



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132428

(51) Int. Cl.² C 04 B 15/06

(21) Patensøknad nr. 1948/72

(22) Inngitt 01.06.72

(23) Løpedag 01.06.72

(41) Alment tilgjengelig fra 05.12.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 04.08.75

(30) Prioritet begjært 02.06.71, Japan, nr. 46/37882

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av formede gjenstander av kalsiumsilikatmaterialer.

(71)(73) Søker/Patenthaver KANSAI HOON KOGYO KABUSHIKI KAISHA,
23, Shiomachidori 4-chome, Minami-ku,
Osaka-shi, Osaka,
Japan.

(72) Oppfinner NAKAJIMA, Masaru, Nagaokamachi, Otokuni-gun,
Kyoto, Japan.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen, J.K. Thorsens Patentbureau,
Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD utl. skrift nr. 1241750

132428

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av formede kalsiumsilikatmaterialer med lett vekt, høy mekanisk styrke, meget høy varmekfasthet og meget gode varmeisolasjonsegenskaper.

Det er vel kjent at formede kalsiumsilikatmaterialer har en lav vekt, en utmerket varmekfasthet, god varmeisolasjonsegenskap, høy styrke til tross for deres lave vekt samt andre utmerkede egenskaper. Slike formede kalsiumsilikatmaterialer fremstilles generelt ved å blande et silisiumdioksyd-råmateriale og et kalk-råmateriale med vann og videre med asbestfibre om nødvendig, blandingen omrøres under oppvarming, den resulterende gelerte materialblanding formes under fjernelse av vann fra blandingen, det formede materiale anbringes forsiktig i en autoklav og det formede materiale dampbehandles under trykk for å bevirke en hydrotermisk syntesereaksjon og fremme veksten av kalsiumsilikatkrystaller. For å fremstille formede kalsiumsilikat-materialer på denne måte er det først nødvendig å omsette silisiumdioksyd-materialet med kalkmaterialet under atmosfæretrykk for å bevirke gelering. Derfor brukes oftest diatomé-jord med lav spesifikk vekt, som lett er istand til å undergå denne reaksjon, som silisiumdioksyd-råmateriale. Imidlertid inneholder diatomé-jord en betraktelig mengde forurensninger som Al_2O_3 , Fe_2O_3 o.s.v. og følgelig antar de resulterende krystaller en platelignende tobermoritt-struktur ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) og får en lav varmekfasthet (bruksgrensetemperatur) på ca. $550-600^\circ\text{C}$ og også en lav mekanisk styrke.

For å eliminere disse ulemper ved tobermoritt-strukturen er det kjent å omdanne denne struktur til xonotitt-struktur som har lange

132428

fiberlignende krystaller og hvis strukturformel er representert ved $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. For imidlertid å oppnå xonotlitt-struktur kreves det silisiumdioksyd-råmaterialer av høy renhet. På den annen side er amorfe silisiumdioksyd-råmaterialer av høy renhet og som er istand til å reagere med kalkråmaterial for å bevirke gelyring, meget sjelden tilgjengelig. Det betyr at det er meget vanskelig å fremstille formede kalsiumsilikat-materialer med xonotlitt-krystallstruktur i industriell praktisk målestokk. Dessuten blir formede xonotlitt-materialer som har en romvekt på ca. 0,22, bare fremstilt på vanlig måte. Det betyr at de praktisk anvendbare, formede xonotlitt-materialer må ha en romvekt på minst ca. 0,24 og det har ikke vært mulig å fremstille de lettere, formede materialer.

Ved fremstilling av de vanlige formede kalsiumsilikat-materialer, uansett om de har tobermoritt- eller xonotlitt-krystallstruktur, pulveriseres silisiumdioksyd-råmaterialene ved hjelp av mekaniske midler og brukes i denne form. Det vil si at de pulveriserte silisiumdioksyd-råmaterialer har partikkelstørrelser på ca. 10-80 μ i diameter eller bredde og har derfor dårlig reaktivitet overfor kalkråmaterialet. Dessuten er krystallmassen utilstrekkelig sammenfiltret og skaller lett av ved bruk i lengere tidsrom ved høy temperatur, og materialets styrke er derfor betraktelig forringet.

