ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **BY** (11) **17009**
(13) **C1**
(46) **2013.04.30**
(51) МПК
C 04B 35/20 (2006.01)

(54) ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРСТЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

(21) Номер заявки: a 20111263
(22) 2011.09.28
(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (BY)
(72) Авторы: Дятлова Евгения Михайловна; Подболотов Кирилл Борисович; Какошко Елена Станиславовна; Шишканова Людмила Георгиевна (BY)
(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (BY)
(56) SU 537983, 1976.
SU 150047, 1962.
SU 323392, 1971.
RU 2352542 C2, 2009.
WO 2010/109051 A1.

(57)

Шихта для получения форстеритовой керамики, содержащая тальк и оксид магния, **отличающаяся** тем, что дополнительно содержит оксид марганца в качестве модифицирующей добавки и бентонит при следующем соотношении компонентов, мас. %:

тальк	64-65
оксид магния	20-31
оксид марганца	5-15
бентонит, сверх100 %	5.

Изобретение относится к составам шихты для изготовления керамики электротехнического назначения, в частности к получению керамических материалов для спаев с электровакуумными стеклами в стеклянных электродах.

Керамика должна обеспечивать проведение стеклодувных работ, связанных с изготовлением электродов - спаиваться и обеспечивать вакуумпрочный спай с трубками из электровакуумных стекол (с последующим отжигом в муфельных печах); быть химически стойкой к агрессивным средам; обладать высоким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) ~ $9{,}5\cdot10^{-6}К^{-1}$, механической прочностью не менее 3 МПа, равномерной проницаемой пористостью с размером пор 1-5 мкм, обеспечивающей скорость истечения раствора до 3 мл в сутки; электрическое сопротивление керамического ключа на границе двух растворов должно быть не более 10-15 кОм.

Получение такой керамики возможно в нескольких системах, в том числе $MgO\text{-}SiO_2$ (в поле кристаллизации форстерита и периклаза). В данной системе керамические материалы для электролитических ключей могут быть синтезированы на основе комбинаций кристаллических фаз периклаза и форстерита, изменяя соотношение которых можно регулировать значение ТКЛР. Химический и фазовый состав керамических материалов периклазо-форстеритового состава предопределяет их устойчивость к щелочным средам.

BY 17009 C1 2013.04.30

Известна шихта для изготовления форстеритовых огнеупоров, содержащая обожженный дунит фракции 3-0 мм, спеченный периклазсодержащий компонент, который представляет собой измельченную до фракции менее 0,063 мм смесь совместного помола спеченного периклаза и огнеупорной глины следующего состава, мас. %: спеченный периклаз 78-85, огнеупорная глина 15-22 при следующем соотношении компонентов шихты, мас. %: обожженный дунит фракции 3-0 мм 75-81, указанная смесь совместного помола фракции <0,063 мм 19-25, лигносульфонаты технические (ЛСТ) сверх 100 % 5-6, при этом обожженный дунит имеет следующий гранулометрический состав, мас. %: фракция 3-1 мм 46-54, фракция 1-0,063 мм 46-54 [1].

Форстеритовые изделия из шихты указанного состава изготавливают следующим способом. Из подготовленных компонентов шихты приготавливают массу, прессуют ее при удельном давлении не менее 150 Н/мм^2, при этом время набора указанного давления составляет не менее 6 с, а выдержка при набранном давлении - не менее 1 с, изделия сушат и затем обжигают при температуре 1310-1350 °С.

Недостатком известной шихты является грубозернистый состав, используемый для получения печных огнеупоров, который не может быть применен для получения изделий электротехнического назначения, кроме того, указанная шихта содержит специально синтезированные компоненты, что осложняет технологический процесс.

Известна шихта для изготовления керамики электротехнического назначения, содержащая тальк, глину и боросиликатное стекло при следующем соотношении компонентов, мас. %: тальк 73,0-74,0; глина 20,0-22,0; боросиликатное стекло 6,0-7,0 [2]. В составе керамической массы используют боросиликатное стекло, включающее в мас. %: SiO_2 - 3,0-4,0; CaO - 2,0-4,0; Na_2O - 4,0-6,0; B_2O_3 - 87,0-90,0.

Изделия из известной керамической массы обжигают при температуре 1150 °С. Однако недостатком ее является использование в составе боросиликатного стекла с высоким содержанием оксида бора, что экономически нецелесообразно, поскольку расходуются дополнительные энергоресурсы на его варку при температуре выше 1000 °С и помол. Кроме этого, боросиликатное стекло значительно ухудшает химическую стойкость керамического материала.

Наиболее близкой к заявляемому изобретению по составу, назначению и совокупности признаков является шихта для получения керамического материала, который может быть применен для изготовления в газразрядных индикаторных приборах прецизионных решеток с большим числом отверстий для изоляции электродов, включающая, мас. %: тальк 58-59; оксид магния 19,8-20,5; углекислый барий 8,2-8,4; глинозем 1,7-1,9; углекислый кальций 0,8-0,9 и магнийфосфатную связку 9,3-11,5 [3].

