

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ В ПРОЦЕССЕ ВАРКИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКЛОЛ

А.В. Сагалович*, **В.А. Бабенко***, **С.Ф. Дудник***, **Г.И. Богуславский****,
В.Н. Петров**, **В.В. Сагалович***

** Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков*

*** Изюмский приборостроительный завод, Изюм,
Украина*

Поступила в редакцию 15.06.2006

Проведен анализ различных нетрадиционных материалов, которые могут быть использованы для изготовления варочных сосудов и технологической оснастки (мешалок, электродов), способных работать в агрессивных средах в процессе варки оптических стекол. Исследовано поведение образцов кандидатных материалов (Mo, Zr, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrN, TiN и др.) в агрессивных средах при варке оптических стекол. Определено загрязнение этими материалами навариваемых стекол.

Разработаны, изготовлены и успешно эксплуатируются в промышленных условиях электроды и другие элементы технологической оснастки из тугоплавких материалов с покрытиями для высокотемпературных применений.

ВВЕДЕНИЕ

В оптическом стекловарении при варке особоочищенных стекол используют тигли и технологическую оснастку, изготовленные из платины. В обычных процессах стекловарения платина существенно выгорает, что ведет к утере ее. Собственной технической платины в Украине нет, закупка ее на мировом рынке по мировым ценам практически нереалистична. Налаженная очистка черновой платины не может решить проблему острой нехватки технической платины. В некоторых сортах стекол не допускается повышенное содержание платины. Ряд высокотемпературных технологий стекловарения не могут быть реализованы вследствие температурных ограничений платиновых тиглей. Все это остро ставит проблему замены платины при изготовлении тиглей и технологической оснастки для варки оптических стекол.

Возможным решением может быть использование тиглей из керамических высокотемпературных материалов [1-3]. Их основной недостаток – низкие механические характеристики. В рамках СНГ основным производителем таких тиглей является Россия. По чистоте они на один-два порядка уступают достигнутому уровню чистоты тиглей, производимых в передовых зарубежных странах. Украина, являясь крупнейшим производителем оптического стекла, удовлетворяет потребности в тиглях, в основном, за счет поставок из России.

Перспективными являются разработки композиционных тиглей, использующих в качестве основы тугоплавкие материалы (тугоплавкие металлы – Mo, Zr, Nb, сплавы на их основе, кварц, графит и др.) с высокотемпературными защитными покрытиями.

Разрабатываемые нами плазмохимические и ионно-плазменные процессы нанесения покрытий и получения различных материалов и, в том числе, тигельных высокотемпературных материалов [4], могут быть использованы для получения металлических и керамических тигельных материалов и материалов технологической оснастки высокой степени чистоты, не уступающих зарубежным аналогам и полностью соответствующих требованиям к сверхчистым тиглям.

Целью данных исследований является изучение поведения различных материалов, пригодных для изготовления тиглей и технологической оснастки (мешалок, электродов), различных покрытий в агрессивных средах в процессе варки оптических стекол, и определение загрязнения этими материалами навариваемых стекол.

В качестве кандидатных материалов тиглей и технологической оснастки в процессе варки оптических стекол были отобраны следующие материалы: Zr, ZrO₂, Al₂O₃, SiC, Mo, MoSi₂, W, WSi₂, Ti.

Кандидатные материалы тиглей и технологической оснастки, прежде всего, не

должны давать окраски навариваемых стекол.

Характеристики образцов кандидатных материалов тиглей и технологической оснастки, предназначенных для определения загрязнения ими навариваемых стекол представлены в табл. 1.

электродов) в агрессивных средах при варке оптических стекол;

для предотвращения коррозии внешней поверхности тиглей от атмосферной коррозии в процессе эксплуатации.

Таблица 1

Образцы возможных тигельных материалов для проведения испытаний в процессе варки оптических стекол

№№ п/п	Материал	Характеристика	Количество
1	W		5
2	Mo		5
3	Ti		5
4	Zr		5
5	ZrO ₂	Образцы диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия	5
6	Al ₂ O ₃	Образцы спеченной керамики	5
7	SiC		5
8	MoSi ₂		5
9	WSi ₂		5

На основе анализа различных методов нанесения покрытий произведен выбор покрытий для защиты кандидатных нетрадиционных тигельных материалов, предназначенных для изготовления варочных сосудов, мешалок, электродов (см. табл. 2).