Et formål med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe formede kalsiumsilikat-materialer som har en xonotlitt-struktur, høy mekanisk styrke på grunn av tilstrekkelig gjensidig sammenfiltring av lange fiberlignende krystaller og en høy mekanisk styrke som ikke forringes selv etter lengere tids bruk ved høye temperaturer.

Et annet formål med foreliggende oppfinnelse er i industriell målestokk å fremstille nye formede kalsiumsilikat-materialer som har en god varmeisolasjonsegenskap, ved dannelse av tallrike porer på 5-10 μ , i de formede materialer, slik at det oppnås formede materialer som har en romvekt på mindre enn 0,18 eller mindre, og mest fordelaktig 0,15 eller mindre.

Et annet formål er å utnytte industrielt avfall hvis behandling hittil har vært brysom, som silisiumdioksyd-råmateriale.

Ytterligere formål og trekk ved den foreliggende oppfinnelse vil fremgå av den følgende beskrivelse.

I de medfølgende tegninger viser figurene 1 til 3 elektronmikroskopfotografier av formede kalsiumsilikat-materialer under en forstørrelse på 5.000.

Figur 1 viser tobermoritt-krystallstrukturen, figur 2 den vanlige xonotlitt-krystallstruktur og figur 3 xonotlitt-krystallstrukturen i henhold til foreliggende oppfinnelsen.

Figurene 4 til 6 viser röntgenstrålediffraksjons-diagrammer.

Figur 4 viser diagrammet for tobermoritt-krystallstrukturen, figur 5 for den vanlige xonotlitt-krystallstruktur og figur 6 for xonotlitt-krystallstrukturen i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Som et resultat av forskjellige forsøk og studier for oppnåelse av de forannevnte formål er det i henhold til oppfinnelsen funnet at formede kalsiumsilikat-materialer med utmerkede egenskaper, kan oppnås fra flyveaske som er biprodukter fra fremstillingen av metallisk silisium, silisiumkarbid (karborundum), ferrosilisium etc.

Metallisk silisium, silisiumkarbid, ferrosilisium etc. fremstilles ved å blande krystallinsk silisiumdioksyd (SiO_2) av høy renhet med karbonholdig materiale (koks eller lignende) som råmaterialer og smelte den resulterende blanding i en elektrisk ovn. Ved det tidspunkt ovnstemperaturen er 2.000°C eller høyere, er silisiumdioksydet redusert til silisium og endel oksydert pånytt og spredt som meget fint amorft silisiumdioksyd som "flyr" omkring i av ovnen (hvilken akse heretter vil bli benevnt "flyveakse"). Flyveaksen som danner støv, er foranledning til luftforurensning. Støvet må naturligvis oppsamles, hvilket er meget brysomt. Hittil er den oppsamlede aske stort sett blitt brukt til terreng-utfylling, men en stor del av slik aske blir ikke engang brukt for slikt formål på grunn av dens finhet.

