

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 156049 B

(21) Patentansøgning nr.: 1174/81

(51) Int.Cl.⁴ C 03 C 13/06

(22) Indleveringsdag: 16 mar 1981

(41) Alm. tilgængelig: 18 sep 1981

(44) Fremlagt: 19 jun 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 mar 1980 JP 33840/80

(71) Ansøger: *NITTO BOSEKI CO. LTD.; 1 Aza Higashi; Gonome; Fukushima-shi, JP

(72) Opfinder: Osamu *Yamamoto; JP, Keishin *Takehara; JP, Yutaka *Yasiro; JP

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Alkali- og varmebestandige uorganiske fibre

(56) Fremdragne publikationer

EP off. g. skrift nr. 36275
GB pat. nr. 2011379
SU 649670

(57) Sammendrag:

1174-81

Uorganiske fibre, der som væsentlige bestand-
dele indeholder

	vægt-%
SiO ₂	40-50
CaO	0-10
MgO	15-25
Fe ₂ O ₃ + FeO	0-10
Al ₂ O ₃	5-15
MnO	2-15

med den forudsætning, at den samlede mængde CaO, Fe₂O₃, FeO og MnO er højst 20 vægt-%, har en udmærket alkali- og varmebestandighed og er nyttige som erstatning af asbest i asbestcementplader.

DK 156049 B

0

Den foreliggende opfindelse angår alkali- og varmebestandige uorganiske fibre, nærmere bestemt alkali- og varmebestandige uorganiske fibre, hvor fiberdannelsesstemperaturen er omtrent den samme som for sædvanlige stenuldsfibre.

Indtil nu har visse glasfibre været kendt som alkalibestandige uorganiske fibre. Disse glasfibre udviser imidlertid en høj viskositet i smeltet tilstand, f.eks. 100 poise ved 1400°C . På grund af denne høje viskositet er det ikke muligt at fremstille korte fibre ved en multirotor-spindeproces, der kun arbejder under betingelser med lav smelteviskositet, som det er tilfældet med stenuldsfibre, der har en viskositet på flere poise ved 1400°C . Der er herudover andre ulemper ved fremstillingen af alkalibestandige glasfibre. Det er nødvendigt at tilsætte zirconiumoxid, der er kostbart og endvidere giver anledning til forøgede omkostninger ved smeltningen.

Der er for nylig blevet beskrevet alkalibestandige stenuldsfibre, med hvilke der undgås anvendelse af det kostbare zirconiumoxid, der anvendes i konventionelle alkalibestandige glasfibre, jfr. offentliggjort japansk patentansøgning nr. 101.922/1979 og GB-A nr. 2.011.379. Fibrene indeholder som hovedbestanddele 42-50 vægtprocent, SiO_2 , 8-13 vægtprocent Al_2O_3 , 6-11 vægtprocent jernoxider (beregnet som FeO), 4-11 vægtprocent CaO , og 17-22 vægtprocent MgO . De beskrevne fibre har imidlertid en særdeles høj fiberdannelsesstemperatur i sammenligning med sædvanlige stenuldsfibre. Dette bevirker en betydelig forøgelse af energiomkostningerne ved fremstilling af fibre med optimal diameter ved hjælp af multirotorer.

I russisk opfindercertifikat nr. 649.670 beskrives alkalibestandige stenuldsfibre baseret på SiO_2 , MgO , Al_2O_3 og MnO , hvis fiberdannelsesstemperatur er relativt lav, dvs. $1340-1400^{\circ}\text{C}$. De har imidlertid en ringere varmebestandighed end fibrene ifølge opfindelsen, nemlig kun op til 800°C .

0

Det er et formål med opfindelsen at tilvejebringe alkali- og varmebestandige (over 840°C) uorganiske fibre fremstillet under anvendelse af sådanne naturlige stenarter, slagger og lignende, der står til rådighed i tilstrækkelig mængde set ud fra et ressourcemæssigt synspunkt.

5

Der tilvejebringes alkali- og varmebestandige uorganiske fibre, der kan fremstilles økonomisk ved multirotor-spindeprocessen.

10

Ifølge opfindelsen tilvejebringes der alkali- og varmebestandige uorganiske fibre, der som væsentlige bestanddele indeholder SiO_2 , MgO , Al_2O_3 og MnO , og er ejendommelige ved, at de har følgende sammensætning i vægtprocent:

15

SiO_2	40-50
CaO	0-10
MgO	15-25
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	0-10
Al_2O_3	5-15
MnO	2-15

20

med den forudsætning, at den samlede mængde CaO , Fe_2O_3 , FeO og MnO er højst 20 vægt-%.

25

På den vedføjede tegning viser fig. 1 et elektronmikroskopisk fotografi af stenuldsfiberprøven ifølge sammenligningseksempel 1 i tabel I, der er blevet underkastet en alkalibestandighedsprøve.

