



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C04B 35/14 (2022.08); H01B 1/16 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2021138061, 21.12.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.12.2021

Дата регистрации:  
09.01.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.12.2021

(45) Опубликовано: 09.01.2023 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1,  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦИС для МИЦ КР.,  
Амелина Ксения Евгеньевна

(72) Автор(ы):

Нелюб Владимир Александрович (RU),  
Бородулин Алексей Сергеевич (RU),  
Чуков Николай Александрович (RU),  
Селезнев Вячеслав Александрович (RU),  
Синянский Владимир Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение высшего образования  
"Московский государственный технический  
университет имени Н.Э. Баумана  
(национальный исследовательский  
университет) (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2106325 C1, 10.03.1998. UA 18282  
A, 25.12.1997. RU 2066514 C1, 10.09.1996. RU  
2154361 C1, 10.08.2000. DE 3011297 A1,  
02.10.1980.

(54) Электропроводный композиционный материал на керамической основе

(57) Реферат:

Изобретение относится к электропроводному композиционному материалу на керамической основе. Технический результат заключается в улучшении эксплуатационной надежности электрических нагревателей, упрощении технологического процесса. Электропроводный композиционный материал на керамической основе, содержащий смесь компонентов диэлектрической матрицы и электропроводного наполнителя для изготовления нагревателей систем прямого электрического нагрева, при этом

в качестве компонентов диэлектрической матрицы используют дисперсный порошок трепела или диатомита, а для электропроводного наполнителя - дисперсный порошок оксида цинка или фехраля или порошок ПРХ 18Н9 при следующем их содержании, мас. %: диэлектрическая матрица - 55-85, электропроводный наполнитель - 15-45, при размере фракций дисперсных порошков не более 1.2 мм. 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 787 509**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.  
*C04B 35/14* (2006.01)  
*H01B 1/16* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C04B 35/14 (2022.08); H01B 1/16 (2022.08)*

(21)(22) Application: **2021138061, 21.12.2021**(24) Effective date for property rights:  
**21.12.2021**Registration date:  
**09.01.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **21.12.2021**(45) Date of publication: **09.01.2023** Bull. № 1

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,  
MGTU im. N.E. Baumana, TSIS dlya MITS KR.,  
Amelina Kseniya Evgenevna

(72) Inventor(s):

**Neliub Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Borodulin Aleksei Sergeevich (RU),  
Chukov Nikolai Aleksandrovich (RU),  
Seleznev Viacheslav Aleksandrovich (RU),  
Sinianskii Vladimir Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
uchrezhdenie vysshego obrazovaniia  
"Moskovskii gosudarstvennyi tekhnicheskii  
universitet imeni N.E. Baumana (natsionalnyi  
issledovatel'skii universitet) (MGTU im. N.E.  
Baumana) (RU)**

**(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL BASED ON CERAMIC**

(57) Abstract:

FIELD: electrically conductive composite material on a ceramic base

SUBSTANCE: invention relates to an electrically conductive composite material on a ceramic base.

EFFECT: invention improves the operational reliability of electric heaters, simplify the process. An electrically conductive composite material on a ceramic basis containing a mixture of components of a dielectric matrix and an electrically conductive filler for the manufacture of heaters for direct electric heating

systems, while dispersed powder of tripoli powder or diatomite is used as components of the dielectric matrix, and for an electrically conductive filler - dispersed powder of zinc oxide or fechral or powder of PRX 18H9 with their following content, wt.%: dielectric matrix – 55-85, electrically conductive filler – 15-45, with the size of the fractions of dispersed powders not exceeding 1.2 mm.

1 cl, 1 tbl

RU 2 787 509 C1

RU 2 787 509 C1

Изобретение относится к электропроводному (или электропроводящему) композиционному материалу на керамической основе для изготовления нагревателей систем прямого электрического нагрева, например, в бытовых тепловентиляторах, в химической промышленности в условиях агрессивных сред, в обогревателях воздухопроводов приточной вентиляции, в системах обогрева промышленного оборудования в труднодоступных местах в виде нагревателей сложной формы, для обогрева резервуаров с жидкостями или газами, в нагревателях промышленных печей и т.д.