Прочносцепленные защитные покрытия должны быть предназначены:

для предотвращения коррозии тиглей и технологической оснастки (мешалок,

Спектр материалов покрытий для защиты кандидатных тигельных материалов от коррозии в агрессивных средах при варке оптических стекол и от высокотемпературной атмосферной коррозии очень узок и ограничивается некоторыми высокотемпературными оксидами, нитридами, силицидами металлов - WSi₂, MoSi₂, SiC, Al₂O₃, ZrO₂, BN, Si₃N₄.

Таблица 2

Образцы покрытий для проведения испытаний в процессе варки оптических стекол

№№ п/п	Материал покрытий	Характеристика	Количество	Примечание
1	ZrO ₂	Толщина покрытия 20 мкм. Подложка – Zr	5	Покрытия получены вакуум-дуговым и магнетронным методами
2	Al ₂ O ₃	Толщина покрытия 20 мкм. Подложка – Zr	5	Покрытия получены вакуум-дуговым и магнетронным методами
3	SiC	Толщина покрытия 50 мкм. Подложка – C	5	Покрытия получены газофазным методом
4	MoSi ₂	Толщина покрытия 50 мкм. Подложка – Mo	5	Покрытия получены вакуумным диффузионным насыщением
5	WSi ₂	Толщина покрытия 50 мкм. Подложка – W	5	Покрытия получены вакуумным диффузионным насыщением

1. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Для проведения экспериментов выбраны четыре марки оптического стекла (Ф-4, К-8, ТК-116, СЗС-22), наиболее типичных для производственных процессов Изюмского приборостроительного завода.

В процессе работы проведено 40 варок оптического стекла в лабораторной печи: в 300 мл стекритовых тиглях – стекло марок Ф-4, К-8, СЗС-22 и 400 мл керамических тиглях – навар стекла марки ТК-116. Образцы «вываривались» в расплаве боя, имеющего

исходные характеристики по показателю ослабления.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КАНДИДАТНЫХ ТИГЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ В ПРОЦЕССЕ ВАРКИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

В процессе «вываривания» образцов получены следующие результаты стойкости нетрадиционных материалов к расплавам оптических стекол (см. табл. 3, 4).

Таблица 3

Характеристика стойкости образцов кандидатных тигельных материалов к расплаву стекла марки Ф-4 (1350°С)

№№ п/п	Материал образца	Качество стекла после «вываривания» образца	Характеристика образца до «вываривания»	Характеристика образца после «вываривания»
1.	Zr	Стекло не окрашено. По показателю ослабления стекло соответствует исходному стеклу	Блестящий кубик размером 13x12x6 мм. Вес 5.9 г	Матовый кубик размером 13x12x6 мм. Вес 5.9 г. Вокруг образца слой стекла толщиной до 1 мм окрашенного стекла
2.	Ti	Стекло не окрашено. Показатель ослабления соответствует исходному стеклу. Однако Ti на флюитовое стекло оказал действие восстановителя, в результате выпало значительное количество восстановившегося свинца	Кубик с металлическим блеском, размером 12x12x9 мм. Вес ≈5.5 г	Аморфное серо-белое, хрупкое вещество. Образец увеличился в размере. Его размер стал 14x14x11 мм
3.	W пласт.	Стекло не окрашено. Показатель ослабления соответствует исходному стеклу	Металлическая пластинка размерами 15x11.9x0.6 мм. Вес 1,4 г	Геометрические размеры пластины не изменились. Пластина покрыта тонким слоем восстановившегося свинца
4.	SiC	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу. В стекле есть шарики восстановившегося свинца. Углерод действует как восстановитель	Трапециевидная пластинка размерами 21x15x3.8 мм. Вес 2.65 г	В процессе варки образец частично растворился в стекле, его размеры стали 14x6.5x2.5 мм
5.	MoSi ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Пруток размером: φ 2.6, l - 43.8. Вес 1.55 г	Образец после испытаний сохранил свои геометрические размеры
6.	ZrO ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Образец представлял собой трубочку размером: наружный φ – 12.2 мм, внутренний φ – 9.8 мм, толщина стенки – 1.2 мм, высота 8.5 мм. Вес – 0.7 г	Образец после испытаний ориентировочно не изменил свои геометрические размеры
7.	Al ₂ O ₃	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Образец представлял собой трубочку размером: наружный φ – 14.8 мм, внутренний φ – 9.0 мм, толщина стенки – 2.9 мм, высота 8.6 мм. Вес – 1.99 г	В процессе варки образец разрушился на несколько частей
8.	WSi ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Образец представлял собой прутки размером: φ 2.2мм, l - 41.3 мм. Вес- 2.56 г	После варки образец не изменил своих геометрических размеров
9.	Mo пров.	Стекло окрашено в серый цвет	Образец представлял собой прутки размером: φ 2 мм, l - 38.3 мм. Вес- 1.2 г	Образец геометрических размеров не изменил. После извлечения из горшка рассыпался на 4 части

