



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 04 B 33/26  
H 01 B 3/12

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

**PATENTSCHRIFT** A5

11

**645 330**

<p>21 Gesuchsnummer: 3565/80</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 07.05.1980</p> <p>30 Priorität(en): 14.08.1979 DE 2932914</p> <p>24 Patent erteilt: 28.09.1984</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 28.09.1984</p>	<p>73 Inhaber: Rosenthal Technik AG, Selb (DE)</p> <p>72 Erfinder: Bock, Peter, Bayreuth (DE)</p> <p>74 Vertreter: Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich</p>
---	--

**54 Tonerdeporzellanmasse für elektrische Isolatoren.**

57 Die Tonerdeporzellanmasse zur Herstellung von insbesondere grossen und komplizierten Isolatoren, besteht aus 40 - 65 Gew.-% kalzinierter Tonerde ( $Al_2O_3$ ), 15 - 40 Gew.-% plastischen Kaolinit-Montmorillonit-Anteilen und 20 - 26 Gew.-% einer Flussmittelkombination, die Alkalialuminiumsilikate und 0,1 - 5 Gew.-% Erdalkalioxide in Form von Erdalkaliverbindungen enthält. Weiterhin soll vorzugsweise 85 Gew.-% der Gesamtmasse eine Teilchengrösse von  $< 20 \mu m$  aufweisen. Als vorteilhaft hat sich die Zugabe von 0,3 - 2,5 Gew.-% Bariumoxid bei der Erdalkalioxidzugabe herausgestellt. Durch diesen Versatz werden Schwierigkeiten hinsichtlich der Verformung der Masse vermieden und eine gute Sintereigenschaft erreicht.

### PATENTANSPRÜCHE

1. Tonerdeporzellanmasse für elektrische Isolatoren, bestehend aus einem unplastischen Anteil in Form von kalzinierter Tonerde, einem plastischen Anteil Tonen und einem Flussmittelanteil für Brenntemperaturen zwischen 1250 bis 1400 °C, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse aus 40 bis 65 Gew.-% kalzinierter Tonerde, 15 bis 40 Gew.-% plastischen Kaolinit-Montmorillonit-Anteilen und 20 bis 26 Gew.-% einer Flussmittelkombination besteht, die Alkali-aluminiumsilikate und 0,1 bis 5 Gew.-% Erdalkalioxide in Form von Erdalkaliverbindungen enthält.

2. Tonerdeporzellanmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Flussmittelanteil aus 22 bis 24 Gew.-% Kaliumaluminiumsilikaten und 0,3 bis 2,5 Gew.-% Bariumoxid in Form von Bariumverbindungen besteht.

3. Tonerdeporzellanmasse nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass BaO bis zur Hälfte seines Anteils durch MgO und/oder SrO ersetzt ist.

4. Tonerdeporzellanmasse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man solche BaO-, MgO- und/oder SrO-Verbindungen verwendet, die diese Oxide enthalten oder aus denen sich diese Oxide im Brand bilden.

5. Tonerdeporzellanmasse nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 85 Gew.-%, der Gesamtmasse eine Teilchengröße von <20 µm aufweisen.

Die Erfindung betrifft eine Tonerdeporzellanmasse für elektrische Isolatoren, bestehend aus einem unplastischen Anteil in Form von kalzinierter Tonerde, einem plastischen Anteil Tonen und einem Flussmittelanteil für Brenntemperaturen zwischen 1250 bis 1400 °C. Solche Massen werden besonders zur Herstellung von grossen und komplizierten Isolatoren eingesetzt.