Известна электропроводящая композиция (патент RU 1572305, опубл. 20.05.1995 г.) для изготовления толстопленочных проводников. Композицию готовят смешением стеклосвязки со смесью соединений никеля с бором, причем стеклосвязка имеет состав, мас. %: PbO 61,4-65,7; ZnO 8,2-11,9; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11,6-13,8; TiO<sub>2</sub> 8,0-9,5; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,2-0,4; CuO 4,9-5,4, а смесь соединений никеля с бором, мас. %: Ni 90-95, B 5-10. Содержание компонентов в электропроводящей композиции, масс. %: смесь соединений никеля с бором 75-95, стеклосвязка 5-25. К полученной композиции добавляли органическое связующее на основе этилцеллюлозы. Пасту наносили на подложки и подвергали отжигу при 550-750°C.

Использование электропроводящей композиции в виде пасты наносимой на подложки из стекла, ситалла или керамики ограничивает возможность использования данной композиции по изготовлению нагревателей в системах прямого электрического нагрева.

Изготовление композиции из исходных компонентов с квалификацией «Ч» или «ХЧ» повышает затратную часть по изготовлению данного материала.

Известен электропроводный композиционный материал на керамической основе (патент RU № 2033986, опубл. 30.04.1995 г.) для изготовления запальных свечей поверхностного разряда, применяемых в двигателях внутреннего сгорания. Состав данного материала содержит электропроводящие оксиды металлов и диэлектрическую матрицу на основе тугоплавкого стекла при следующем их содержании мас. %: оксид титана 28 - 30; оксид циркония 8 - 10; тугоплавкий металл VI группы периодической системы 10 - 12; тугоплавкое стекло 48 - 54. Недостатком данного полупроводникового материала является использования оксидов квалификации «Ч» и «ХЧ».

Известен керамический нагревательный элемент и способ его изготовления (патент RU 2154361, опубл. 09.02.1999 г.), представляющий собой подложку из нитрида алюминия и нагревательный проводник с примесями. Нагревательный проводник, контактные и монтажные площадки выполнены из тугоплавкого металла типа вольфрама, и/или молибдена, и/или никеля с примесями из того же материала, что и подложка. Нагревательный проводник наносят и вжигают в подложку, нагревательный проводник, контактные и монтажные площадки вжигают в подложку совместно и одновременно с ее спеканием в защитной газовой атмосфере азота в смеси с водородом или без него при 1700-1900°C.

Недостатком данного материала является технологическая операция вжигания, а также необходимость создания в процессе спекания бескислородной атмосферы. Керамический нагревательный элемент не предназначен для эксплуатации в системах прямого электрического нагрева.

Известен электропроводный композиционный материал на керамической основе, содержащий диэлектрическую матрицу на основе минерального сырья и электропроводный наполнитель для изготовления нагревателей систем прямого электрического нагрева - патент RU № 2106325, опубл. 10.03. 1998 г. В качестве минерального сырья диэлектрической матрицы используют легкоплавкую глину, а в

качестве электропроводного наполнителя - графит.

Полученная электропроводящая графитокерамика используется для изготовления нагревателей систем прямого электрического нагрева. Данное техническое решение является ближайшим аналогом настоящего изобретения.

5 Для производства электропроводящего графитокерамического материала используют сырьевую смесь, содержащую 10 - 30 мас.% кристаллического графита и 70 - 90 мас.% легкоплавкой глины, обжиг изделий ведут в условиях, ограничивающих доступ воздуха, при температуре от 700° до 800°С. Полученный материал имеет электрическое  
сопротивление от  $1,8 \cdot 10^2$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  Ом·м.

10 Обжиг данного электропроводного композиционного материала при изготовлении нагревателей ведут при температуре 600 - 700°С в бескислородной среде для исключения выгорания графита, что усложняет технологический процесс.

Использование электропроводящей графитокерамики технологически ограничено для нагревателей эксплуатируемых в температурной области более 300-400°С, т.к. при  
15 превышении данного температурного режима значительно снижается электропроводность графита.

