

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 270/98 (51) Int. Cl.⁷: C04B 14/38
(22) Anmelddatum: 16.02.1998
(42) Beginn der Patentdauer: 15.09.1999
(45) Ausgabedatum: 25.04.2000 C04B 35/80

(30) Priorität:

(73) Patentinhaber:

ALFATEC FEUERFEST-FASER-TECHNIK
GESELLSCHAFT M.B.H.
A-3124 OBERWÖLBLING,
NIEDERÖSTERREICH (AT).

(56) Entgegenhaltungen:
AT 65671B DE 3344769A1 DE 3401237A1
EP 730896A2 WO 92/09538A1
US 4897294A

(72) Erfinder:

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VAKUUMGEFORMTER FEUERFESTER FORMTEILE UND
ISOLIERKÖRPER ZUR HOCHTEMPERATURISOLIERUNG

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
vakuumgeformter feuerfester Formteile zum Zweck der
Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C Anwendungs-
temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß Wollastonit
(Ca₂[Si₃O₈]) mit nadeliger fasriger Kristallform mit Wasser
und bevorzugt einem Bindemittel zu einem Slurry
vermischt, in eine Form gefüllt, die Flüssigkeit abgesaugt
und der so gebildete Formteil getrocknet wird. Weiters
betrifft die Erfindung einen Isolierkörper zur
Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C, dadurch
gekennzeichnet, daß er aus, bevorzugt natürlichem
Wollastonit mit nadeliger fasriger Kristallform, einem
Bindemittel und gegebenenfalls anorganischen
Füllfasern besteht und im getrocknetem Zustand eine
Dichte < 1 g/cm³, bevorzugt < 0,7 g/cm³ aufweist.

AT 406 370 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung vakuumgeformter feuerfester Formteile zum Zweck der Hochtemperatursolierung bis 1.250°C Anwendungstemperatur, sowie einen danach ausgebildeten Isolierkörper.

Vakuumgeformte isolierende Formteile für hohe Temperaturen werden derzeit aus künstlich hergestellten Keramikfasern hergestellt. Keramikfasern wurden als Asbestersatz vor ca. 40 Jahren entwickelt. Mittlerweile sind jedoch auch Keramikfasern in den Verdacht geraten, eine krebserzeugende Wirkung auf den Menschen ausüben zu können. Als Folge hat die Europäische Union die Keramikfaser bzw. daraus hergestellte Produkte von der bisherigen internationalen Stufe K3 in die Stufe K2 (Asbest ist in K1) auf gestuft.

Weiters ist es bekannt, Isolierstoffe in Form von Platten und einfachen zumeist rotationssymmetrischen Formteilen aus künstlich hergestelltem Calciumsilikat einzusetzen. Dabei werden Kalk oder Calciumhydroxid mit Kieselsäure naß vermischt und in eine Form gegossen. Anschließend werden durch hydrothermale Umwandlung in einem Autoklaven Calciumsilikatkristalle (z.B. Tobermorit oder Xonolith) hergestellt. Wenn Wollastonitkristalle künstlich hergestellt werden sollen, muß der Xonolithkristallbrei getrocknet, bei 800 bis 1.000°C gebrannt und anschließend wieder Wasser hinzugefügt werden, um einen gußfähigen Brei herzustellen. Dies erfordert einen hohen Verfahrensaufwand und hohe Energien. Überdies sind derartige Calciumsilikatprodukte nur bis maximal 1.100°C einsetzbar, nicht aber für höhere Temperaturen. Weiters können dreidimensionale kompliziertere Formteile nicht als Einheit hergestellt werden. Bei der Technologie mit Autoklaven sind z.B. Rohre nur als Halbschalen herstellbar. Die bekannten Isolierkörper weisen auch eine relativ hohe Trockenschwindung auf, die nachteilig ist.

Weiters ist es bekannt, Wollastonit als Verstärkungsfasern in Kombination mit Zementen einzusetzen. Derartige Körper werden nach dem Saug-Pressverfahren hergestellt und sie weisen ein hohes Raumgewicht auf, wodurch die thermische Isolierung ungenügend ist. Die praktische Anwendung liegt hier in der Verwendung als Dachplatten und nicht zum Zweck der Isolierung.

Der gegenständlichen Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, isolierende Formteile zu schaffen, die bis zu einer Daueranwendungstemperatur von 1.250°C eingesetzt werden können. Die Formteile sollen ein niedriges Raumgewicht aufweisen und das Material soll gesundheitlich unbedenklich sein. Überdies soll die Herstellung einfach und billig sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Wollastonit ($\text{Ca}_3 [\text{Si}_3\text{O}_9]$) mit nadeliger fasriger Kristallform mit Wasser und bevorzugt einem Bindemittel zu einem Slurry vermischt, in eine Form gefüllt, die Flüssigkeit abgesaugt und der so gebildete Formteil getrocknet wird. Der erfindungsgemäße Isolierkörper ist dadurch gekennzeichnet, daß er aus, bevorzugt natürlichem, Wollastonit mit nadeliger fasriger Kristallform, einem Bindemittel und gegebenenfalls anorganischen Füllfasern besteht und im getrockneten Zustand eine Dichte $< 1 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt $< 0,7 \text{ g/cm}^3$, aufweist.