132428

Foreliggende oppfinnelse er således først og fremst basert på at slik flyveaske effektivt utnyttes for oppnåelse av formede kalsiumsilikat-materialer med utmerkede egenskaper. Flyveasken brukt i foreliggende oppfinnelse består av 85-95 vektprosent amorft silisiumdioksyd og 5-15 vektprosent metalloxyder (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO og MgO), karbon og silisiumkarbid, og har partikkelstørrelser bestående av 85% på 0,1 - 1 mikron og 15% på 1 - 10 mikron. Flyveasken brukt i foreliggende oppfinnelse er ultrafine partikler sammenlignet med de vanlige silisiumdioksyd-råmaterialer som har partikkelstørrelser på 10 - 80 μ , og den har derfor god reaktivitet med kalk. Asken undergår gelering i løpet av kort tid, idet den opptar meget vann under reaksjonsprosessen, og bringes følgelig i en meget svellet tilstand. Det betyr at det resulterende produkt kan lages meget lettere enn vanlige formede materialer.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av formede gjenstander av kalsiumsilikat-materialer, ved blanding av silikatholdig material, kalk, vann og asbestfibre, oppvarming og omrøring av blandingen, hensetting av blandingen for modning, dehydratisering og forming av blandingen i en form, hvorefter den formede gjenstand underkastes autoklavbehandling og tørring, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at man for å oppnå gjenstander med lange, fiberaktige xonotlittkrystaller som er tilstrekkelig infiltrert i hverandre, og som har tallrike porer på 5 - 10 mikron og en tilsynelatende spesifikk tetthet på ikke over 0,18 blander 10 vektdeler silikatholdig material, minst 12 vektdeler kalk, 200 - 264 vektdeler vann og eventuelt 0,9 - 2 vektdeler asbestfibre, idet det silikatholdige material omfatter flyveaske, hvorav 85% har en diameter på 0,1 - 11 mikron og 15% har en diameter på 1 - 10 mikron og som skriver seg fra fremstilling av metallisk silisium, silisiumkarbid, ferrosilisium og lignende i en ovn og som inneholder 85 - 95 vektprosent amorft silisiumoksyd og 5 - 15% ferrioksyd, aluminiumoksyd, kalsiumoksyd, magnesiumoksyd, silisiumkarbid og karbon, idet blandingen oppvarmes og omrøres ved 80 - 98°C i 10 - 60 minutter, deretter hensettes blandingen eventuelt for modning i 1 - 2 timer ved minst 70°C, og blandingen dehydratiseres og formes i en form ved å utøve et trykk på 8 - 150 kg/cm^2 på blandingen, hvorefter den således formede

132428

gjenstand underkastes autoklavbehandling ved et trykk på $15 - 34 \text{ kg/cm}^2$ ved $200 - 240^\circ\text{C}$ i $5 - 8$ timer og den formede gjenstand tørres.

Under reaksjonsprosessen mellom aske og kalk dannes hydrogengass på grunn av nærvær av meget små mengder metaller i asken og tallrike porer av størrelsesorden $5 - 10 \mu$ dannes i de formede materialer som derved blir lettere i vekt og får forbedret varmeisolasjonsegenskap.

Flyveasken i foreliggende oppfinnelse består av ultrafine partikler inneholdende silisiumdioksyd av høy renhet og har god reaktivitet med kalk som ovenfor beskrevet. Derfor dannes xonotlitt-krystaller meget lett og sikkert ved dampbehandling i autoklav under trykk og de fiberlignende krystaller blir meget mer intimt sammenfiltret sammenlignet med den vanlige xonotlitt-struktur, og dette fører til øket mekanisk styrke. Dessuten kan varigheten av slike formede materialer under bruk, spesielt ved høye temperaturer, økes betraktelig. Da xonotlitt-krystaller av høy styrke lett dannes, kan bruken av asbestfibre spares i forhold til den hittil vanlige metode.

Silisiumdioksyd-råmaterialet anvendt ved den foreliggende oppfinnelse inneholder bare meget små mengder forurensninger som er i stand til å fremme dannelsen av tobermoritt-strukturen, for eksempel Al_2O_3 og MgO , og følgelig omdannes tilnærmet alt hydratisert kalsiumsilikat i produktet til xonotlitt-struktur, og dette øker merkbart varmefastheten (bruksgrensetemperaturen) til $1.000 - 1.050^\circ\text{C}$.

Silisiumdioksyd-råmaterialet anvendt ved den foreliggende oppfinnelse er meget finere enn silisiumdioksyd-råmaterialer oppnådd ved pulverisering av amorft silisiumdioksyd i industriell målestokk selv ved de beste pulveriseringsmetoder, og er meget mer reaktivt med kalk. Det betyr at geleringstiden, og autoklavbehandlingstiden kan reduseres merkbart når det i henhold til oppfinnelsen, anvendes det nærmere angitte, spesielle silisiumdioksyd-råmaterial.

132428

Oppfinnelsen vil nå bli mer detaljert forklart under henvisning til de følgende eksempler. Partikkelstørrelsene og sammensetningen av flyveasken brukt i eksemplene var som følger:

(1) Partikkelstørrelser:

5,5 - 10 μ	1,5%
1,5 - 5,5 μ	6,0%
1,0 μ eller mindre	92,5%

Elektromikroskopundersøkelser viste at mesteparten av partiklene som hadde partikkelstørrelser på under 1,0 μ , lå på omkring 0,1 μ .