Значительные отличия в физико-механических свойствах используемых компонентов по насыпной плотности, пластичности усложняют процесс получения гомогенности  
20 керамической массы при изготовлении нагревателей, При смешивании используемых компонентов в водной среде происходит агломерация частиц и не исключается выход частиц графита на поверхностный слой керамической массы, что может привести к дестабилизации электрической мощности нагревателей при эксплуатации.

Кроме того, высокая тиксотропия глины усложняет технологический процесс на  
25 производственных площадях.

В целом указанные обстоятельства свидетельствуют о неэффективности используемых  
30 сырьевых компонентов в составе данного электропроводного композиционного материала для изготовления нагревательных элементов систем прямого электрического нагрева по такому показателю как стабильность эксплуатационной надежности нагревателей, особенно, в температурной области, превышающей 400°С.

35 Технический результат настоящего изобретения заключается в улучшении эксплуатационной надежности используемого в нагревателях электропроводного композиционного материала за счет выбора и подбора количественного состава сырьевых компонентов синергетически совместимых по физико-механическим свойствам и эксплуатационно надежными в широком температурном режиме, а так же в упрощении  
технологического процесса и его коммерческой целесообразности за счет исключения при обжиге исходной смеси бескислородной среды и использования исходных  
компонентов без квалификации «Ч» или «ХЧ».

Для достижения технического результата предложен электропроводный  
40 композиционный материал на керамической основе, содержащий смесь компонентов диэлектрической матрицы и электропроводного наполнителя для изготовления нагревателей систем прямого электрического нагрева, согласно изобретению, в качестве компонентов диэлектрической матрицы используют дисперсный порошок трепела или диатомита, а для электропроводного наполнителя дисперсный порошок оксидов  
45 металла при следующем их содержании, мас. %: дисперсный порошок трепела или диатомита – (55–58), оксиды металлов - (15-45) при размере фракций дисперсных порошков не более 1.2 мм и при удельном электрическом сопротивлении нагревателей от  $1,05 \cdot 10^{-2}$  до  $2,2 \cdot 10^2$  Ом·м.

Согласно изобретению, в качестве дисперсного порошка оксидов металла используют

оксид цинка или фехраля или порошок ПРХ 18Н9 .

Используемые при реализации изобретения дисперсные порошки трепела (цеолит) или диатомита и названных оксидов металла при указанном их количественном содержании в получаемой композиции для электрических нагревателей улучшают эксплуатационную надежность последних в температурном режиме, превышающем 400°С за счет исключения деградации компонентов матрицы и плавления оксидов металла при высоких температурах эксплуатации. Улучшению эксплуатационной надежности эксплуатируемых электрических нагревателей способствует использование для электропроводного материала фракционного состава названных порошков, пластичность порошков диатомита и цеолита в водной среде, применение порошков оксидов металла по объемному весу, превышающему аналогичные показатели компонентов матрицы, что в целом улучшает гомогенность системы при смешивании компонентов с равномерным распределением фракций порошков оксидов металла во внутреннем объеме диалектрической матрицы.

Реализация изобретения упрощает процесс изготовления нагревателей, снижает коммерческие затраты за счет исключения из процесса бескислородной среды при обжиге исходной смеси используемых компонентов без квалификации их по индексам «Ч» или «ХЧ», а также за счет использования в электропроводном композиционном материале таких физических свойств компонентов, как сыпучесть, что существенно при транспортировке, хранении, смешивании компонентов и технологической безопасности.

При анализе известного уровня техники не выявлено технических решений с совокупностью признаков, соответствующих заявляемому техническому решению и обеспечивающему описанный выше технический результат, что свидетельствует о соответствии заявляемого технического решения критериям изобретения «новизна», «изобретательский уровень», «промышленная применимость».

Для изготовления электропроводного композиционного материала на керамической основе используют следующие сырьевые материалы.

