

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОЙ ГЛИНОЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ

АСКЕРОВ К.А., ДАДАШЕВ А.А., ДАНЧЕВ В.Я.,
НУРИЕВ И.Р., АБДИНОВ Д.Ш.

Завод «Искра» и Институт Физики НАН Азербайджана

Разработана технология изготовления износостойких глиноземистых керамических деталей, по этой технологии изготовлены и испытаны с положительным результатом в агрегатах нефтедобывающей промышленности около 1500 шт. изделий.

Разработка технологии получения износостойкой глиноземистой керамики из сырья местного производства (г. Гянджа) и получение на ее основе опытных образцов изделий для нужд нефтяной промышленности Азербайджана представляет большой практический интерес.

Глинозем – осадочная горная порода, являющаяся рудой для получения алюминия при содержании оксида алюминия (Al_2O_3) не менее 95%, представляет собой порошок белого цвета со средними размерами сферических гранул 50-200 мкм и состоит из самых распространенных в земной коре элементов: кислорода (47.0 вес.%) и алюминия (8.05 вес.%). Устойчивыми кристаллическими формами оксида алюминия являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В литературе описано еще семь неустойчивых форм оксида алюминия. Технический глинозем представляет собой в основном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с частичным содержанием гидратов глинозема и плотностью 3600 кг/м³ [1].

При нагревании до температур выше 1200°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектрально чистый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) плавится при температуре 2050°C, а изделия из него при небольшой механической нагрузке могут быть использованы даже при температурах до 1900°C. Кроме того, изделия из глиноземистой керамики отличаются большой механической прочностью, твердостью, износоустойчивостью, химостойкостью, высокой теплопроводностью, а также хорошими электроизоляционными свойствами в низкочастотном и высокочастотном электрических полях [1,2].

В зависимости от химического состава, размеров зерна и совершенства, количества случайных и специально вводимых примесей, от условий технологического процесса обжига и спекания глиноземистая керамика имеет различные свойства.

В данной статье приводятся результаты работ, выполненных заводом «Искра» с участием Института физики НАН Азербайджана по разработке технологии изготовления износостойких глиноземистых керамических изделий – вкладышей, используемых в узлах нефтедобывающих агрегатов.

Технологический процесс производства износостойкой глиноземистой керамики имеет некоторые общие, для большинства случаев, основные этапы производства: обжиг исходного порошка оксида алюминия; размол обожженного оксида алюминия; очистка молотого порошка от примесей железа; сушка и приготовление смеси; введение модификатора пластификатора и прессование изделий из смеси; механическая обработка спрессованных изделий; обжиг и спекание спрессованных изделий; контроль качества готовых изделий и дополнительная механическая обработка; испытания опытных партии изделий.

В обеспечение проведения данного технологического цикла были разработаны, изготовлены и реконструированы: специальные пресс-формы; технологическая оснастка; муфельная печь с максимальной рабочей температурой 1500°C в окислительной газовой среде; шаровая барабанная мельница для сухого и мокрого помола; пресс для сухого оформления полуфабрикатов изделий; высоковакуумная печь

для работы до температур $1770\div 1820^{\circ}\text{C}$ в водородной среде или в вакууме по заданному режиму.

Технология производства опытных образцов керамических изделий заключалась в следующем:

Исходный порошкообразный глинозем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ модификации при нагреве переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ модификацию с уменьшением объема на 14,3%. Для уменьшения усадки керамики при последующем обжиге технический глинозем предварительно обжигают при температурах $1400\div 1500^{\circ}\text{C}$ в электрической муфельной печи в окислительной атмосфере. При этом не только происходит фазовый переход, но и удаление многих легколетучих окислов, соединений, а также дегидратация. После размола, отожженная окись алюминия просеивается через сита с отбором фракций из сеток не более № 018 (60 мет). Оставшаяся, более крупная фракция $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, возвращается на дополнительный размол и просеивание.

Насыпная масса отожженной окиси алюминия должна быть не менее $0,95\text{ г/см}^3$, плотностью не менее $3,80\text{ г/см}^3$.

Отобранная фракция $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ отмывается от примеси железа соляной кислотой, промывается и высушивается.

К отмытому $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вводится добавка-модификатор: $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,1\div 0,6\%$ по массе) высушивается и снова поступает на измельчение и просеивание.

Для окончательного приготовления формовочной массы в порошок вводятся связывающие вещества в виде небольшого количества поливинилового спирта. Производится тщательное перемешивание и готовятся гранулированные пресс-порошки.

Оформление заготовок изделий производится сухим прессованием из пресс-порошков на гидравлическом прессе в стальных пресс-формах под давлением ($100\div 150$) кГ/см^2 .

При определении линейных размеров спрессованных изделий исходят из размеров спеченных изделий, увеличивая их на величину коэффициента усадки при спекании, в нашем случае, которая равна 16-18%.

