



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 60546
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 02 1982
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 03 C 13/00

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	771280
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.04.77
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.04.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	24.10.77
(44) Nähtävääksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.10.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	23.04.76

USA(US) 679635

(71) Johns-Manville Corporation, Ken Caryl Ranch, Denver, Colorado 80217,
USA(US)

(72) Alwin Bennett Chen, Littleton, Colorado, John Matthew Pallo, Engle-
wood, Colorado, USA(US)

(74) Forssén & Salomaa Oy

(54) Tulenkestävä kuitukoostumus ja siitä muodostettu keskilämpötila-alueen
kuitueristys - Eldfast fibersammansättning och därav bildad fiberiso-
lering för medeltemperaturområdet

Esillä oleva keksintö liittyy lämpötila-alueella 760-1100°C lämpöeristykseenä
käytettäväksi sopiviin tulenkestäviin kuitukoostumuksiin.

Alumosilikaattikuituja, jotka eivät alumiinioksidin ja piidioksidin lisäksi
sisällä oleellisesti muita aineita, on joidenkin vuosien ajan käytetty laa-
jalti lämpöeristykseenä, joka sietää lämpötiloja 1260°C asti. Tällaisia kui-
tuja on kuvattu US-patentissa 3 456 914. Tiettyjä lisättyjä oksideja, kuten
kromioksidia, sisältäviä kuituja on niinkään käytetty lämpöeristykseenä noin
1430°C ulottuvissa lämpötiloissa, näitä kuituja on kuvattu US-patentissa
3 449 137. Kuitujen muodostaminen näistä koostumuksista on vaikeaa, koska
lämpötila-alue, jossa sula on kuitujen muodostamiseen sopivassa tilassa, on
kapea ja jähmettyminen on nopeaa. Alumosilikaattikuidut ovat siten kalliita
ja niitä käytetään vain silloin, kun se on korkeista lämpötiloista johtuen
välttämätöntä.

Lämpötila-asteikon toisessa päässä alueella noin 425-650°C on monia halpoja

ja helposti muodostettavia kuituja. Tavalliset lasikuidut sopivat yleensä hyvin lämpötila-alueelle $425-540^{\circ}\text{C}$. Mineraalivilloja (joihin sisältyvät kuonavillat, kivivillat ja vastaavat) voidaan yleensä käyttää lämpötiloihin 640°C asti. Lasikuidut ovat pääasiassa piidioksidia sisältäviä materiaaleja, kun taas mineraalivillamateriaaleissa on huomattava alumosilikaattipitoisuus mutta myös hyvin suuria määriä kalkkia (tavallisesti 30-45 %) sekä magnesiumoksidia (2-10 %). Tavanomaiset raaka-aineet, kuten kuona ja eri kivilajit, sisältävät myös monia epäpuhtauksia, mikä rajoittaa huomattavasti käyttöä korkeissa lämpötiloissa. Koska lasikuitujen pääraaka-aine on piidioksidi, on taloudellisesti mahdollista käyttää niiden valmistukseen suhteellisen puhtaita materiaaleja. Sen sijaan mineraalivilloja ei voida valmistaa taloudellisesti puhtaista komponenteista kuten piidioksidista, alumiinioksidista, magnesiumoksidista ja kalkista, vaan ne on kustannussyistä tehtävä halvoista materiaaleista kuten kuonasta.

Vaikka lämpötilaspektrin kummassakin päässä on siten valittavissa useita eristyskuituja, ei asteikon ylä- ja alapään välillä olevilla lämpötila-alueilla ole käytettävissä tyydyttäviä ja taloudellisia materiaaleja. Siten niiden käyttäjien, joiden lämpötilavaatimukset edellyttävät kuituja, joita voidaan käyttää lämpötila-alueella $760-1100^{\circ}\text{C}$, on joko luovuttava kuitujen käyttämisestä ja siirryttävä jonkinlaiseen kiinteään eristykseen tai käytettävä kalliita alumosilikaattikuituja. Sen lisäksi, että viimeksi mainittu vaihtoehto on aiheettoman kallis, itse kuidut joutuvat toimimaan huomattavasti optimikäyttöolosuhteittensa alapuolella, sillä ne on suunniteltu huomattavasti 1100°C ylittäviä lämpötiloja varten.