Компоненты для диалектрической матрицы на основе трепела (цеолит) или диатомита: Трепел (цеолит) химического состава:  $\text{SiO}_2$  – 73,2-86,1%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5,9-10,2%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,2-4,5%,  $\text{CaO}$  – 0,4-6,7%,  $\text{MgO}$  – 0,6-1,2%, прочее 4,7-8,5%. Используется для получения конструкционных материалов, предпочтительно, с областью применения от минус 100°С до плюс 700°С. Фракционный состав порошка цеолита 0,3-0,7; 0,7-1,5; 1,5-3,0 (или под заказ). Внешний вид: гранулы светло – серого цвета, белого цвета; без запаха. Пористость: 37,25 – 55,72% Плотность: 2,03 – 2,37 г/см<sup>3</sup>. Механическая прочность на раздавливание: при 20°С - 46 кг/см<sup>2</sup>, при 250°С - 59 кг/см<sup>2</sup>.

Диатомит - рыхлые или сцементированные кремнистые отложения, осадочная горная порода белого, светло-серого или желтоватого цвета, состоящая более чем на 50% из панцирей, химический состав:  $\text{SiO}_2$  – 78,55%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{TiO}_2$  – 8,68%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{FeO}$  – 4,34%,  $\text{CaO}$  – 0,57%,  $\text{MgO}$  – 0,83%, прочее 6,6 % - химического состава:  $\text{SiO}_2$  – 78,55 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{TiO}_2$  – 8,68%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{FeO}$  – 4,34%,  $\text{CaO}$  – 0,57%,  $\text{MgO}$  – 0,83%, прочее 6,6%.

Технологические особенности: химическая инертность, пористость низкая плотность (насыпная плотность 0,4 г/см<sup>3</sup>), усиление огнеупорных качеств продукции, способен выдерживать циклические изменения температур, не подвержен воздействию газов, металлов, шлака.

Электропроводный наполнитель на основе дисперсных порошков оксидов металла:

Оксид цинка: Содержание соединений Zn при пересчете на ZnO (массовая доля) не менее 99,7%; Содержание соединений Pb при перерасчете на PbO (массовая доля) не более 0.01%; Содержание водорастворимых веществ (массовая доля) не более 0.06%;

Фехралевый порошок X15Ю5 или X15Ю5Г (сплав железо-хром-алюминий, прецизионный сплав); химический состав: Cr 12-27%; Al (3,5-5,5%); Si (1%); Mn (0,7%); Fe – остальное. Размер частиц: до 100 мкм, порошок серебристого цвета, температура плавления 1490°C, плотность 7,2 г/см<sup>3</sup>;

Порошок ПРХ 18Н9 по ГОСТ 14086-68. Порошки, распыленные из нержавеющей хромоникелевых сталей и никеля. Химический состав С до 0,12%; Mn до 1%, Ni – 8-11%; S до 0,02; P – до 0,035%, Cr – 16-20%; Fe – остальное. Размер фракций 0,1-0,8 (мм), Плотность (насыпная) - 2,2-4,0 г/см<sup>3</sup>.

Изготовление электропроводного композиционного материала на керамической основе с использованием данного композиционного материала для электрических нагревателей осуществляли следующим образом: трепел или диатомит с карьерной влажностью 39-40% подсушивают до остаточной влажности 15-20%, дробят на щековой дробилке до крупности 10 мм, и далее на валковой дробилке с отбором фракции 3-8 мм. Фракция менее 3 мм подается на центробежную мельницу, где измельчается до фракции 1,0-0,7 мм. Полученный порошок смешивается с электропроводящим наполнителем в пропорциях от 15 до 45 мас.% наполнителя и 85-55 мас.% трепела или диатомита в барабанных смесителях с перемешивающим устройством. Полученную смесь замачивают водой из расчета получения формовочной влажности трепела или диатомита в пределах 30-35% и выдерживают в течение 2 суток. Формование образцов проводят при давлении 20-25 МПа. Сушат образцы в сушильной камере при 35-80°C, обжигают в печах при температуре 750-950°C.

Заданные по изобретению фракционные параметры используемых дисперсных порошков обеспечивает равномерное распределение частиц электропроводящих металлов, оксидов металлов или металлических сплавов с образованием непрерывной фазы между частицами трепела или диатомита. Обжиг трепела или диатомита формирует керамическую матрицу и фиксирует электропроводящий наполнитель в керамической матрице без нарушения его сплошности, образуя электропроводящие каналы в виде разветвленной сетки.