Высушенные после прессования изделия поступают на механическую обработку и далее - на предварительный обжиг и спекание.

В процессе первого обжига в муфельной печи, в окислительной газовой среде, при температуре $1350\text{-}1450^{\circ}\text{C}$ происходит удаление воды, пластификатора, примесей щелочных металлов, предварительное спекание с уменьшением линейных размеров изделия до 7-10% и уменьшением внутренних напряжений.

Второе основное спекание, которое формирует и окончательно определяет пригодность изделий, проводится в высоковакуумной печи. Достижение высокого вакуума, требуемой температуры, скорости ее повышения и уменьшения, а также контролем за температурой спекаемых изделий обеспечивается силовым блоком с тристорным регулятором, вольфрамовыми нагревателями определенной конструкции и расположением, вакуумно-плотного водоохлаждаемого корпуса печи, высоковакуумного агрегата.

Для снижения тепловых потерь внутри вакуумной камеры применена экранная изоляция, выполненная отдельными пакетами из молибдена и жаростойкой стали.

Контроль температуры спекания осуществляется при помощи термопары $(\text{W}+10\%\text{Re})+(\text{W}+20\%\text{Re})$, работающей до 2000°C и контрольного оптического радиационного пирометра «Проминь» с рабочим диапазоном $800\text{-}5000^{\circ}\text{C}$.

Керамические изделия после прохождения первого обжига, подвергаются техническому контролю, а затем еще теплые загружаются по 150-250шт на специальные полки в пирамиде, изготовленной из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ керамики, вольфрамовых направляющих и молибденовых полочек (садков).

Камера печи герметизировалась. Включалась вакуумная система и после достижения вакуума в камере печи около $6.5 \cdot 10^{-4}$ Па подается напряжение на нагреватели и производится плавное повышение температуры в печи: от 50°C до 150°C – в течение 45 мин; от 150°C до 750°C – в течение 3-х часов; от 750°C до 1450°C – в течение 4-х часов и далее по 100°C за 1 час.

При температурах 1650; 1720 и 1820°C производится выдержка в течении 1.5-2.0 часов. Аналогично производится и понижение температуры. На рис 1 приведены температурные режимы обжига 12 партий опытных изделий, где отмечены:

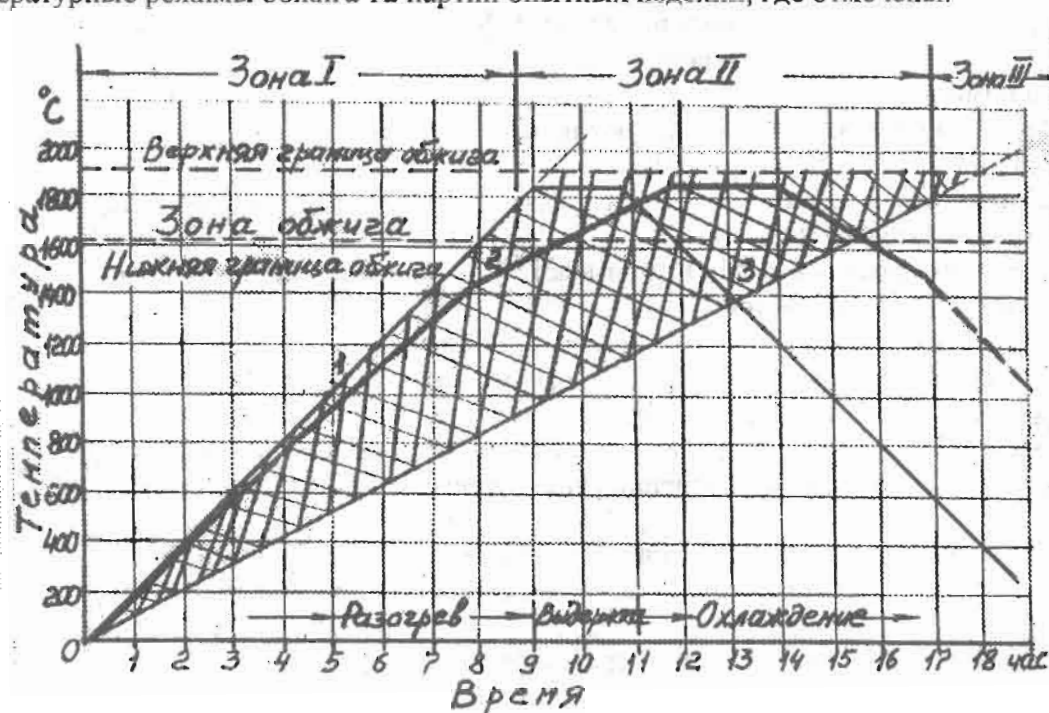


Рис.1 Температурные режимы высокотемпературного обжига (спекания) керамических изделий в вакууме: Зона I - область высоких скоростей разогрева и охлаждения ($V_{\text{раз}} \geq 250-300^\circ\text{C}/\text{час}$); Зона II - область средних (оптимальных) скоростей разогрева ($100 < V_{\text{раз}} \leq 200^\circ\text{C}/\text{час}$); Зона III - область низких скоростей разогрева ($V_{\text{раз}} < 100^\circ\text{C}/\text{час}$)

