

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 12848

(13) С1

(46) 2010.02.28

(51) МПК (2009)  
С 04В 35/18

## (54) ТЕРМОСТОЙКАЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННАЯ КЕРАМИКА

(21) Номер заявки: а 20080770

(22) 2008.06.12

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Орехова Светлана Ефимовна; Дятлова Евгения Михайловна; Салыщиц Ольга Игоревна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВУ 7951 С1, 2006.

RU 2052422 С1, 1996.

RU 2028993 С1, 1995.

RU 2040511 С1, 1995.

SU 682479, 1979.

JP 7-187765 А, 1995.

JP 3-45557 А, 1991.

(57)

Термостойкая электроизоляционная керамика, содержащая  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , отличающаяся тем, что дополнительно содержит  $\text{MnO}$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:

$\text{SiO}_2$	47,6-50,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32,3-34,0
$\text{MgO}$	3,2-10,0
$\text{MnO}$	6,0-16,9.

Изобретение относится к керамической промышленности, в частности к изготовлению технической керамики с близким к нулю температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и достаточно высокими электроизоляционными свойствами, и может быть использовано при изготовлении конструкционных керамических элементов, способных работать в условиях одновременного воздействия электрических полей и резких температурных перепадов, не разрушаясь и сохраняя механические, тепло- и электрофизические свойства.

Известен муллито-кордиеритовый керамический материал [1] с низким  $((5-24) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$  термическим расширением и специфическими диэлектрическими параметрами. Он получен из предварительно синтезированного при  $1350^\circ\text{C}$  кордиерита со смесью цирконийсодержащих (хлорид циркония, оксихлорид циркония, бромид циркония, гидроксид циркония) и фосфорсодержащих (оксид фосфора, бромид фосфора, циркониевые и фосфорные флюориды) сырьевых материалов. Недостатками этой керамики являются высокая температура спекания ( $1200-1450^\circ\text{C}$ ) и неспособность выдерживать температурные нагрузки выше  $450-600^\circ\text{C}$ . Кроме того, для получения материала используются дорогостоящие цирконийсодержащие компоненты. Летучесть соединений циркония и фосфора не позволяет достаточно точно воспроизводить состав материала, и при температурных воздействиях (обжиг) выделяются токсичные вещества.

## ВУ 12848 С1 2010.02.28

Известен состав для получения керамических термостойких и химически-стойких электроизоляционных материалов, включающий следующие компоненты, мас. %: оксид магния 0,2-5,2; глинозем 0,5-13,4; кремнезем 50,7-51,4; алюмомагнезиальная шпинель 30,0-48,6 [2]. Существенным недостатком синтеза указанного материала является необходимость дополнительной операции получения алюмомагнезиальной шпинели путем термообработки шлака алюмомагнезиального производства с определенным режимом при температуре 800-1300 °С.

Известен термо- и коррозионностойкий малорасширяющийся керамический материал [3], полученный на основе системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  и рекомендуемый для использования в двигателях газовых турбин. Материал предпочтительно содержит, мас. %:  $MgO$  3-13;  $Al_2O_3$  29-44;  $SiO_2$  40-51;  $ZrO_2$  3-17. ТКЛР материала составляет  $(19-45) \cdot 10^{-7} K^{-1}$  в интервале 25-1000 °С.

Существенным недостатком является сложность технологического процесса синтеза керамики. В качестве сырья используют циркон и компоненты для формирования кордиерита ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ). Образцы в виде брусков проходят две стадии обжига: первый при температуре 1000 °С в течение 15 ч; второй - при 1400 °С в течение 4 ч, что требует значительных энергетических затрат. Кроме этого, значения ТКЛР материала колеблются в широком интервале.

Известна керамика, содержащая, мас. %:  $SiO_2$  45,5-38,3;  $Al_2O_3$  33,3-31,5;  $MgO$  6,20-3,80;  $Li_2O$  5,0-7,0;  $ZrO_2$  8,0-13,4;  $P_2O_5$  2,0-6,0 [4]. Исходными компонентами для ее синтеза служат глина, тальк, карбонат лития, глинозем технический, циркониевый концентрат и ортофосфорная кислота. Для получения указанного материала используются дорогостоящие компоненты и наличие в составе керамики значительного количества оксида лития  $Li_2O$  (5,0-7,0 мас. %) приводит к отсутствию высоких электроизоляционных свойств. Кроме того, использование ортофосфорной кислоты усложняет технологический процесс.

