveniny k rozvláknování.

Zesíťení lze dále zvýšit přídavkem oxidu boritého  $\text{B}_2\text{O}_3$ , který vytvoří trojúhelníky  $\text{BO}_3$ , zapojující se svými vrcholy tetraedrů prostorové sítě. Hlavním důvodem přidávání oxidu boritého  $\text{B}_2\text{O}_3$  je však snížení povrchového napětí taveniny, případně snížení její krystalizační rychlosti.

Rovněž oxid vápenatý  $\text{CaO}$  je též schopen dodat potřebný kyslík na vytvoření tetraedrů  $\text{AlO}_4$  zabudovaných do prostorové sítě.

Přídavek oxidu vápenatého nepřesahuje hranici 1 % hmot. neboť by mohlo docházet k narušování výsledného produktu vlhkostí. Přídavek oxidu fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$  je omezen požadavkem, aby nedocházelo k velkému úniku tohoto oxidu z taveniny za vysokých teplot.

Příklad provedení vynálezu

| Příklad | Složky vsázky v % hmot. |                         |                |                        |                        |              |                       |           |
|---------|-------------------------|-------------------------|----------------|------------------------|------------------------|--------------|-----------------------|-----------|
|         | $\text{SiO}_2$          | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{ZrO}_2$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{B}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | nečistoty |
| 1       | 34,0                    | 56,0                    | 7,0            | 0,6                    | 1,0                    | 0,6          | 0,3                   | 0,5       |
| 2       | 46,2                    | 51,0                    | -              | 0,5                    | 0,8                    | 0,6          | 0,4                   | 0,5       |
| 3       | 50,85                   | 47,34                   | -              | 0,25                   | 0,18                   | 0,29         | 0,44                  | 0,65      |
| 4       | 52                      | 46                      | -              | 0,1                    | 0,2                    | 0,1          | 0,3                   | 1,3       |
| 5       | 52,5                    | 45,5                    | -              | 0,7                    | -                      | 0,1          | 0,6                   | 0,6       |
| 6       | 34                      | 57                      | 7              | 0,6                    | -                      | 0,6          | 0,3                   | 0,5       |
| 7       | 52                      | 46                      | -              | 0,7                    | -                      | -            | -                     | 1,3       |

Nečistoty, tvořící zbytek do 100 % hmot. jsou do vsázky vnášeny jednotlivými surovinami. Oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$  se vnáší do vsázky jako vysoce čistý sklářský písek, oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve formě práškového oxidu hlinitého technicky čistého, oxid zirkoničitý  $\text{ZrO}_2$  se vnáší do vsázky např. ve formě jemně mletého zirkonu, oxid boritý  $\text{B}_2\text{O}_3$  boraxem nebo kyselinou boritou a oxid fosforečný  $\text{P}_2\text{O}_5$  fosforečnanem vápenatým přírodním či umělým nebo fosforečnanem sodným. Oxid sodný  $\text{Na}_2\text{O}$  v příkladech provedení je vnášen do vsázky použitými surovinami, a jeho přítomnost není funkční.

Příkladná provedení neomezují rozsah vynálezu a je samozřejmé, že jsou možné různé obměny v rámci myšlenky vynálezu vyjádřené v předmětu vynálezu.

## P Ř E D M Ě T      V Y N Á L E Z U

1. Vsázka pro výrobu žáruvzdorných vláken, odolných proti teplotám 900 až 1 500 °C, tavením vsázky a mechanickým rozvlákněním taveniny, na bázi oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  a hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vyznačená tím, že obsahuje 0,01 až 2 % hmot. oxidu fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
2. Vsázka podle bodu 1 vyznačená tím, že dále obsahuje oxid boritý  $\text{B}_2\text{O}_3$ , přičemž celkový obsah oxidu fosforečného  $\text{P}_2\text{O}_5$  a boritého  $\text{B}_2\text{O}_3$  je nejvýše do 2 % hmot.
3. Vsázka podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že celkový obsah oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  a hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je nejméně 97 % hmot.
4. Vsázka podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že dále obsahuje 0,1 až 9 % hmot. oxidu zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$ , přičemž celkový obsah oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$ , hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$  je nejméně 97 % hmot.
5. Vsázka podle bodu 1 až 4 vyznačená tím, že obsah oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  je 25 až 60 % hmot. a obsah oxidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je 37 až 65 % hmot.
6. Vsázka podle bodu 1 až 5 vyznačená tím, že dále obsahuje 0,1 až 1 % hmot. oxidu vápenatého  $\text{CaO}$ .