Зона I - область высоких скоростей разогрева и охлаждения опытных изделий в вакууме ($V_{\text{раз}} \geq 250^\circ\text{C}/\text{час}$). При таких скоростях разогрева энергозатраты минимальны, но происходит неравномерная усадка керамики по объему, растрескивание, быстрое спекание с захватом газовой фазы в межкристаллическом пространстве. Уменьшается плотность спеченных образцов, ухудшаются физико-механические характеристики керамики.

Зона II - область средних скоростей разогрева и охлаждения ($100 < V_{\text{раз}} \leq 200^\circ\text{C}/\text{час}$), энергоемкость процесса оптимальна, происходит равномерное спекание и качество керамики зависит не от температурных режимов, а от размера исходной фракции зерна $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, количества модификатора и от времени спекания при температурах $T = (0.8 \div 0.9) T_{\text{пл}}$.

Область зоны II - заштрихована, здесь обозначены: 1-ход самого быстрого процесса обжига, без заметного ухудшения качества керамики; 2-ход наиболее оптимального процесса обжига, приведенного выше; 3-ход самого медленного режима обжига, предельного по энергозатратам для оптимального.

Зона III - область низких скоростей разогрева и охлаждения ($V_{\text{раз}} < 100^\circ\text{C}/\text{час}$), энергоемкость процесса максимальна, а улучшение качественных характеристик керамики минимально.

Выгрузка изделий из печи производится при охлаждении образцов в ее объеме до $150\div 180^{\circ}\text{C}$, ввиду того, что термостойкость $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ керамики составляет не менее 220°C .

После полного остывания образцов изделий производился контроль их качества на основании: визуального наружного обследования поверхности и определения относительной линейной усадки; определения их плотности (выборочно); определения их твердости (выборочно); испытания на предел прочности при статическом изгибе; испытание на износостойкость (резание); полевые испытания опытных образцов относящихся к I, II, III и IV партиям.

В итоге, было проведено 12 полномасштабных технологических циклов и изготовлено более 1500 опытных образцов керамических изделий – вкладышей.

Окончательная линейная усадка керамических образцов при спекании изменяется еще на $8\div 10\%$.

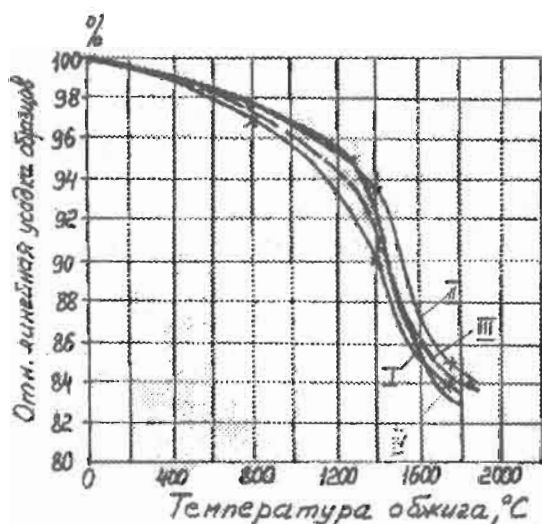


Рис. 2. Относительная линейная усадка опытных образцов I, II, III, IV партий в зависимости от температуры обжига, времени выдержки, состава и габаритов изделий.

На рис. 2 приведен ход зависимости относительной линейной усадки опытных образцов керамики в зависимости от партии (см. таб.), температуры обжига и спекания, состава и времени спекания.

В таблице приведены основные свойства опытных образцов партии I, II и III, изготовленных нами из местного глиноземистого сырья в сравнении с аналогичными характеристиками образцов, полученных из России [3].

Из данных табл. видно, что самые твердые и износостойкие опытные образцы изделий для нефтяной промышленности получены в III и далее в IV партиях технологических циклов, соответствующих фракциям обожженного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с сита № 018 (60 меш.), температура первого обжига

и спекания 1450°C в течение 5 часов, и максимальной температуре печи при спекании 1820°C в течение 1,5 часов; с ходом температурного режима соответствующего 2 режиму, приведенному в тексте со скоростью разогрева образцов $V_{\text{раз}} = 150^{\circ}\text{C}/\text{час}$.