Kuidun käyttölämpötilan määrää kolme parametria. Ensimmäisenä on ilmeinen ehto, että kuitu ei saa sulaa tai sintrautua asianomaisessa lämpötilassa. Tämä kriteerio estää monien lasi- ja mineraalivillakuitujen käyttämisen yli 650°C lämpötiloissa. Toiseksi kuiduista valmistetun maton tai huovan kutistuminen toimintalämpötilassa ei saa olla liian suuri. "Liian suuri kutistuvuus" määritellään tavallisesti 3 % ylittäväksi lineaariseksi kutistumiseksi käyttölämpötilan pitkäaikaisen vaikutuksen jälkeen (tavallisesti 24 h). Uunien vuorauksina ja vastaavina käytettyjen mattojen tai huopien kutistuminen on luonnollisesti tärkeä ominaisuus, koska mattojen kutistuessa niiden välille avautuu rakoja, joiden kautta lämpö voi virrata mitätöiden eristyksen tehtävän. Kolmantena maksimikäyttölämpötilan määräävänä tekijänä on vielä

esiintyvä devitrifikaation määrä (osittainen tai täydellinen kiteytyminen). Mitä suurempi devitrifikaatio on, sitä hauraammaksi kuitu tulee, mikä eliminoi erään kuitujen ja kuitumattojen pääasiallisen edun: taipuisuuden ja joustavuuden. Siten "870°C kuiduksi" luokiteltu kuitu voidaan määritellä sellaiseksi, joka ei sula tai sintraudu ja jonka kutistuminen ja devitrifikaatio on hyväksyttävä tässä lämpötilassa, mutta jonka yksi tai useampi standardiparametri alkaa huonontua yli 870°C lämpötiloissa.

On siten ilmeistä, että tarvitaan tulenkestävien kuitumateriaalien luokka, jonka käyttölämpötilat ovat alueella 760-1100°C. Tällaisilla kuiduilla olisi laajalta käyttöä irtotavarana, mattoina tai huopina tällaisilla lämpötila-alueilla toimivien uunien ja vastaavien eristyksenä. Ne olisivat myös erityisen käyttökelpoisia monissa autoissa käytettyjen katalyyttisten pakokaasun puhdistimien eristyksenä.

US-patentissa 2 046 764 on esitetty pääasiassa alumiinioksidia sisältävä itsesitoutuva hionta-aine, jossa on alumiinioksidia, piidioksidia, kalkkia ja magnesiumoksidia. Tämä materiaali, joka on tarkoitettu sellaisiin kohteisiin kuten hiontalaikkoihin ja lattianpäällysteisiin, muodostuu suurista alumiinioksidikiteistä, jotka ovat jakautuneina muiden oksidien muodostamaan suhteellisen lasimaiseen sideaineeseen. US-patentissa 3 403 055 on esitetty lujite- tai eristyskuituina käytettäväksi sopivia lasikuituja, jotka sisältävät suurimmaksi osaksi piidioksidia sekä pieniä määriä alumiinin ja magnesiumin oksideja. US-patentissa 3 819 387 on esitetty kovia lasihelmiä, jotka on tarkoitettu pintojen puhaltamiseen niiden puhdistamiseksi ja hiontaa varten sekä erittäin kovien levyjen ja vastaavien valmistukseen. Tämä koostumus sisältää valtaosaltaan piidioksidia sekä lisäksi pieniä määriä alumiinioksidia, kalkkia ja magnesiumoksidia sekä muita oksideja. Piidioksidin ja alumiinioksidin suhde on ainakin 3:1. Kalkki- ja magnesiumoksidipitoisuuden aikaansaamiseen voidaan käyttää dolomiittia. Tulenkestäviä koostumuksia, jotka sisältävät enemmän tai vähemmän piidioksidia, alumiinioksidia, magnesiumoksidia ja kalkkia erilaisina yhdistelminä, on lisäksi esitetty US-patenteissa 1 966 406, 1 966 407, 1 966 408, 1 818 506 ja 2 599 184.

Esillä oleva keksintö käsittää siten lämpötila-alueella 760-1100°C lämpöeristyksenä käytettäväksi sopivan tulenkestävän kuitukoostumuksen, jolle on

tunnusomaista, että siinä on piidioksidia ja alumiinioksidia yhteensä 84-97 % painosta piidioksidin ja alumiinioksidin painojen suhteen ollessa alueella 3:2-1:1 ja 3-16 % painosta dolomiittikomponenttia, joka sisältää poltettua dolomiittia tai kalsiumoksidia ja magnesiumoksidia. Keksintö käsittää myös näistä kuiduista matoksi muodostetut kuitueristykset.