30

Fig. 2 viser et elektronmikroskopisk fotografi af en prøve af den alkali- og varmebestandige stenuldsfiber ifølge opfindelsen (eksemplet i tabel I), der er blevet underkastet en alkalibestandighedsprøve.

35

Når man blot ønsker at opnå gode fibre ud fra et udgangsmateriale med relativt lav viskositet uden at interessere sig for alkali- og varmebestandigheden, bør det smeltelige materiales SiO_2 -indhold ligge i området 35-50 vægt-%. Hvis SiO_2 -indholdet ligger under 35 vægt-%, er det vanskeligt at opnå gode korte fibre med en diameter på 2-10 μ , og hvis

0

SiO₂-indholdet ligger over 50 vægt-%, bliver fiberdannelsen ved multirotor-spindeprocessen vanskelig på grund af en forøget smelteviskositet. Imidlertid er det med henblik på alkali- og varmebestandigheden, der tilsigtes ifølge opfindelsen, ønskeligt at forøge SiO₂-indholdet, og hvis SiO₂-indholdet er mindre end 40 vægt-%, er det vanskeligt at opnå fibre med tilfredsstillende alkali- og varmebestandighed, hvilket hænger sammen med indholdet af andre alkaliske oxider. Alt i alt er det nødvendigt, at SiO₂-indholdet ligger i området 40-50 vægt-%, især 45-50 vægt-%.

Med henblik på at forbedre styrken og varmebestandigheden af fibrene bør det smeltelige materiales CaO-indhold begrænses til under 10 vægt-%. Hvis CaO-indholdet ligger over 10 vægt-%, forringes varmebestandigheden samt de fysiske egenskaber. Det mest foretrukne CaO-indhold ligger i området 0-6 vægt-%.

For at kompensere for den ovennævnte CaO-mangel og indstille viskositeten af det smeltelige materiale til en værdi, der er passende ved multirotor-spindeprocessen, bør MgO være til stede i en mængde på 15-25 vægt-%. Hvis MgO-indholdet ligger over 25 vægt-%, bliver ikke blot smelteviskositeten for lav for opretholdelse af en optimal fiberdannelse, men der sikres heller ikke den nødvendige mængde sure oxider, hvilket medfører en formindsket alkalibestandighed af fibrene. Hvis MgO-indholdet på den anden side ligger under 15 vægt-%, bliver smelteviskositeten for høj til at være egnet til fiberdannelse. Det mest foretrukne MgO-indhold bør ligge i området 18-23 vægt-%.

Fe₂O₃ og FeO er nyttige til forbedring af varmebestandigheden og fleksibiliteten af fibre med en diameter på 2-10 µ. Hvis indholdet af disse imidlertid overskrider 10 vægt-%, formindskes fibrenes alkalibestandighed imidlertid. Det mest foretrukne indhold af Fe₂O₃ + FeO bør ligge i området 0-8 vægt-%.

Aluminiumoxid, Al₂O₃, samt siliciumdioxid, SiO₂, er effektive til forbedring af fiberstyrken. Ved forøgelse af Al₂O₃-indholdet bliver smelteviskositeten imidlertid højere, og devitrifikationstemperaturen stiger, hvilket med-

0

fører en forøgelse af energiomkostningerne ved smeltningen. Hvis Al_2O_3 -indholdet overskrider 15 vægt-%, formindskes fibrenes alkalibestandighed, og hvis det er under 5 vægt-%, kan der ikke opnås gode fibre. Al_2O_3 -indholdet bør derfor
5 begrænses til området 5-15 vægt-%, og det mest foretrukne indhold ligger i området 5-10 vægt-%.

Manganoxid, MnO , har fordelagtige virkninger på dannelsen af en ensartet smelte og giver også fibrene god alkalibestandighed. Ved stenuldsfibre til forskel fra glas-
10 fibre bevirker tilsætning af 2-15 vægt-% MnO en tilstrækkelig formindskelse af smelteviskositeten, og der optræder en stabiliserende og klarende virkning for smelten. For eksempel vil en tilsætning af 5 vægt-% MnO sænke den optimale fiberdannelsestemperatur med ca. 80°C . Imidlertid
15 er en tilsætning af MnO på over 15 vægt-% ikke blot unødvendig, men også uønsket med henblik på at sikre den nødvendige mængde SiO_2 for optimal fiberdannelse. Hvis MnO -indholdet er under 2 vægt-%, optræder virkningen af MnO som flusmiddel ikke længere. Det mest foretrukne MnO -indhold
20 ligger i området 5-10 vægt-%.