По итогам испытаний и измерений основных параметров керамических изделий из местного сырья можно сделать следующие рекомендации для использования этой керамики в изготовлении:

- прочных диэлектрических силовых и высоковольтных конструкций и изоляторов.
- низковольтных и высоковольтных керамических конденсаторов с небольшой удельной емкостью; корпусов сопротивлений повышенной мощности; корпусов полупроводниковых приборов, интегральных схем, подложек для солнечных элементов. Деталей и узлов для высокотемпературной и электрически стойкой бытовой техники.

- Абразивных инструментов различного назначения

- Деталей и узлов, работающих при высоких температурах, в агрессивных средах, в атомной энергетике и космическом пространстве и т.д.

Таблица. Основные свойства керамических материалов.

Характеристика Марка, страна	Содержание Al ₂ O ₃ , %	Плотность г/см ³	Гибкость по методу Лангмюра-Чарльза	Температура обжига, °C	Средняя удельная теплоемкость Ккал/(г·°C)	Коэфф. термического расширения 1/°C·10 ⁶	Микроизнос	Модуль упругости Е·10 ⁴ , МПа	Термическая стойкость	Усталостная прочность, МПа, при 10 ⁷ цик. м	Усталостная прочность, МПа, при 10 ⁶ цик. м	Прочность на изгиб МПа
УФ-61 Россия	95,0	3,8-3,9	--	1600-1750	--	4,9-5,8	--	--	--	10 ⁷ -10 ⁸	8,5-9,5	300-380
ГБ-7 Россия	92,0	3,8-3,9	--	1610-1700	--	5,4-5,5	--	--	--	2-3·10 ⁶	9,8	450-500
ЦМ-332 Россия	99,3	3,8-3,9	--	1720-1780	--	7,4 (20-700°C)	--	--	--	10 ⁷ (20°C)	9,8-10	400-500
ГМ-1 Россия	99,5	3,9	--	1780	--	7,2 (20-700°C)	--	--	--	10 ⁷	9,8-10	>200
Спектро-анализатор спектрального излучения Al ₂ O ₃	99,99	3,994-0,01	9	2050 (температура использования)	0,200 (20-1000°C)	8,4-9,0 (20-1000°C)	2000-3000	3,82 (20°C)	Хорошая	10 ¹¹	9,9-10	>300
I-партия Al ₂ O ₃ Азербайджан	98	3,2-3,5	8,1	1650-1700	0,230 (100-1000°C)	6,1 (100-1000°C)	2000-2300	0,32 (30°C)	Удовлет.	10 ¹¹	8,0-8,5	>300
II-партия Al ₂ O ₃ Азербайджан	99,2	3,4-3,8	8,7	1680-1720	0,230 (20°C)	8,0 (100-1000°C)	300-2500	0,35 (30°C)	Удовлет.	10 ¹¹	8,5	>300
III-партия Al ₂ O ₃ Азербайджан	99,5	3,80-3,85	9,0	1770-1820	0,26 (20°C)	8,5-8,8 (100-1000°C)	2500-3000	0,375 (30°C)	Хорошая	10 ¹¹	8,8-9,5	>300

Процесс полевых испытаний опытных образцов I, II и III партий показал, что износостойкость наших керамических изделий от серии к серии повышалась, и в III партии приблизилась и по остальным основным параметрам износостойкости к аналогичным зарубежным, таким как ЦМ-332. По некоторым параметрам наши образцы даже превосходят параметры керамических материалов типа УФ-61; ГБ-7 и ГМ-1.

Нами проводятся работы по дальнейшему повышению качества изделий за счет усовершенствования технологического процесса.

- [1] Дж. Кей, Т.Леби. Таблицы физических и химических постоянных. М.: Физматгиз. 1962. 247 с.
- [2] П.Блотин.В. И.Костилов. Высокотемпературные материалы. М.: Металлургия. 1973. 464 с.
- [3] Е.А.Скороходов, В.П.Законников, А.Б.Пакнис.Общетеchnический справочник. М:Машиностроение.1990.496с.

TECHNOLOGY OF RECEPTION OF STRONG CERAMICS

ASKEROV K.A., DADASHEV A.A., DANCHEV V.Y.,
NURIYEV H.R., ABDINOV D.SH.

The technology of manufacturing of strong ceramic details is developed, on this technology are made and are tested with positive result in units of an oil-extracting industry about 1500 details.

YEYİLMƏYƏDAVAMLİ KERAMİKİN ALINMA TEXNOLOGİYASI

ƏSGƏROV K.Ə., DADAŞOV A.A., DANÇEV V.Y.,
NURİYEV H.R., ABDİNOV J.Ş.

Yeyilməyədavamlı keramiki hissələrin hazırlanma texnologiyası işlənmiş, bu texnologiyaya ilə 1500-ə qədər nümunə hazırlanaraq neft çıxarma sənayesi aqreqatlarında müsbət nəticə ilə sınaqdan keçirilmişdir.