Tonerdeporzellane haben in den letzten Jahren wegen ihrer gegenüber Quarzporzellan erheblich verbesserten Festigkeit, insbesondere auf dem Gebiet der Hochspannungsisolation, an Bedeutung gewonnen. Trotzdem ist über den Phasenaufbau dieses Werkstoffes sowie über die Bildungs- und Lösungsvorgänge der verschiedenen Komponenten im Gegensatz zu Quarzporzellan noch relativ wenig bekannt. Dies geht aus einem Bericht von R. Stabenow und H. W. Hennicke «Untersuchungen zum Phasenaufbau, Gefüge und mechanischen Eigenschaften von Tonerdeporzellan», Keramische Zeitschrift (1976), Seite 227 bis 229, hervor. Dabei wird erwähnt, dass der Glasanteil kaum Einfluss auf die Festigkeit hat, dagegen aber steigender Korundanteil die Festigkeit deutlich erhöht. Auch auf die Bedeutung des Porengefüges für die Festigkeit der Tonerdeporzellane wird eingegangen. Die untersuchte Masse enthält 23 Gew.-% Korund in Form kalzinierter Tonerde und ca. 8 Gew.-% kommen aus dem Tonanteil bzw. 20% aus dem Flussmittelanteil in Form von Feldspat und Nephelin-Syenit, so dass der Gesamt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt im Scherben bei 44 Gew.-% liegt. Des weiteren ist aus Ceramic Bulletin, Vol. 40 (1961), Seite 44 bis 77 bekannt, den Feldspat, der aus Orthoklas bzw. Albit in Tonerdemassen eingeführt wird, ganz oder teilweise durch alkalihaltige Flussmittel wie Nephelin-Syenit zu ersetzen und Zusätze von Mangandioxid und Wollastonit zu verwenden.

Aufgrund des hohen Na<sub>2</sub>O-Gehaltes führt Nephelin-Syenit zu einer aggressiven Flussmittelwirkung und engt das Sinterintervall ein. Dementsprechend vermindert sich die Stand- und Zerrfestigkeit im Brand. So zusammengesetzt ge-

brannte Werkstoffe erhalten einen höheren Anteil an Glasphase und mehr Poren, was mit einer schlechteren mechanischen und elektrischen Festigkeit verbunden ist.

Die Verwendung von Feldspäten, Tonen und kalzinierter Tonerde zur Herstellung von elektrischen Isolatoren ist ebenfalls aus der DE-PS 1 571 372 bekannt, in der ein Tonerdeporzellan mit einer Zusammensetzung von 15 bis 45 Gew.-% kalzinierter Tonerde, 30 bis 60 Gew.-% Tone und Kaoline und einem Flussmittelanteil < 20 Gew.-% beschrieben wird. Letzterer Anteil besteht aus Feldspat und Nephelin-Syenit und 0,5 bis 4 Gew.-% TiO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>. Solche Flussmittel wie Mangandioxid und besonders Titandioxid führen in aluminiumhaltigen Massen schon bei geringen Zusätzen von > 0,2 Gew.-%, wie sie auch als Verunreinigungen in unbrauchbaren Tonen und Kaolinen vorkommen, zu einer drastischen Einengung des Sinterintervalls mit den vorgenannten Folgen. Darüber hinaus reagieren beide Oxide bei reduzierender Ofenatmosphäre, wie sie im keramischen Brand üblich sind, empfindlich. Es bilden sich dabei die sauerstoffärmeren, halbleitenden Oxide Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO, die die Flussmittelwirkung zusätzlich unkontrollierbar verstärken und das elektrische Isoliervermögen mindern.