Известен состав кордиеритовой керамики [5], содержащий, мас. %:  $SiO_2$  33,0-46,0;  $Al_2O_3$  37,0-57,0;  $MgO$  5,5-15,0;  $ZnO$  0,4-1,7;  $Na_2O + K_2O$  1,0-3,0;  $ZrO_2$  0-5,0. Сырьевыми компонентами являются нефелин-сиенит, каолин, тальк, глина, глинозем, оксид цинка, бентонит и циркон. ТКЛР составляет  $(29-41) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ .

Присутствие в составе указанного материала легкоплавких  $Na_2O + K_2O$  не обеспечивает достаточной термостойкости и высокого электрического сопротивления. Кроме того, присутствие большого количества  $Al_2O_3$  приводит к необходимости повышения температуры обжига до 1300-1350 °С.

Известен керамический материал, устойчивый к термоударам [6], содержащий, мас. %:  $Li_2O$  1,5-6,5;  $MgO$  1,0-10,0;  $Al_2O_3$  14,0-30,5;  $SiO_2$  58,0-83,0, который после спекания при 1300 °С содержит в качестве основных кристаллических фаз петалит (сподумен) и кордиерит с низким температурным коэффициентом линейного расширения. Для получения этого керамического материала необходимо синтезировать алюмосиликат лития (петалит и сподумен), а затем дополнить его состав недостающими количествами каолина, магнезиального материала (талька), кварца, приготовить смесь, отформовать и обжечь.

Известна керамика, содержащая, мас. %:  $SiO_2$  48,7-49,5;  $Al_2O_3$  37,5-38,2;  $MgO$  4,1-6,8;  $Li_2O$  6,0-8,4;  $ZnO$  0,2-0,6 [7]. Исходными компонентами для ее синтеза служат глина, тальк, карбонат лития и глинозем технический. Недостатком технологии указанного материала является довольно высокая температура обжига (1200 °С). Материал характеризуется колебаниями значений ТКЛР в широких пределах  $(0,18-6,5) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ . Содержание в составе материала значительного количества оксида лития  $Li_2O$  (6,0-8,4 мас. %) не позволяет обеспечить высокие электроизоляционные свойства керамики.

Известна керамическая масса для изготовления термостойкой керамики [8], включающая следующие компоненты, мас. %: глина 34,5-49,0; сырой тальк 32,5-35,0; гидроксид алюминия 11,0-32,5; сверхтонкий порошок металлического алюминия (СТП) 0,5-5,0. Наличие дополнительной операции получения СТП алюминия методом электрического

взрыва проводника и длительная выдержка (6 ч) при довольно высокой температуре обжига (1200 °С) приводят к значительным затратам топливно-энергетических ресурсов.

Известна керамическая композиция для изготовления термостойких керамических материалов, содержащая следующие компоненты, мас. %: огнеупорная глина 20-25; каолин 5-20; глинозем 15-30; тальк 25-50; легкоплавкая глина кирпичного производства 5-15 [9]. Образцы материала из такой композиции при высокой температуре их обжига (1240-1280 °С) обладают довольно высокими значениями водопоглощения (13-14 %). Кроме того, присутствие в составе материала легкоплавкой глины, содержащей в значительном количестве оксиды щелочных металлов и железа, не обеспечивает высоких значений электрического сопротивления керамики.

Наиболее близкой к заявляемой по технической сущности и достигаемому результату является керамика, содержащая, мас. %:  $\text{SiO}_2$  36,0-42,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  32,0-35,5;  $\text{MgO}$  7,0-9,0;  $\text{Li}_2\text{O}$  3,0-6,0;  $\text{MnO}_2$  8,5-11,0;  $\text{TiO}_2$  3,5-6,0 [10]. Исходными компонентами для ее синтеза служат глина, тальк, карбонат лития, глинозем технический, пиролюзит и диоксид титана. Недостатками указанного материала является наличие в его составе дорогостоящих компонентов, а также значительного количества оксида лития  $\text{Li}_2\text{O}$  (3,0-6,0 мас. %), что не обеспечивает высоких электроизоляционных свойств и снижает температурный интервал эксплуатации керамического материала.