Tässä esitettyyn keksintöön sisältyy uusia tulenkestäviä kuitukoostumuksia, joita komponenttien määriä muuttamalla voidaan käyttää 760-1100°C välillä olevissa lämpötiloissa lämpöeristykseenä käytettäväksi sopivien kuitujen valmistamiseen. Nämä koostumukset sisältävät piidioksidia ja alumiinioksidia yhteensä 84-97 % painosta piidioksidin ja alumiinioksidin suhteen ollessa alueella 3:2-1:1, edullisimmin 5:4 sekä lisäksi "dolomiittikomponenttia" yhteensä 3-16 % painosta. Dolomiittikomponentti sisältää poltettua dolomiittia tai kalkkia ja magnesiumoksidia normaalisti yleensä yhtä suuret määrät. Piidioksidin ja alumiinioksidin painosuhte määräytyy kuidun termisistä ominaisuuksista ja valmistuksen vaatimuksista. Piidioksidipitoisuuksilla, jotka ylittävät suhteen 3 osaa piidioksidia ja 2 osaa alumiinioksidia, kuidun termiset ominaisuudet eivät ole tyydyttäviä. Piidioksidipitoisuuksilla, jotka alittavat suhteen 1 osa piidioksidia ja 1 osa alumiinioksidia, kuidun tuotantonopeudet jäävät liian pieniksi.

Tämän koostumuksen raaka-aineina voidaan käyttää mitä tahansa suhteellisen puhtaan piidioksidin, alumiinioksidin ja dolomiitin (tai erikseen kalkin ja magnesiumoksidin) sopivaa lähdettä. Kaikkia näitä aineita on kaupallisesti saatavana erilaisissa muodoissa. Fysikaaliset muuttujat kuten hiukkaskoko voidaan valita kustannusten, käsiteltävyyden tai vastaavien tekijöiden perusteella. Raaka-aineiden puhtaus olisi pidettävä suhteellisen korkealla tasolla, siten että muiden oksidien, orgaanisten aineiden ja vastaavien muodostamia epäpuhtauksia on valmiissa kuidussa enintään 1-2 %, koska tällaiset epäpuhtaudet vaikuttavat haitallisesti kuidun lämpötila-arvoon. Kaupallisesti on saatavana useita puhtaudeltaan sopivia materiaaleja.

Kuidut muodostetaan tavanomaisella tulenkestävien kuitujen valmistuslaitteistolla normaalia kuidunmuodostustekniikkaa käyttämällä. Normaalisti valmistuksessa käytetään sähköuunisulatusta. Raaka-aineet rakeistetaan tulenkestävien kuitujen sulatettavissa materiaaleissa tavallisesti käytettyyn kokoon tai ne voidaan ostaa valmiiksi rakeistettuna. Rakeistetut raaka-aineet sekoitetaan keskenään ja syötetään sähköuuniin, jossa ne sulatetaan

sähköisellä vastussulatuksella. Sulan muodostaminen voi tapahtua jatkuvana tai erinä, vaikkakin edellinen on huomattavasti edullisempaa. Sula oksidiseos syötetään tämän jälkeen kuidunmuodostuslaitteisiin esimerkiksi kehräimiin tai puhaltimiin. Kuidunmuodostusta varten on olemassa useita tunnettuja laitteita eikä niiden esittäminen tässä ole tarpeellista. Tällä tavoin muodostettujen kuitujen halkaisijat ovat suuruusluokaltaan välillä 0,5-10 mikronia keskimääräisen kuituhalkaisijan ollessa noin 3,5 mikronia ja pituudet 0,5-20 cm. Kuitujen muodostuksen jälkeen ne voidaan kerätä irtotavaraksi tai siirtää erillisiin laitteisiin, joiden tehtävänä on muodostaa kuidut matoiksi, huoviksi ja vastaaviksi rakenteiksi. Aikaisemmin vastaavia kappaleita korkeita lämpötiloja kestävästä alumosilikaattikuiduista muodostettaessa käytetyt menetelmät sopivat hyvin käytettäväksi esillä olevan keksinnön kuitujen yhteydessä.

Tyypillisiä esimerkkejä esillä olevan keksinnön koostumuksista on esitetty alla olevassa taulukossa:

	Näyte			
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Komponentit, paino-%				
piidioksidi	54	52	50	47
alumiinioksidi	43	42	40	37
dolomiitti	3	6	10	16
Lämpötilaluokka				
°C	1100	980	870	769