Insbesondere Porzellanmassen mit einem Gehalt von über 40 Gew.-% kalzinierter Tonerde werden nicht allen technologischen und elektromechanischen Anforderungen in der Praxis gerecht. Da die kalzinierter Tonerde einen unplastischen Anteil darstellt, ergeben sich insbesondere bei grossen und komplizierten Isolatoren Schwierigkeiten hinsichtlich der Verformbarkeit der Masse. Andererseits führt ein hoher Flussmittelanteil zu einem engen Sinterbereich. So besteht die Gefahr, dass beim Brennen der Produkte die Masse zu weich wird und sich unter Einwirkung ihres Eigengewichtes deformiert. Ist andererseits der Flussmittelanteil zu klein, so schreitet der Sinterprozess nicht genügend fort, so dass ein Produkt mit dem gewünschten Gefüge nicht erzielt werden kann. In extremen Fällen erhält man teilweise poröse Körper, die den geforderten elektrischen und mechanischen Eigenschaften nicht entsprechen. Bisher hat man versucht, wie aus dem Stand der Technik hervorgeht, dieses Problem auf verschiedene Art zu lösen, ohne dass man jedoch die Bedeutung der Eigenschaften des Flussmittelanteils in seiner vollen Tragweite erkannte.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Tonerdeporzellanmasse für insbesondere grossformatige elektrische Isolatoren durch die Auswahl einer bestimmten Flussmittelkombination zu finden, die technologisch besser beherrschbar ist und nach dem Brand eine hohe mechanische Festigkeit aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Masse aus 40 bis 65 Gew.-% kalzinierter Tonerde, 15 bis 40 Gew.-% plastischen Kaolinit-Montmorillonit-Anteilen und 20 bis 26 Gew.-% einer Flussmittelkombination besteht, die Alkali-Aluminiumsilikate und 0,1 bis 5 Gew.-% Erdalkalioxide in Form von Erdalkaliverbindungen enthält.

Die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in der Flussmittelkombination aus 22 bis 24 Gew.-% Kaliumaluminiumsilikaten und 0,3 bis 2,5 Gew.-% Bariumoxid in Form von Bariumverbindungen.

Es ist auch vorteilhaft, den Bariumoxidanteil bis zur Hälfte durch MgO und/oder SrO zu ersetzen. Die differenzierten Eigenschaften dieser 2-wertigen Erdalkali-Ionen ermöglichen eine bessere Anpassung der Flussmittelkombination an die jeweiligen Brennbedingungen. Zweckmässig für die Erfindung ist es auch, dass die Oxide in Form von Verbindungen verwendet werden, die diese Oxide enthalten, wie z. B. Feldspäte oder aus denen sich diese Oxide im Brand bilden, wie z. B. Karbonate und Hydrate.

Vorteilhaft ist es ebenfalls, dass die Ausgangsmaterialien so gemahlen werden, dass 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 85 Gew.-%, der Gesamtmasse eine Teilchengrösse < 20 µm aufweisen.

Die Vorteile dieser erfindungsgemässen Zusammensetzung werden mit der Beschreibung und den Beispielen einzeln näher erläutert.

Die Kombination von BaO mit einem 10 bis 50-fachen Kaliumaluminiumsilikat-Anteil führt in Tonerdeporzellanmassen zu überraschend guten Sinterereigenschaften. Dadurch ist es möglich, solche Massen trotz des hohen kalzinierten Tonerdeanteils und ohne besondere Feinmahlung der Versatzbestandteile, bei normalen Brenntemperaturen dicht zu sintern.

Darüber hinaus ermöglicht die so verbesserte Flussmittelkombination eine maximale Ausnutzung des relativ teuren Tonerdeanteils als Festigkeitsträger.

Auch erweist sich BaO selbst in reduzierter Ofenatmosphäre als beständig und bildet mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> eine

Reihe von stabilen Verbindungen. Diese Affinität von BaO gegenüber Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> und die höhere Wertigkeit der Ba<sup>2+</sup>-Ionen bewirken beim Abkühlen der eutektischen Phasen eine starke Ausscheidung von Mikrokristallen, die vor allem die Festigkeit und Dichte des Tonerdeporzellans zusätzlich günstig beeinflussen. Zusätzlich ermöglicht die hier anwendbare normale bis grobkörnige Mahlung der Ausgangsmaterialien eine texturarme Formgebung und vermindert die Rissempfindlichkeit beim Trocknen und Brennen, besonders von grossen und komplizierten Formkörpern. Ausserdem können aufgrund des verhältnismässig niedrigen Anteils der Flussmittelkombination die plastischen Rohstoffanteile in ausreichender Menge eingeführt und damit auch das Fliessverhalten der Masse vorteilhaft beeinflusst werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die chemische Zusammensetzung der in diesen Beispielen benutzten Ausgangsmaterialien geht aus der Tabelle I hervor:

Tabelle I

Ausgangsmaterialien	Glühverlust	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Zusammensetzung in Gewichts-%											
Ton A	10,1	53,5	0,4	—	31,3	1,1	0,4	0,2	—	0,2	0,2
Bentonit B	7,1	57,5	—	—	21,5	5,3	0,8	3,3	—	1,8	2,7
Kaolin C	11,5	53,9	0,1	—	32,6	0,6	0,2	0,2	—	0,9	—
Kaolin D	13,0	47,4	0,2	—	37,0	0,9	0,1	0,4	—	1,0	—
Kali-Feldspat	0,3	65,1	0,1	—	18,4	—	Sp.	0,1	0,5	15,3	0,2
Nephelin-Syenit	0,3	59,9	Sp.	—	23,3	0,1	0,3	Sp.	—	5,0	11,1
Barium-Carbonat	23,2	—	—	—	—	—	—	—	76,8	—	—
Mangandioxid	1,8	2,9	Sp.	90,4	1,8	1,6	1,0	0,2	—	0,3	—
Titandioxid	1,0	—	99,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalzinierte Tonerde 1	0,2	0,1	—	—	99,3	Sp.	—	—	—	—	0,4
Kalzinierte Tonerde 2	0,2	Sp.	—	—	99,6	Sp.	—	—	—	—	0,2

Die Herstellung von Isolatoren aus der Masse erfolgt in an sich bekannter Weise, in dem die Ausgangsmaterialien in einer Kugelmühle gemahlen werden, wobei das Gewichtsverhältnis Mahlgut zu Mahlkugeln zu Wasser im allgemeinen gleich 1 : 1 : 0,5 bis 1 beträgt. Die aufbereitete Masse wird auf einer Filterpresse entwässert und durch Pressen, Strangziehen, Drehen oder Giessen geformt werden. Die so erhaltenen Formkörper können dann nach den in der Keramik üblichen Methoden getrocknet und bei 1250 bis 1400 °C glatt gebrannt werden.

## Beispiel 1

Diese Zusammensetzung weist mit 42,5 Gew.-% einen relativ niedrigen Gehalt an kalzinierte Tonerde auf, wobei aber die optimale Lösung hinsichtlich der Flussmittelkombination verwendet wurde.

Kalzinierte Tonerde 1	25,0 Gew.-%
Kalzinierte Tonerde 2	17,5 Gew.-%
Ton A	11,4 Gew.-%
Bentonit B	1,5 Gew.-%
Kaolin C	12,0 Gew.-%
Kaolin D	12,5 Gew.-%
Kali-Feldspat	
(90,4 Gew.-% Orthoklas)	20,0 Gew.-%
Barium-Karbonat	1,1 Gew.-%

Die Herstellung der Proben erfolgte nach dem oben beschriebenen Verfahren, wobei 85% der Rohmasse auf eine Mahlfeinheit von < 20 µm gebracht wurde. Unglasierte

Formkörper für die mechanische Festigkeit wurden nach DIN 40 685 und für die Durchbiegung im Brand nach dem DKG-Fachauschussbericht Nr. 5 hergestellt und geprüft. Der Brand erfolgt in einem Industrieofen bei 1350 °C. Das daraus erhaltene Tonerdeporzellan hat eine Dichte von 2,75 kg/dm<sup>3</sup>, eine Biegefestigkeit von 192 N/mm<sup>2</sup> und eine Durchbiegung im Brand von 16 mm. Die chemische Analyse in diesem Beispiel ergab nach dem Brand folgende Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub>	mit	33,8 Gew.-%
TiO <sub>2</sub>	mit	0,1 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mit	60,8 Gew.-%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mit	0,4 Gew.-%
CaO	mit	0,1 Gew.-%
MgO	mit	0,2 Gew.-%
BaO	mit	0,9 Gew.-%
K <sub>2</sub> O	mit	3,5 Gew.-%
Na <sub>2</sub> O	mit	0,2 Gew.-%

## Beispiel 2

Zum besseren Verständnis der Erfindung wird in einem weiteren Ausführungsbeispiel die Tonerdeporzellanmasse mit 58 Gew.-% kalzinierte Tonerde einer aus dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzung mit gleichem Tonerdegehalt und sehr ähnlicher mineralogischer Zusammensetzung gegenübergestellt.