Задача предполагаемого изобретения - получение керамики с близким к нулю коэффициентом термического расширения и высоким электрическим сопротивлением, а также снижение температуры обжига.

Решение поставленной задачи достигается тем, что заявляемая термостойкая электроизоляционная керамика, включающая  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  дополнительно содержит  $\text{MnO}$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:  $\text{SiO}_2$  50,0-47,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  34,0-32,3;  $\text{MgO}$  10,0-3,2;  $\text{MnO}$  6,0-16,9.

Отличительной особенностью предлагаемого изобретения является дополнительное введение в состав керамической массы оксида марганца (II). Количественное сочетание всех используемых компонентов позволяет получить керамику со стабильным фазовым составом, обеспечивающим близкий к нулю ТКЛР, высокие значения удельного объемного электрического сопротивления и достаточную механическую прочность при не высокой температуре обжига.

С целью формирования твердого раствора алюмосиликатного ряда  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  при обжиге системы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  применение оксида марганца (II) не известно и предлагается впервые. Присутствие оксида марганца (II) в исследуемых составах обеспечивает заданные термические, электрофизические и физико-химические свойства материала.

Известно [11], что образование Mg-кордиерита  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  происходит при температуре 1300-1400 °С и идет через образование промежуточного энстатита и кварцеподобной кристаллической фазы. Введение  $\text{MnO}$  в систему  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  приводит к формированию более легкоплавких эвтектик [11], интенсифицируя процесс спекания керамических композиций. Кристаллические решетки Mg- и Mn- кордиерита относятся к одному типу, поэтому формирование твердого раствора  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ - $\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  значительно облегчается в присутствии образовавшегося в более раннем периоде обжига  $\text{Mn}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . Это позволяет получить спекшийся материал с меньшей дефектностью структуры при достаточно низких температурах спекания (1050-1150 °С).

Электронная формула иона  $\text{Mn}^{2+}$  способствует уплотнению структуры керамического материала и снижает подвижность примесных ионов проводимости, что обуславливает высокие значения удельного объемного электрического сопротивления разработанного материала. Большая степень ковалентности химической связи в оксиде Mn-O по сравнению с Mg-O приводит к увеличению прочности химических связей, обуславливая, тем самым, высокую механическую прочность и низкий ТКЛР керамического материала.

# ВУ 12848 С1 2010.02.28

Исходными компонентами для синтеза керамического материала являются глина веселовская Веско-Гранитик (ТУ У 14.2 00282049-001-2002), тальк онотский (ТУ 2125-159-90), глинозем ГН-2 (ГОСТ 6912-87) и карбонат марганца (II) (ГОСТ 7205-54, марка "ч").

Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

## Химический состав сырьевых материалов

№	Компоненты	Содержание оксидов, мас. %										
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MnO	П.п.п.
1.	Глина веселовская	53,74	30,16	0,87	0,98	0,80	0,72	1,54	0,83	0,24	-	10,12
2.	Тальк онотский	62,50	0,50	31,10	0,40	-	0,50	-	-	-	-	5,00
3.	Глинозем технический	-	99,98	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02
4.	Карбонат марганца (II) (марка "ч")	-	-	-	-	-	-	61,7	-	-	-	38,3

При использовании природных сырьевых материалов в состав опытных масс с ними вводится незначительное количество (до 1,0 мас. %) примесных оксидов (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, R<sub>2</sub>O), содержание которых не оказывает ощутимого влияния на свойства заявляемого объекта.

Изобретение поясняется конкретными примерами.