Ud over de ovenfor specificerede mængder af hver bestanddel skal den samlede mængde MnO , CaO , Fe_2O_3 og FeO ligge inden for 20 vægt-%, fordi den samlede mængde på 20 vægt-% gør viskositeten af det smeltelige materiale optimal
25 til fiberdannelse ved multirotor-spindeprocessen. En overflødig tilsætning af disse bestanddele udgør en negativ faktor for opretholdelsen af den nødvendige mængde SiO_2 , der er effektiv for alkalibestandigheden.

Titandioxid, TiO_2 , findes i naturlige stenarter
30 eller slagger, der skal anvendes til det smeltelige materiale, som en urenhed i en mængde på ca. 2 vægt-%.

Det væsentlige naturlige stenmateriale, der anvendes som råmateriale ved fremstilling af uorganiske fibre med den omhandlede sammensætning findes i olivin og metamorfe
35 stenarter deraf, der hver især indeholder 35 vægt-% eller mere af SiO_2 og MgO . Olivin har den fordel, at det forekommer naturligt overalt i Japan, og står til rådighed som råmateriale til lav pris.

0

En typisk metamorf stenart af olivin er serpentin, der kan anvendes som hel eller delvis erstatning af olivin. I sammenligning med olivin er MgO-indholdet imidlertid generelt ca. 5% mindre og Fe_2O_3 -indholdet ca. 3% større. Det er derfor fordelagtigt at anvende olivin ud fra et økonomisk synspunkt og andre synspunkter. For at opnå et udgangsmateriale med den omhandlede sammensætning er det nødvendigt at indstille sammensætningen af det ovennævnte væsentlige naturlige stenmateriale ved at tilsætte de beregnede mængder basalt, diabas, vermiculit, pyrophyllit og jernmalm-slagge for SiO_2 , CaO og Al_2O_3 , kvartsit og kiselsten for SiO_2 og mangansilicatmalm, mangancarbonatmalm, manganoxidmalm og siliciummanganslagge for MnO. Udvalgelsen og kombinationen af disse naturlige malme eller slagger er ikke genstand for nogen særlig begrænsning, medmindre slutsammensætningen afviger fra den omhandlede.

Ved fremstillingen af de alkali- og varmebestandige uorganiske fibre ifølge opfindelsen under anvendelse af de nævnte naturlige stenarter og slagger kan der anvendes konventionelt velkendt udstyr og metoder. Det blandede råmateriale smeltes for eksempel i kupolovn ved opvarmning ved $1410\text{--}1460^\circ\text{C}$, den fremkomne smelte får lov at strømme ned på overfladen af spinderotorer til omdannelse af det smeltede materiale til fibre, og de på denne måde dannede fibre opsamles ved hjælp af en luftstrøm, der udblæses omkring spinderotorerne.

Eksempel

Det blandede råmateriale ifølge opfindelsen, der er anført til højre i tabel I, smeltes i en konventionel kupolovn ved opvarmning til 1430°C . Den fremkomne smelte får lov at strømme ned på overfladen af spinderotorer til omdannelse af det smeltede materiale til fibre, og de på denne måde dannede fibre opsamles ved hjælp af en luftstrøm, der udblæses omkring spinderotoren.

I sammenligningseksemplerne 1 og 2 omdannes de blandede råmaterialer, der er anført i tabel I, også til fibre på samme måde som beskrevet ovenfor, idet råmaterialerne dog smeltes ved henholdsvis 1460 og 1540°C, der er de optimale fiberdannelsestemperaturer som vist i tabel II.

Tabel I

Sammenlignings- eksempel 1	Sammenlignings- eksempel 2	Eksempel
Slagge 91%	Basalt 55%	Basalt 45%
	Olivin 40	Olivin 40
Kvartsit 9		
	Kvartsit 5	Kvartsit 10
		Mangan- oxidmalm 5

Sammensætningen af egenskaberne af de uorganiske fibre, der fås ifølge opfindelsen, er vist i tabel II, hvor der også er anført sammensætninger og egenskaber af andre stenuldsfibre, der ikke omfattes af den foreliggende opfindelse (sammenligningseksempel 1-3).