(2) Kjemisk sammensetning:

Glødetap	3.3%
Uoppløselig rest (karbon og silisiumkarbid)	2.82%
Oppløselig SiO_2	91.34%
Fe_2O_3	0,38%
Al_2O_3	0,61%
CaO	0,33%
MgO	0,31%
Total	99.09%

Bemerk: Analysen av den kjemiske sammensetning ble utført ved fremgangsmåten beskrevet i Shoichiro Nagai, "Handbook of Silicate Industry", undersøkelser av vulkanske asker, diatomé-jord etc.

Hvis asbestfibre brukes i foerliggende oppfinnelser, er det nødvendig å bruke hornblende-asbest som ikke inneholder aluminium eller jern, eller som bare inneholder meget små mengder derav. Hvis det brukes asbestfibre som inneholder meget aluminium, hindres reaksjonen i autoklaven og det blir vanskelig å få dannet xonotlitt-strukturkrystaller.

132428

I foreliggende oppfinnelser er det ikke vesentlig å bruke asbestfibre, idet liknende forsterkende materialer kan anvendes så lenge de har god varmebestandighet og ikke inneholder Al eller Fe, eller bare inneholder meget små mengder derav.

Eksempel 1.

Flyveaske	10	vektdeeler
Lesket kalk	12	"
Asbestfibre	0,9	"
Vann	220	"

Nevnte komponenter ble blandet sammen under dannelse av en oppslemning og omrørt ved 98°C i 10 minutter. Den resulterende oppslemning fikk henstå ved 80°C i 1 - 2 timer for aldring.

Det resulterende produkt ble presset under et trykk på 8 kg/cm^2 for fjerning av vann og forming og det formede material ble så plassert i en autoklav, utsatt for mettet damp under et trykk av 15 kg/cm^2 (200°C) i 8 timer for gjennomføring av reaksjonen og tørking.

Det resulterende produkt hadde følgende egenskaper:

Romvekt	0,15
Bøyeplasthet	$4,0 \text{ kg/cm}^2$
Trykkplasthet	10,0 "
Linear krymping ved 1000°C (brent i 3 timer)	0,8% eller mindre

Eksempel 2.

De samme komponenter i det samme blandingsforhold som i eksempel 1 ble blandet og omrørt ved 80°C i 60 minutter. Den resulterende oppslemning ble presset under et trykk av 30 kg/cm^2 for fjerning av vann og forming, og det formede material ble så underkastet den

132428

samme reaksjon på samme måte som i eksempel 1.

Det resulterende produkt hadde følgende egenskaper:

Romvekt	0,30
Bøyefasthet	10.0 kg/cm ²
trykkfasthet	20.0 "
lineær krymping ved 1000°C (brent i 3 timer)	0,8% eller mindre

Eksempel 3.

Flyveaske	10 vektdeler
Lesket kalk	12 "
Asbestfibre	3,3 "
Vann	220 "

Disse komponenter ble blandet sammen og behandlet på samme måte som i eksempel 1 med unntagelse av at pressingen ble utført ved 150 kg/cm².

Det resulterende produkt hadde følgende egenskaper:

Romvekt	0,55
Bøyefasthet	30.0 kg/cm ²
Trykkfasthet	150.0 "
Lineær krymping ved 1000°C (brent i 3 timer)	0.8% eller mindre

Når det fremstilles et formet material som har høy spesifikk vekt, ved å påføre et høyere trykk under pressingen, kan bøyefastheten sterkt økes ved en økning av asbestfibermengden.

Eksempel 4.

Flyveaske	10 vektdeler
Lesket kalk	12 "
Asbestfibre	1.9 "
Vann	220 "

132428

Disse komponenter ble blandet sammen under dannelse av en oppslemning og omrørt ved 90°C i 30 minutter for å bevirke gelering. Den gelerte blanding ble behandlet på samme måte som i eksempel 1.