Weitere Merkmale sind den Ansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen.

Gemäß Erfindung können dem Wollastonit, bevorzugt natürlichem Wollastonit mit einem Verhältnis Länge zu Durchmesser von mindestens 10:1, weitere anorganische Füllfasern beigegeben werden.

Es werden nur solche Rohstoffe verwendet, welche folgende Eigenschaften haben:

- wissenschaftlich nachgewiesene Unbedenklichkeit;
- die Formteile sind unter Anwendung der Vakuumformtechnologie herstellbar;
- die isolierenden Eigenschaften reichen bis 1.250°C Anwendungstemperatur und die Dichte des Formkörpers liegt unter 1 g/cm^3 , bevorzugt unter $0,7 \text{ g/cm}^3$.

Wollastonit mit dem angegebenen Verhältnis Länge zu Durchmesser ist bevorzugt natürlich vorkommender Wollastonit. Er wird bevorzugt gemeinsam mit anorganischen nicht lungengängigen Fasern oder mit anorganischen (Glas-) Fasern verwendet deren Anteil an Alkalioxiden und/oder Erdalkalioxiden $> 18 \text{ Gew. \%}$ ist. Unter nicht lungengängig bezeichnet die WHO solche Fasern, welchen einen Faserdurchmesser $> 3 \mu\text{m}$ haben. Andere Faserrohstoffe mit einem Anteil von Alkalioxiden und/oder Erdalkalioxiden $> 18 \text{ Gew. \%}$ werden wegen der hohen Bilöslichkeit als nicht gesundheitsgefährdend für den Menschen angesehen, da sie lediglich eine kurze Verweildauer im menschlichen Körper haben.

Das Bindemittel kann anorganisch oder organisch oder ein Gemisch aus anorganischem und organischem Bindemittel sein. Als anorganisches Bindemittel werden vorteilhaft Kieselsole (Siliziumhydroxidlösung) oder Alusole (Aluminiumhydroxidlösung) in wässriger Lösung und als

organisches Bindemittel wässrige Stärkelösungen eingesetzt. Wässrige Stärkelösungen sind z.B. aus der Papierindustrie bekannt.

Der Anteil der Füllfasern im getrockneten Formteil beträgt vorteilhafterweise maximal 40 Gew. %. Die Feststoffkonzentration des Slurys im Mischertank oder in der Formgebungswanne beträgt bevorzugt 1 bis 10 Gew. %, besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew. %. Der Anteil des Bindemittels im getrockneten Formteil kann bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew. % liegen.

Die Aushärtung der erfindungsgemäß hergestellten Formteile erfolgt durch Trocknung bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C, wobei es günstigerweise zu einer keramischen Abbindung kommt.

Beim Absaugen der Flüssigkeit mittels Vakuumtechnologie wird bevorzugt ein Unterdruck kleiner/gleich 1 bar angewendet, wobei keine Pressung erfolgt.

Der so hergestellte Formteil bildet einen Isolierkörper zur Hochtemperatur Isolierung bis 1.250°C. Im getrockneten Zustand besitzt er eine Dichte < 1 g/cm³, bevorzugt < 0,7 g/cm³. Der getrocknete Formteil enthält mindestens 30 Gew. % Wollastonit.

15

Herstellungsbeispiel:

Auf die Figur wird hiermit Bezug genommen.

In einem Mischtank 1 werden Wasser 2, anorganische und/oder organische Bindemittel 3 und Wollastonit 4 vermengt, und gegebenenfalls die Füllfasern zugesetzt. Die Feststoffkonzentration beträgt bevorzugt 1 bis 10 Gew. %, vorzugsweise 3 bis 6 Gew. %. Der fertige Brei (Slurry 5) wird in die Formgebungswanne 6 eingefüllt. In den Slurry werden nach bekannter Technologie poröse Saugwerkzeuge eingetaucht, die üblicherweise aus feinporen Lochblechen oder feinmaschigen Sieben bestehen. Der Unterdruck wird durch Vakumpumpen 7 erzeugt und das Wasser über die Pumpe 8 ab- oder rückgeführt.

Nach Erreichen der in der Formgebungswanne gewünschten Wandstärke mittels Vakuum und Verweildauer werden die geformten Produkte aus der Form entnommen und bei einer Temperatur zwischen 100°C und 200°C getrocknet (9). Durch die eingesetzten Bindemittel kommt es mittels keramischer Bindung zu einer irreversiblen Aushärtung.