Электропроводные свойства керамического композита иллюстрируются образцами, полученными по указанной методике. Изготавливались цилиндрические образцы диаметром 40 мм и высотой 20 мм с использованием составов приведенных в таблице 1, в которой также приведены технические характеристики образцов по их удельному электрическому сопротивлению.

Таблица 1. Составы электропроводного композиционного материала на керамической основе и удельное электрическое сопротивление образцов на их основе.

	Трепел	Диатомит	Фехраль	Порошок ПРХ 18Н9	Оксид цинка	Удельное сопротивление, Ом·м
Образец 1	85		15			$7,6 \cdot 10^{-1}$
Образец 2	55		45			$1,2 \cdot 10^{-2}$
Образец 3	85			15		$2,3 \cdot 10^{-1}$
Образец 4	55			45		$1,05 \cdot 10^{-2}$
Образец 5		85	15			$8,1 \cdot 10^{-1}$
Образец 6		55	45			$1,4 \cdot 10^{-2}$
Образец 7	85				15	$2,2 \cdot 10^2$

Образец 8	55			45	7,1·10 <sup>1</sup>
-----------	----	--	--	----	---------------------

Удельное электрическое сопротивление образцов измеряли при помощи мультиметра, прикладывая пластинчатые электроды к основаниям цилиндрических образцов по всей площади основания.

Удельное сопротивление образцов рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}$$

где R – сопротивление образца, Ом;

S – площадь поперечного сечения образца, м<sup>2</sup>;

l – длина образца, м.

При реализации изобретения установлено, что использование в электропроводном композиционном материале заданного мас.% соотношения используемых компонентов оптимально для изготовления электрических нагревателей систем прямого

электрического нагрева. Уменьшение количественного содержания в композиционном материале дисперсных порошков оксидов металла приводит к значительному увеличению удельного электрического сопротивления, снижается электропроводность нагревателей, их энергетическая мощность. Увеличение количественного содержания в композиционном материале дисперсных порошков оксидов металла приводит к ухудшению диэлектрических свойств керамической матрицы и к снижению ее прочности.

При реализации изобретения изготовленные образцы оценивались по их эксплуатационной надежности при температурном режиме испытаний выше 450°С с многократным циклом испытаний и в течение 12 ч для каждого цикла. Для проведения испытаний использовались жаропрочные камеры с температурой эксплуатации выше 500°С. Испытанные образцы оценивались по внешнему виду и по их удельному электрическому сопротивлению. При оценке внешнего вида нарушений не выявлено, оценочные показатели по удельному электрическому сопротивлению для всех образцов совпали с данными таблицы 1, что свидетельствует об эффективности электропроводного композиционного материала на керамической основе для изготовления нагревателей систем прямого электрического нагрева в широком диапазоне температурных режимов эксплуатации, в том числе при температурах выше 400°С.

Таким образом, приведенные исследования в целом подтверждают, что электропроводный композиционный материал для изготовления нагревателей систем прямого электрического нагрева при выборе и подборе количественного состава сырьевых компонентов для диэлектрической матрицы и электропроводного наполнителя, улучшает эксплуатационную надежность нагревателей в широком диапазоне температурных областей, в том числе при температурах выше 400°С.

Выбор и подбор количественного состава сырьевых компонентов упрощает процесс изготовления нагревателей на их основе.

#### (57) Формула изобретения

Электропроводный композиционный материал на керамической основе, содержащий смесь компонентов диэлектрической матрицы и электропроводного наполнителя для изготовления нагревателей систем прямого электрического нагрева, отличающийся тем, что в качестве компонентов диэлектрической матрицы используют дисперсный порошок трепела или диатомита, а для электропроводного наполнителя - дисперсный порошок оксида цинка или фехраля или порошок ПРХ 18Н9 при следующем их

содержании, мас. %:

диэлектрическая матрица - 55-85,

электропроводный наполнитель - 15-45,

при размере фракций дисперсных порошков не более 1.2 мм.

5

10

15

20

25

30

35

40

45