Det resulterende produkt hadde følgende egenskaper:

Romvekt	0,16
Bøyeplasthet	11,0 kg/cm ²
Trykkfasthet	23.3 "
Lineær krymping ved 1000°C (brent i 3 timer)	0,8% eller mindre

Eksempel 5.

Flyveaske	10 vektdeler
Lesket kalk	12 "
Asbestfibre	0,9 "
Vann	264 "

Disse komponenter ble blandet sammen og behandlet på samme måte som i eksempel 1.

Det resulterende produkt hadde følgende egenskaper:

Romvekt	0,148
Bøyeplasthet	7,2 kg/cm ²
Trykkfasthet	15.0 "
Lineær krymping ved 1000°C (brent i 3 timer)	0,8% eller mindre

Eksempel 6.

Flyveaske	10 vektdeler
Lesket kalk	12 vektdeler
Vann	220 "

Disse komponenter ble blandet sammen og behandlet på samme måte som i eksempel 4.

132428

Det resulterende produkt hadde følgende egenskaper:

Romvekt	0,18
Bøyefasthet	2.5 kg/cm ²
Trykkfasthet	19,6 "
Lineær krymping ved 1000°C (brent i 3 timer)	0,8% eller mindre

De mest foretrukne betingelser for fremstilling av de formede kalsiumsilikat-materialer i henhold til oppfinnelsen er gitt nedenfor:

Blandeforhold:

Flyveaske	10 vektdeler
Lesket kalk	12 "
Asbest	0,9 - 2,0 "

Geleringsreaksjon:

90 - 98°C i 20 til 30 minutter.

Aldringsreaksjon:

80°C eller høyere i 2 timer.

Autoklavreaksjon:

17 kg/cm² i 7 timer.
18 kg/cm² i 5 timer.

Figur 1 viser et elektronmikroskopfotografi av formet material som har tobermoritt-krystallstruktur, 5000 ganger forstørret, figur 2 et lignende fotografi av vanlig formet xonotlitt-material fremstilt fra amorft silisiumdioksyd som råmaterial 5000 ganger forstørret, og figur 3 et lignende fotografi av formet material oppnådd i henhold til eksempel 1 ifølge foreliggende oppfinnelse, likeledes 5000 ganger forstørret. Xonotlitt-krystallene i henhold

132428

til foreliggende oppfinnelse har vokst mer enn vanlig og det fremgår også klart fra fotografiet at førstnevnte krystaller er langt mer sammenfiltret.

Figur 4 er et röntgenstråle-diffraksjonsdiagram svarende til figur 1, figur 5 svarer til figur 2 og figur 6 svarer til figur 3. I disse figurer betyr To tobermoritt, Xo xonotlitt, C kalsiumkarbonat, Q kvarts og A asbest. Sammenligning av figur 6 med figur 5 viser at xonotlitt-krystallene i henhold til foreliggende oppfinnelse har vokst mer enn vanlige xonotlitt-krystaller og at kalsiumkarbonat er dannet i det vanlige formede material, mens det i foreliggende oppfinnelse ikke er observert noen tilsvarende topp. Det er derfor klart at de foreliggende formede materialer har en høyere styrke og en bedre varmefasthet.

Det er ennvidere klart fra de foregående eksempler 1, 4, 5 og 6 at formede materialer som har romvekter på ca. 0,15 - 0,18, kan oppnås i henhold til foreliggende oppfinnelse, mens slike formede materialer aldri har vært oppnådd ved bruk av den vanlige xonotlitt-struktur. Derfor kan varmeisolasjonen bli mer enn 30% forbedret i tilfellet med de formede materialer fremstilt i henhold til foreliggende oppfinnelse sammenlignet med vanlige formede xonotlitt-materialer.