Керамический материал из известной шихты получают следующим образом. Шихту, состоящую из талька, оксида магния, глинозема, углекислого бария и углекислого кальция, спекают при температуре 1300 °С. Полученный спек размалывают в шаровой мельнице до удельной поверхности $(6,5\text{-}6,9)\cdot 10^3$ см^2/г. Размолотый спек смешивают с магнийфосфорной связкой в количестве 11,5 мас. % при комнатной температуре. При этом связку готовят следующим образом: растворяют оксид магния (4-6 мас. %) в фосфорной кислоте (94-96 мас. %) плотностью 1,74-1,84 г/см^3 при нагревании до температуры 90 °С в течение 30 мин. Оксид магния предварительно прокаливают до температуры 1000 °С на воздухе. Далее из полученной смеси прессуют образцы при давлении 800-1000 кг/см^2. Для придания достаточной механической прочности и диэлектрических характеристик отпрессованные образцы подвергают прокалке при температуре 500 °С.

К причинам, препятствующим достижению указанного ниже технического результата при использовании известного состава шихты, принятой за прототип, относят то, что в ее составе содержится магнийфосфорная связка, требующая специального приготовления, и, кроме этого, получение изделий из нее экономически невыгодно, поскольку применяется двухступенчатый метод, включающий несколько термических обработок.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является обеспечение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) более $90 \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$ при заданном комплексе электрофизических и прочностных характеристик.

Поставленная задача достигается тем, что шихта для получения форстеритовой керамики, содержащая тальк и оксид магния, отличающаяся тем, что дополнительно содержит оксид марганца в качестве модифицирующей добавки и бентонит при следующем соотношении компонентов, мас. %: тальк 64-65; оксид магния 20-31; оксид марганца 5-15 и бентонит (сверх 100 %) 5.

В качестве связующего для лучшего сцепления частиц порошка применялись клей ПВА и КМЦ. Все компоненты смешивали и измельчали до получения однородной шихты путем совместного сухого помола. Затем порошок увлажнялся до 8-10 %. Для усреднения состава по влажности масса протиралась через сито № 1 и вылеживалась в течение суток. Перед формованием массу снова протирали через сито № 1.

Получение образцов осуществлялось методом полусухого прессования. Образцы прессовали на гидравлическом прессе, удельное давление прессования составляло 20-30 МПа.

Сушка изделий велась в сушильном шкафу при температуре 100±5 °С до остаточной влажности 1,5 %. Обжиг образцов осуществлялся в электрической печи при температуре 1300 °С со скоростью подъема температуры 200 °С/ч и выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Сопоставительный анализ свойств заявляемого и известного керамического материала приведен в таблице.

Свойства заявляемого и известного керамического материала

Наименование компонентов и свойств	Состав шихты керамической массы и показатели свойств			Состав шихты керамической массы и показатели свойств (прототип)
	1	2	3	
Тальк, мас. %	65,0	64,0	64,0	58,0-59,0
Оксид магния, мас. %	30,0	26,0	21,0	19,8-20,5
Оксид марганца, мас. %	5,0	10,0	15,0	
Бентонит (сверх 100 %), мас. %	5,0	5,0	5,0	-
Углекислый барий, мас. %	-	-	-	8,2-8,4
Глинозем, мас. %	-	-	-	1,7-1,9
Углекислый кальций, мас. %	-	-	-	0,8-0,9
Магнийфосфорная связка, мас. %	-	-	-	9,3-11,5
Температура обжига, °С	1300	1300	1300	1300
Водопоглощение, %	10,5	9,8	8,6	1,4
Плотность кажущаяся, кг/м^3	2400	2480	2500	2200
ТКЛР при 400 °С, $\alpha \cdot 10^6 К^{-1}$	9,27	9,2	9,14	9,2
Механическая прочность при сжатии, МПа	49,6	48,8	48,2	30-40 кгс/см^2 (3-4 МПа)
Удельное объемное сопротивление при 100 °С, Ом·м	$3 \cdot 10^{12}$	10^{13}	$5 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{12}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 20 °С и частоте 10^6 Гц, tg δ	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	$1{,}30 \cdot 10^{-3}$	$1{,}37 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-1}$
Диэлектрическая проницаемость при 20 °С и частоте 10^6 Гц	-	-	-	3,0

Как видно из данных, представленных в таблице, заявляемый материал обладает более высокой механической прочностью и меньшими диэлектрическими потерями по сравне-

нию с прототипом. Кроме того, благодаря повышенному водопоглощению, материал обеспечивает необходимую скорость фильтрации в электролитическом ключе, керамический материал прототипа с водопоглощением 1,4 % практически непроницаем для жидкости.

Полученные керамические материалы из заявляемых составов имеют необходимые значения ТКЛР, механической прочности и удельного объемного сопротивления, что предопределяет возможность их использования в качестве электролитических ключей для спаев с электродными стеклами, применяемыми в pH-метрических приборах.

Источники информации:

1. Заявка 2000100708/03, 2000.
2. RU 2380337 C1, МПК C 04B 33/13, 2010.
3. SU 537983 A1, МПК^5 C 04B 35/20, 1975 (прототип).

Национальный центр интеллектуальной собственности.
220034, г. Минск, ул. Козлова, 20.