Tabel II

	Sammenlignings- eksempel 1	Sammenlignings- eksempel 2	Sammenlignings- eksempel 3	Eksempel
SiO ₂	39.4%	45.0%	47.3%	45.8%
CaO	37.4	16.0	5.4	5.6
MgO	5.3	14.9	23.6	22.3
Fe ₂ O ₃ + FeO	0.5	5.4	8.4	8.1
Al ₂ O ₃	13.4	16.7	12.5	9.6
MnO	-	-	-	4.1
TiO ₂	1.7	0.5	1.1	1.5
Andet	2.3	1.5	2.6	3.0
Smelteviskositet				
1500°C	4.8 poise	9.0 poise	5.3 poise	3.2 poise
1450°C	6.5	11.0	6.9	4.5
1400°C	8.8	15.3	11.0	6.4
1350°C	14.0	23.0	30.0	11.0
Optimal fiber- dannelsestem- peratur	1430 - 1480°C	1510 - 1560°C	1480 - 1530°C	1410 - 1460°C

Tabel II (fortsat)

Gennemsnitlig fiberdiameter	4.2 μ	3.7 μ	3.5 μ	3.3 μ
Alkalibestandig- hed (vægttab)	2.0%	1.8%	1.0%	1.0%
Fremtræden af fiber efter alkalibestandig- hedsprøve	misfarvet, skør og smuldreret (se fig. 1)	misfarvet, smuldrer ved berøring	ingen ændring af fremtræden og form (se fig. 2)	ingen ændring af fremtræden og form (se fig. 2)
Varmebestandig- hedstemperatur	700 - 720°C	700 - 720°C	840 - 860°C	840 - 860°C

0

Bemærkninger:

- 1) Alle procent er vægt-%.
- 2) Fibrene ifølge sammenligningseksempel 1 er sædvanlige
5 stenuldsfibre.
- 3) Fibrene ifølge sammenligningseksempel 2 har en sammen-
sætning, der ikke er omfattet af den foreliggende op-
findelse.
- 4) Sammenligningseksempel 3 svarer til stenuldsfibre, der
10 er beskrevet i offentliggjort japansk patentansøgning
nr. 101.922/1979.
- 5) Prøvemetoder:
 - a) Alkalibestandighed: 500 cm³ 1N NaOH og ca. 10 g (nøj-
agtigt afvejet) af prøven anbringes sammen i en tæt
15 lukket 1 liters polyethylenbeholder og nedsænkes i
et varmt vandbad, der er reguleret til 80 ± 1°C. Efter
24 timer vaskes prøven med rent vand og tørres, hvor-
efter vægttabet måles.
 - b) Varmebestandighedstemperatur: En skive med en diame-
20 ter på 500 mm, en tykkelse på 50-80 mm og en vægt-
fylde på 0,5 anbringes under en belastning på 10 g.
Skivens temperatur hæves med en hastighed på 10°C/min.
indtil 500°C og derefter med en hastighed på 5°C/min.
Temperaturen, ved hvilken prøvens tykkelse er redu-
25 ceret med 10%, tages som varmebestandighedstempera-
turen.

Fig. 1 er et scanning-elektronmikroskopisk foto-
grafi (1000 x) af sædvanlige stenuldsfibre, efter at disse
er underkastet den ovenfor beskrevne alkalibestandigheds-
30 prøve a). Det observeres, at fibrene er så forringede, at
de udviser en ru fiberoverflade, og der forekommer smul-
drede fiberfragmenter.

Fig. 2 er et scanning-elektronmikroskopisk foto-
grafi (1000 x) af uorganiske fibre ifølge opfindelsen, efter
35 at disse er underkastet den ovenfor beskrevne alkalibestan-
dighedsprøve a). Det observeres, at fibrene holder deres

0

oprindelige form, idet der hverken kan påvises ru overflade eller fiberfragmenter, hvilket viser, at alkalibestandigheden er forbedret i betydeligt omfang.

5

Som det fremgår af tabel II har fibrene ifølge opfindelsen en overlegen alkalibestandighed i forhold til fibrene ifølge sammenligningseksempel 1 og 2. Fibrene ifølge sammenligningseksempel 3 udviser en alkalibestandighed, der er næsten den samme som for fibrene ifølge opfindelsen. Imidlertid viser eksemplet ifølge opfindelsen den lavere optimale fiberdannelsestemperatur, der muliggør en betydelig energibesparelse ved smeltningen. Varmebestandighedstemperaturen af fibrene ifølge opfindelsen er omtrent 140°C højere end for sædvanlige stenuldsfibre.

10

15

De uorganiske fibre med god alkali- og varmebestandighed som beskrevet ovenfor kan fremstilles med lave omkostninger i kommerciel målestok og anvendes hovedsageligt som erstatning for asbest i asbestcementplader.

20

25

30

35

0

P a t e n t k r a v

5

Alkali- og varmebestandige uorganiske fibre,
der som væsentlige bestanddele indeholder SiO_2 , MgO ,
 Al_2O_3 og MnO , k e n d e t e g n e t ved, at de har følgende
sammensætning i vægt-%:

10

SiO_2	40-50
CaO	0-10
MgO	15-25
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	0-10
Al_2O_3	5-15
MnO	2-15

15

med den forudsætning, at den samlede mængde CaO , Fe_2O_3 ,
 FeO og MnO er højst 20 vægt-%.

20

25

30

35

FIG. 1



FIG. 2