PATENTKRAV

Fremgangsmåte for fremstilling av formede gjenstander av kalsiumsilikat-materialer, ved blanding av silikatholdig material, kalk, vann og asbestfibre, oppvarming og omrøring av blandingen, hensetting av blandingen for modning, dehydratisering og forming av blandingen i en form, hvoretter den formede gjenstand underkastes autoklavbehandling og tørring, k a r a k t e r i s e r t v e d a t man for å oppnå gjenstander med lange, fiberaktige xonotlitt-krystaller som er tilstrekkelig innfiltret i hverandre, og som har tallrike porer på 5 - 10 mikron og en tilsynelatende spesifikk tetthet på ikke over 0,18, blander 10 vektdeler silikatholdig material, minst 12 vektdeler kalk, 200 - 264 vektdeler vann og eventuelt 0,9 - 2 vektdeler asbestfibre, idet det silikatholdige material omfatter

132428

flyveaske, hvorav 85% har en diameter på 0,1 - 11 mikron og 15% har en diameter på 1 - 10 mikron og som skriver seg fra fremstillingen av metallisk silisium, silisiumkarbid, ferrosilisium og lignende i en ovn og som inneholder 85 - 95 vektprosent amorft silisiumoksyd og 5 - 15% ferrioksyd, aluminiumoksyd, kalsiumoksyd, magnesiumoksyd, silisiumkarbid og karbon, idet blandingen oppvarmes og omrøres ved 80 - 98°C i 10 - 60 minutter, deretter hensettes blandingen eventuelt for modning i 1 - 2 timer ved minst 70°C, og blandingen dehydratiseres og formes i en form ved å utføre et trykk på 8 - 150 kg/cm² på blandingen, hvorefter den således formede gjenstand underkastes autoklavbehandling ved et trykk på 15 - 34 kg/cm² ved 200 - 240°C i 5 - 8 timer og den formede gjenstand tørres.

FIG.1

132428

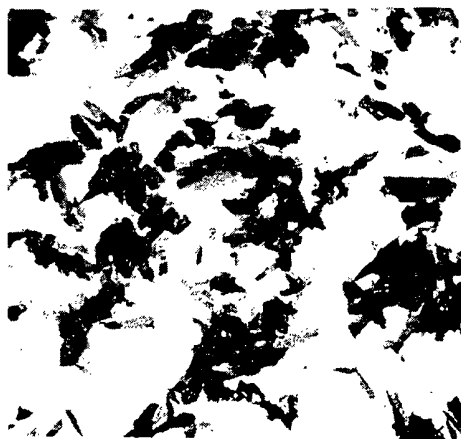
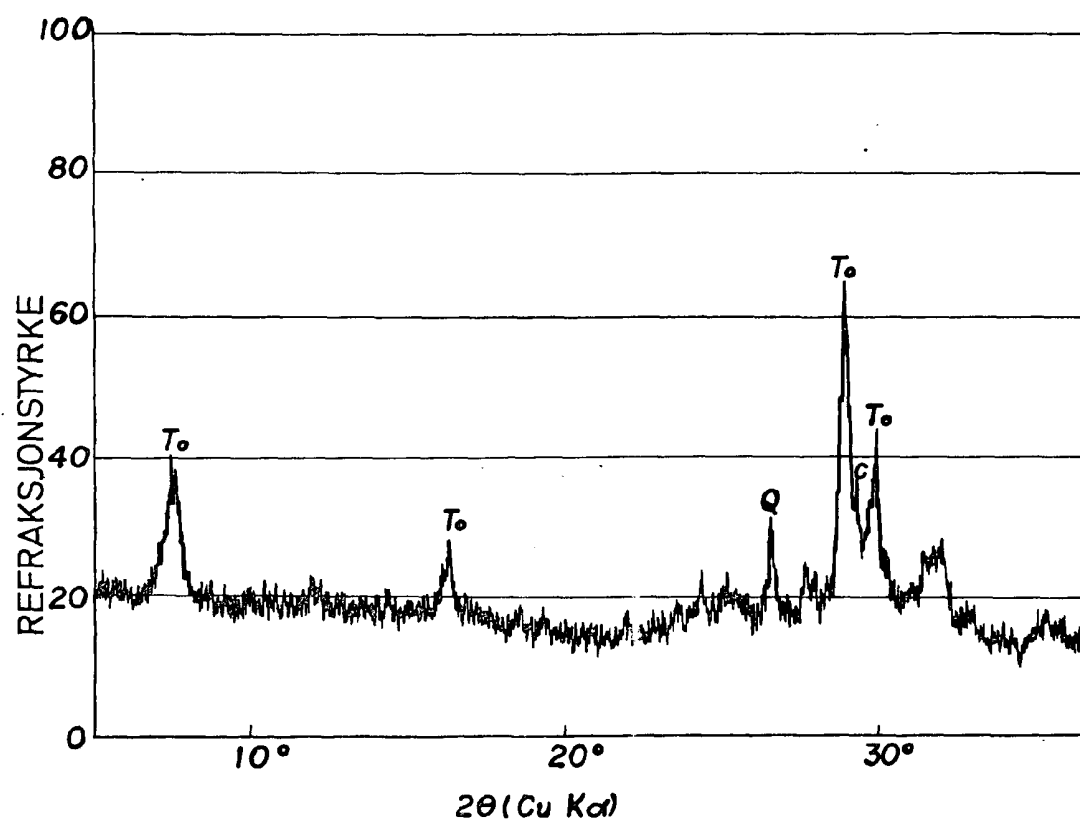