Tabelle 2

Ausgangsmischung in Gew.-%	Neue Zusammensetzung I	Bekannte Zusammensetzung II
Kalzinierte Tonerde 1	38,0	38,0
Kalzinierte Tonerde 2	20,0	20,0
Ton A	8,5	8,5
Bentonit B	5,0	5,0
Kaolin D	8,0	9,0
Kali-Feldspat (90,4 Gew.-% Orthoklas)	17,5	9,5
Nephelin-Syenit	—	8,0
Bariumcarbonat	3,0	—
Zusatz: 1/3 TiO <sub>2</sub> und 2/3 MnO <sub>2</sub>	—	2,0

Die Herstellung der unglasierten Formkörper einschliesslich des Brennens erfolgte gemäss Beispiel 1. Zu bemerken ist, dass die erfindungsgemässe Masse I eine gute Verarbeitbarkeit aufwies und bei allen Verfahrensschritten des Aufbe-

reitens, des Formens, des Trocknens und Brennens keine besonderen Massnahmen erforderlich waren. Die Eigenschaften unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Tonerdeporzellane sind aus Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Gemessene Werte	Einheit	Neue Zusammensetzung I	Bekannte Zusammensetzung II
Durchbiegung im Brand	mm	18,5	41,0
Geschlossene Poren	%	5,0	11,0
Dichte	kg/dm <sup>3</sup>	3,10	2,95
Biegefestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	255,0	213,0
Chemische Analyse:			
SiO <sub>2</sub>	Gew.-%	23,5	23,5
TiO <sub>2</sub>	Gew.-%	0,1	0,8
MnO <sub>2</sub>	Gew.-%	—	1,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.-%	69,9	70,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.-%	0,4	0,5
CaO	Gew.-%	0,1	0,1
MgO	Gew.-%	0,3	0,2
BaO	Gew.-%	2,3	—
K <sub>2</sub> O	Gew.-%	3,0	2,1
Na <sub>2</sub> O	Gew.-%	0,4	1,3

Dieser Vergleich der bekannten Zusammensetzung II mit der neuen Zusammensetzung I zeigt eindeutig, dass bei der bekannten Zusammensetzung II die aggressiven Flussmittel wie Nephelin-Syenit, MnO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> die Deformation im Brand verstärken, die Sinterdichte verringern und die Biegefestigkeit verschlechtern.

Das neue Tonerdeporzellan zeichnet sich durch eine verbesserte mechanische Festigkeit, elektrische Isolierfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Wärmeschockbeständigkeit aus. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der gesinterte Werkstoff einen verhältnismässig geringen Glasphasenanteil, eine hohe Dichte und eine hohe mechanische Festigkeit aufweist. Ferner kann durch das Aufbringen einer passenden Scharffeuerglasur in an sich bekannter Weise die Biegefestig-

keit an genormten Stäben noch einmal um etwa 25% erhöht werden.

Bei den Versuchen wurden die Zusammensetzung und die Versuchsbedingungen insbesondere auf die technologischen Anforderungen für die Herstellung von elektrischen Grossisolatoren abgestimmt, damit die Masse auch industriell verwertbar ist. Die optimalen Sinter Eigenschaften der Flussmittelkombination von Alkali-Aluminiumsilikaten mit Erdalkalioxiden in Form von Erdalkaliverbindungen ermöglichen die Anwendung einer mittleren Mahlfeinheit, eines ausreichenden plastischen Masseanteils und einem sehr hohen Tonerdeanteil von 40 bis 65 Gew.-%, bei sonst normalen Brennbedingungen zwischen 1250 und 1400 °C.