Nach dem Trocknungsvorgang werden die Formteile entweder weiter bearbeitet oder veredelt, bzw. in unbearbeiteter Form verpackt. Die Bearbeitung umfaßt beispielsweise mechanisches Formen 10, Härteln oder Beschichten 11 oder Brennen 12 bei erhöhter Temperatur, um den Anteil organischer Stoffe oder das Schwinden zu reduzieren. Nach dem Verpacken 13 folgt der Versand 14.

35

Beispiele für Wollastonitformteile:

1) Beispiel Wollastonitformteile

Chemische Analyse berechnet aus den eingesetzten Rohstoffen:

45,9 % CaO

54,1 % SiO₂

Organische Bestandteile 1, 5 - 2 %

Raumgewicht 0,55 - 0,65 g/cm³

Längsschwindung bei 1.100°C 0,2 - 0,8 %

Wärmeleitfähigkeit bei 1.000°C 0,28 W/mK

2) Beispiel Wollastonitformteil mit Filamentfasern

Als Füllfasern werden Filamentfaser mit 95 % SiO₂ und Faserdurchmesser im Bereich 6-15 µm eingesetzt.

50

Chemische Analyse berechnet aus den eingesetzten Rohstoffen:

44,4 % CaO

0,1 % Al₂O₃

55,5 % AlO₂

55

Raumgewicht 0,35 - 0,45 g/cm³

Längsschwindung bei 1.100°C 0,6 - 1,7 %

Wärmeleitfähigkeit bei 600°C 0,20 W/mK

3) Beispiel Wollastonitformteil mit Filamentfaser

Filamentfaser mit 54 % SiO₂ und Faserdurchmesser im Bereich 6-20 µm

Chemische Analyse:

5 41,7 % CaO

1,5 % Al₂O₃

0,7 % B₂O₃

56,1 % SiO₂

10 Raumgewicht 0,25 - 0,30 g/cm³

Längsschwindung bei 1.100°C 0,8 - 1,1 %

Wärmeleitfähigkeit bei 800°C 0,24 W/mK

15

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung vakuumgeformter feuerfester Formteile mit einem Raumgewicht < 1 g/cm³ zum Zweck der Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C Anwendungstemperatur, dadurch gekennzeichnet, daß Wollastonit (Ca₃[Si₃O₉]) mit nadeliger fasriger Kristallform, bei der das Verhältnis Länge zu Durchmesser der Wollastonitfasern mindestens 10:1 beträgt, mit Wasser und bevorzugt mit mindestens einem Bindemittel zu einem Slurry vermischt, in eine Form gefüllt, die Flüssigkeit abgesaugt und der so gebildete Formteil bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wollastonit oder Slurry weitere anorganische Füllfasern beigegeben werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete Formteil mindestens 30 Gew. % Wollastonit enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllfasern nicht lungengängige Filamentfasern mit Durchmesser = oder > 6µm gemeinsam mit Wollastonit eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllfasern anorganische Fasern mit mehr als 18 Gew. % Anteil von Alkalioxiden und/oder Erdalkalioxiden eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Füllfasern im getrockneten Formteil maximal 40 Gew. % beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der Formteile durch Trocknung bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C mit einer keramischen Abbindung erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Absaugen der Flüssigkeit mittels Vakuumtechnologie bei einem Unterdruck kleiner/gleich 1 bar ohne Pressung erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration des Slurys in dem Mischertank/Formgebungswanne 1 bis 10 Gew.% vorzugsweise 3 bis 6 Gew. % beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Kieselsole oder Aluminiumhydroxidsole in wässriger Lösung, gegebenenfalls mit Zusatz mindestens eines organischen Bindemittels wie Stärkelösung eingesetzt werden, wobei der Anteil des Bindemittels im getrockneten Formteil bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew. % liegt.
11. Isolierkörper zur Hochtemperaturisolierung bis 1.250°C, dadurch gekennzeichnet, daß er aus, bevorzugt natürlichem, Wollastonit mit nadeliger fasriger Kristallform, bei der das Verhältnis Länge zu Durchmesser der Wollastonitfasern mindestens 10:1 beträgt, mindestens einem Bindemittel und gegebenenfalls anorganischen Füllfasern besteht, und im getrockneten Zustand eine Dichte < 1 g/cm³, bevorzugt < 0,7 g/cm³ aufweist.

12. Isolierkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete Formteil mindestens 30 Gew. % Wollastonit enthält.
13. Isolierkörper nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllfasern nicht lungengängige Filamentfasern mit Durchmesser = oder > 6 µm sind.
- 5 14. Isolierkörper nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllfasern anorganische Fasern mit mehr als 18 Gew. % Anteil von Alkalioxiden und/oder Erdalkalioxiden sind.
15. Isolierkörper nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Füllfasern im getrockneten Formteil maximal 40 Gew. % beträgt.
- 10 16. Isolierkörper nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Kieselsole oder Aluminiumhydroxidsole in wässriger Lösung, gegebenenfalls mit Zusatz eines organischen Bindemittels wie Stärkelösung eingesetzt sind, wobei der Anteil des Bindemittels im getrockneten Formteil bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew. % liegt.

15

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