FIG.4



132428

FIG. 2



FIG. 5

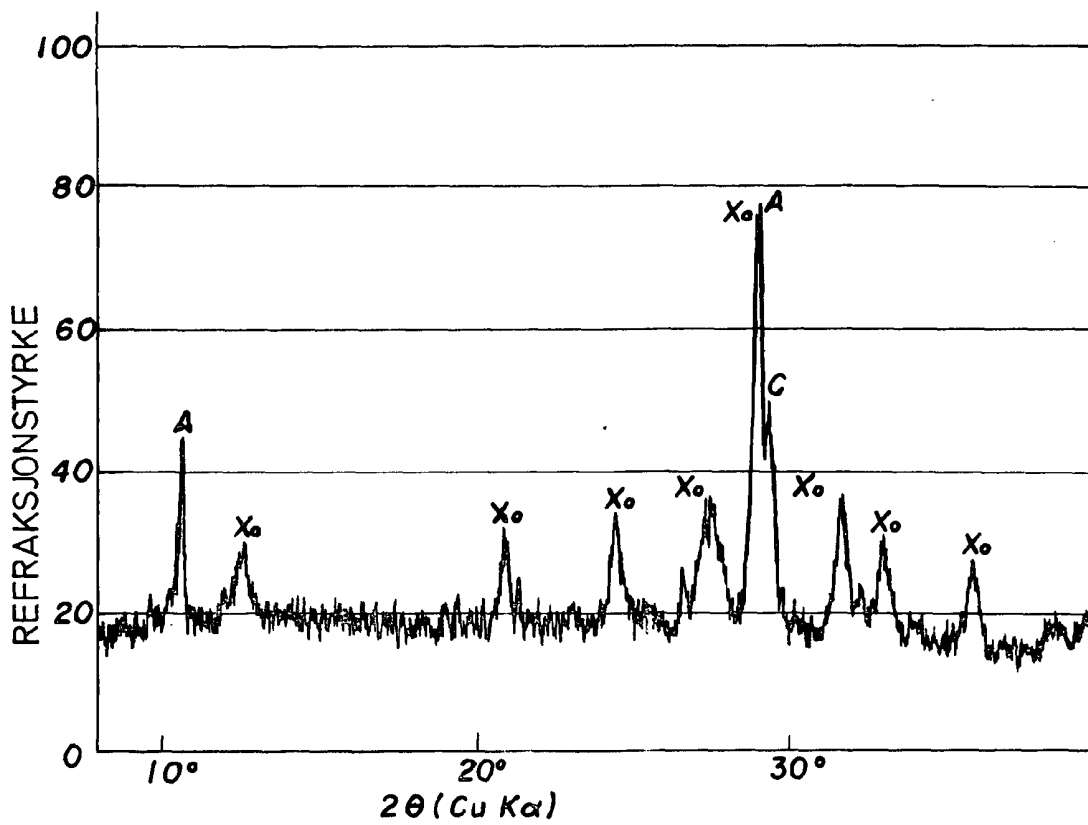


FIG. 3

132428



FIG. 6