### Пример 1.

Керамическую массу получали по традиционной керамической методике, включающей подготовку сырьевых материалов, их дозировку, тщательное перемешивание с одновременным измельчением до остатка на сите № 0063 1-2 %, последующее увлажнение водой до формовочной влажности 7-10 % и гранулирование частиц через сито с размерами отверстий 1,0 мм. Полученный пресс-порошок вылеживался в течение суток в закрытом виде для выравнивания влажности. Образцы в виде дисков и балочек прессовали на гидравлическом прессе под давлением 20 МПа. Спекание образцов, высушенных при температуре 100 ± 5 °С, проводилось в электрической печи при температуре (1050-5150) ± 10 °С с выдержкой при максимальной температуре 60 мин. Среда обжига слабо восстановительная. Для обеспечения присутствия в составе материала соединений Mn (II) рекомендуется введение в состав керамической массы 0,1 - 0,3 % аморфного углерода.

Остальные примеры выполнялись аналогично. Расчетные составы их масс приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Химические составы заявляемых масс и прототипа

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Li <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
1	50,0	34,0	10,0	6,0	-	-	-
2	48,8	33,1	6,6	11,5	-	-	-
3	47,6	32,3	3,20	16,9	-	-	-
Прототип [10]	36,0	32,0	9,0	-	6,0	11,0	6,0

Расчетное содержание оксидов в синтезируемой керамике обеспечивается сырьевыми материалами, количества которых приведены в таблице 3.

# ВУ 12848 С1 2010.02.28

Таблица 3

**Шихтовые составы заявляемых масс и прототипа, мас. %**

№ п/п	Наименование сырья	Номер состава			Прототип [10]
		1	2	3	
1	Глина веселовская	45,62	55,59	62,04	33,60
2	Тальк онотский	26,63	17,65	8,30	28,12
3	Глинозем технический	14,33	11,12	7,55	20,94
4	Карбонат марганца (II)	13,42	15,64	22,11	-
5	Пирролюзит	-	-	-	11,00
6	Литий углекислый	-	-	-	14,68
7	Диоксид титана	-	-	-	5,60

Свойства полученных керамических материалов приведены в таблице 4.

Таблица 4

**Физико-химические, тепло- и электрофизические свойства заявляемых масс и прототипа**

Наименование свойств	Состав			Прототип [10]
	1	2	3	
Температура обжига, °С	1150	1150	1050	1100
Водопоглощение, %	3,6	3,2	1,7	1,5
Пористость, %	7,8	7,5	4,3	-
$\alpha \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$ (ТКЛР)	1,28	0,84	0,72	0,159
Удельное объемное электрическое сопротивление, $\rho_v$ , Ом·см	$10^{10}-10^{11}$	$10^{10}-10^{11}$	$10^{10}-10^{11}$	-

Как видно из приведенных данных (табл. 2 и 3), заявляемый керамический термостойкий электроизоляционный материал по сравнению с прототипом не содержит в своем составе дорогостоящих компонентов (диоксид титана, карбонат лития, пирролюзит). Отсутствие в составе заявляемого керамического материала оксида лития способствует его высоким значениям удельного объемного электрического сопротивления  $10^{10}-10^{11}$  Ом·см по сравнению с прототипом, не обладающим электроизоляционными свойствами вследствие наличия в его составе значительного количества оксида лития. Как видно из табл. 4 заявляемый термостойкий электроизоляционный материал имеет низкие значения ТКЛР  $(1,28-0,72) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  в интервале температур 20-400 °С, высокие значения удельного объемного электрического сопротивления  $10^{10}-10^{11}$  Ом·см, небольшое водопоглощение (1,7-3,6 %) и пористость (менее 8 %). Температура обжига такой керамики на 100-250 °С ниже, чем у известных аналогов, что позволит обеспечить экономию энергетических ресурсов. За счет высоких тепло- и электрофизических свойств увеличится срок эксплуатации и долговечность конструкционных керамических изделий различного назначения.

Изобретение позволит расширить номенклатуру изделий, работающих в современных электротехнических установках (индукторах, печах сопротивления, плазмотронах и др.) в условиях резких температурных перепадов, не разрушаясь и сохраняя заданные показатели тепло-, электрофизических и механических свойств.

Данное изобретение может быть внедрено на многих предприятиях машиностроительной отрасли для термо- и электроизоляции печей в литейных, термических и кузнечных цехах.