Patenttivaatimukset

1. Lämpötila-alueella $760-1100^{\circ}\text{C}$ lämpöeristykseenä käytettäväksi sopiva tulenkestävä kuitukoostumus, t u n n e t t u siitä, että siinä on piidioksidia ja alumiinioksidia yhteensä 84-97 % painosta piidioksidin ja alumiinioksidin painojen suhteen ollessa alueella 3:2-1:1 ja 3-16 % painosta dolomiittikomponenttia, joka sisältää poltettua dolomiittia tai kalsiumoksidia ja magnesiumoksidia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tulenkestävä kuitukoostumus, t u n n e t t u siitä, että dolomiittikomponentti sisältää poltettua dolomiittia.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tulenkestävä kuitukoostumus, t u n n e t t u siitä, että dolomiittikomponentti sisältää kalkkia ja magnesiumoksidia.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tulenkestävä kuitukoostumus, t u n n e t t u siitä, että piidioksidia ja alumiinioksidia on painosuhteessa noin 5 osaa piidioksidia ja 4 osaa alumiinioksidia.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen noin 1100°C lämpötilassa lämpöeristykseenä käytettäväksi sopiva tulenkestävä kuitukoostumus, t u n n e t t u siitä, että siinä on noin 54 % painosta piidioksidia, 43 % painosta alumiinioksidia ja 3 % painosta poltettua dolomiittia.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen, noin 980°C lämpötilassa lämpöeristykseenä käytettäväksi sopiva tulenkestävä kuitukoostumus, t u n n e t t u siitä, että siinä on noin 52 % painosta piidioksidia, 42 % painosta alumiinioksidia ja 6 % painosta poltettua dolomiittia.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen, noin 870°C lämpötilassa lämpöeristykseenä käytettäväksi sopiva tulenkestävä kuitukoostumus, t u n n e t t u siitä, että siinä on noin 50 % painosta piidioksidia, 40 % painosta alumiinioksidia ja 10 % painosta poltettua dolomiittia.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen noin 769°C lämpötilassa lämpöeristykseenä käytettäväksi sopiva tulenkestävä kuitukoostumus, t u n n e t t u siitä, että siinä on noin 47 % painosta piidioksidia, 37 % painosta alumiinioksidia ja 16 % painosta poltettua dolomiittia.

9. Matoksi muodostettu tulenkestävä kuitueristys, t u n n e t t u läm-
pötila-alueella 760-1100°C lämpöeristysenä käytettäväksi sopivista kui-
duista, jotka sisältävät piidioksidia ja alumiinioksidia yhteensä 84-97 %
painosta piidioksidin ja alumiinioksidin painojen suhteen ollessa alueel-
la 3:2-1:1 ja 3-16 % painosta dolomiittikomponenttia, joka sisältää pol-
tettua dolomiittia tai kalsiumoksidia ja magnesiumoksidia.

Patentkrav

1. Eldfast, för användning som värmeisolering inom temperaturområdet 760-1100°C lämplig fiberkomposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 84-97 vikt-% totalt av kiseldioxid och aluminiumoxid varvid förhållandet mellan kiseldioxidens och aluminiumoxidens vikter ligger inom området 3:2-1:1 och 3-16 vikt-% av en dolomitkomponent innehållande bränd dolomit eller kalciumoxid och magnesiumoxid.
2. Eldfast fiberkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att dolomitkomponenten inbegriper bränd dolomit.
3. Eldfast fiberkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att dolomitkomponenten inbegriper kalk och magnesiumoxid.
4. Eldfast fiberkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att kiseldioxiden och aluminiumoxiden är närvarande i ett viktför-
hållande av ungefär 5 delar kiseldioxid och 4 delar aluminiumoxid.
5. Eldfast fiberkomposition enligt patentkravet 1, lämplig för användning som värmeisolering vid ungefär 1100°C, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av ungefär 54 vikt-% kiseldioxid, 43 vikt-% aluminiumoxid och 3 vikt-% bränd dolomit.
6. Eldfast fiberkomposition enligt patentkravet 1, lämplig för användning som värmeisolering vid ungefär 980°C, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av ungefär 52 vikt-% kiseldioxid, 42 vikt-% aluminiumoxid och 6 vikt-% bränd dolomit.

7. Eldfast fiberkomposition enligt patentkravet 1, lämplig för användning som värmeisolering vid ungefär 870°C , k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av ungefär 50 vikt-% kiseldioxid, 40 vikt-% aluminiumoxid och 10 vikt-% bränd dolomit.

8. Eldfast fiberkomposition enligt patentkravet 1, lämplig för användning som värmeisolering vid ungefär 769°C , k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av ungefär 47 vikt-% kiseldioxid, 37 vikt-% aluminiumoxid och 16 vikt-% bränd dolomit.

9. Eldfast fiberisolering i form av en matta, k ä n n e t e c k n a d av för användning som värmeisolering inom temperaturområdet $760\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ lämpliga fibrer, som innehåller 84-97 vikt-% totalt av kiseldioxid och aluminiumoxid varvid förhållandet mellan kiseldioxidens och aluminiumoxidens vikter ligger inom området 3:2-1:1 och 3-16 vikt-% av en dolomitkomponent innehållande bränd dolomit eller kalciumoxid och magnesiumoxid.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 596 768 (C 03 C 13/00).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 45 950 (C 03 C 13/00), 42 867 (C 03 C 13/00). Ranska-Frankrike(FR) 1 539 275 (C 03 C 13/00). USA(US) 3 044 888 (106-50).