# BY 12848 C1 2010.02.28

## Источники информации:

1. Способ получения керамики на основе кордиерита с низким термическим расширением: пат. 4495300 США, МПК С 04В 35/18; 35/20; 35/48. / Shiro Sano, Nagoya. - № 431560 заявл. 30.09.82; опубл. 12.10.85 // Изобретения стран мира. - 1985. - Вып. 54. - № 9. - С. 36.
2. Шихта для получения кордиерита: пат. 2040511 РФ, МПК<sup>6</sup> С 04В 35/195 / А.А. Дабижа, Н.А. Дабижа, С.Ф. Шмотоев, В.А. Черемисинов. - № 94007016/33; заявл. 28.02.94; опубл. 27.07.95 // Изобретения. - 1995. - № 21. - С. 161.
3. Высокотемпературная коррозионно-устойчивая керамика с низким коэффициентом термического расширения: пат. 4292083 США, МПК С 04В 35/04; 35/10; 35/14; 35/48. / Harry W Ranch, Sr., Lionville, Pa. - № 141507; заявл. 18.04.80; опубл. 16.07.85 // Изобретения в СССР и за рубежом. - 1982. - Вып. 54. - № 7. - С. 36.
4. Керамика с низким термическим расширением: пат. 9352 Респ. Беларусь, МПК<sup>7</sup> С 04В 35/18 / Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, Е.С. Какошко, О.И. Салычиц. - № а20041012; заявл. 02.11.04; опубл. 30.06.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. - 2007. - № 3. - С. 83.
5. Высокопрочная кордиеритовая керамика: пат. 42686311 США, МПК С 04В 33/24. / Dennis M. Verdow, Lancaster, Ohio. - № 90470; заявл. 01.11.79; опубл. 03.02.82 // Изобретения в СССР и за рубежом. - 1982. - Вып. 54. - № 2. - С. 49.
6. Керамический материал, устойчивый к термоударам, и способ его изготовления: пат. 3031865 Япония, МПК<sup>7</sup> С 04В 35/19. / Mizuno Ги Kuzo. - № 08206066 заявл. 05.08.96; опубл. 10.04.2000. // Изобретения стран мира. - 2001. - Вып. 40 - № 4. - С. 13.
7. Керамический материал: а.с. 1301819 СССР, МПК С 04В 35/18 / Н.М. Бобкова, Е.М. Дятлова, В.В. Тижовка, О.В. Тижовка, Л.А. Залеская; Бел. гос. технол. ун-т. - № 3928987/29-33; заявл. 11.07.85; опубл. 07.04.87 // Открытия. Изобрет. - 1987. - № 13. - С. 99.
8. Состав шихты для получения кордиеритовой керамики: пат. 2211199 РФ, МПК<sup>7</sup> С 04В 35/18. / Т.А. Хабас, Е.А. Костяная, В.И. Верещагин, А.П. Ильин, А.А. Кирчанов, Т.В. Вакалова; - № 2002111817/03; заявл. 30.04.2002; опубл. 27.08.2003 // Изобретения. - 2003. - № 24. - С. 709.
9. Композиции для изготовления термостойких керамических изделий: пат. 94011934 РФ, МПК<sup>6</sup> С 04В 35/20; 35/18. / И.М. Бердичевский, Е.Я. Бердичевская; - № 94011934/33; заявл. 05.04.95; опубл. 27.12.95. // Изобретения. - 1995. - № 36. - С. 111.
10. Керамический термостойкий материал: пат. 7951 Респ. Беларусь, МПК<sup>7</sup> С 04В 35/18 / Е.М. Дятлова, С.Е. Баранцева, Е.С. Какошко, В.В. Тижовка, Н.В. Смольская; заявитель Бел. гос. ун-т. - № а 20030915; заявл. 02.10.03; опубл. 30.06.05 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. - 2006. - Вып. 57. - № 2. - С. 75 (прототип).
11. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные силикатные системы / Н.А. Торопов [и др.]; под ред. В.П. Барзаковского. - Вып. 3-й. - Л.: Наука, 1972. - 448с.