Таблица 4

Характеристика стойкости образцов кандидатных тигельных материалов к расплаву стекла марки К-8 (крон) (1450°C)

№№ п/п	Материал образца	Качество стекла после «вываривания» образца	Характеристика образца до «вываривания».	Характеристика образца после «вываривания».
1	Zr	Стекло окрашено в интенсивно черный цвет, не прозрачное	Блестящий кубик размером 13x11x6 мм	Матовый кубик размером 11x11x4.5 мм.
2	Ti	Стекло окрашено в интенсивно черный цвет, не прозрачное	Блестящий кубик размером 13x12x9.6 мм	Остеклованный кубик размером 12x10x8 мм. Стекломасса вокруг кубика окрашена в интенсивно черный цвет
3	W пласт.	Стекло окрашено в светло сиреневый цвет	Пластинка размерами 13x12.2x0.5 мм. Вес 1,2 г	Образец находится в стекломассе, в придонной части горшка
4	SiC	Стекло бесцветное, но окрашено черными разводами	Бесформенный кусок размерами 21x13x3.5 мм. Толщина 3.5 мм. Вес 2.53 г	После варки образец имел те же размеры
5	MoSi ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления качество стекла соответствует исходному стеклу	Пруток размером: ϕ 2.6, l - 40.7. Вес 1.47 г	Образец находился в стекломассе, в придонной части горшка
6	ZrO ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления качество стекла соответствует исходному стеклу	Трубочка размером: наружный ϕ - 12 мм, внутренний ϕ - 10 мм	В процессе варки образец рассыпался на мелкие кусочки
7	Al ₂ O ₃	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Трубочка размером: наружный ϕ - 14.8 мм, внутренний ϕ - 12.0 мм, l - 9.2 мм	Образец растворился в стекле
8	WSi ₂	Стекло не окрашено	Пруток: ϕ 2.2мм, l - 40.8 мм. Вес- 2.5 г	Образец находился в стекломассе в придонной части горшка
9	Mo пров.	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Пруток размером: ϕ 2.4 мм, l - 38.3 мм. Вес- 1.23 г	Образец остался без изменений

Таким образом, материалы Zr и Mo по физическим, физико-химическим, технологическим свойствам, а также исходя из опыта работы по защите этих материалов от высоко-

температурной атмосферной коррозии, могут рассматриваться как кандидатные тигельные материалы, пригодные для изготовления варочных сосудов и элементов технологической оснастки (см. табл. 5, 6).

Таблица 5

Характеристика стойкости образцов покрытий к расплаву стекла марки Ф-4

№№ п/п	Материал образца	Качество стекла после «вываривания» образца	Характеристика образца до «вываривания».	Характеристика образца после «вываривания».
1	SiC	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу. В стекле есть шарики восстановившегося свинца. Углерод действует как восстановитель	Трапециевидная пластинка размерами 21x15x3.8 мм. Вес 2.65 г	В процессе варки образец частично растворился в стекле, его размеры стали 14x6.5x2.5 мм
2	MoSi ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Пруток размером: φ 2.6, l - 43.8. Вес 1.55 г	Образец после испытаний сохранил свои геометрические размеры
3	ZrO ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Образец представлял собой трубочку размером: наружный φ – 12.2 мм, внутренний φ – 9.8 мм, толщина стенки – 1.2 мм, высота 8.5 мм. Вес – 0.7 г	Образец после испытаний ориентировочно не изменил свои геометрические размеры
4	Al ₂ O ₃	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Образец представлял собой трубочку размером: наружный φ – 14.8 мм, внутренний φ – 9.0 мм, толщина стенки – 2.9 мм, высота 8.6 мм. Вес – 1.99 г	В процессе варки образец разрушился на несколько частей
5	WSi ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Образец представлял собой прутки размером: φ 2.2мм, l - 41.3 мм. Вес – 2.56 г	После варки образец не изменил своих геометрических размеров

Таблица 6

Характеристика стойкости образцов покрытий к расплаву стекла марки К-8

№№ п/п	Материал образца	Качество стекла после «вываривания» образца	Характеристика образца до «вываривания»	Характеристика образца после «вываривания»
1	SiC	Стекло бесцветное, но окрашено черными разводами	Бесформенный кусок размерами 21x13x3.5 мм. Толщина 3.5 мм. Вес 2.53 г	После варки образец имел те же размеры
2	MoSi ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления качество стекла соответствует исходному стеклу	Пруток размером: φ 2.6, l - 40.7. Вес 1.47 г	Образец находился в стекломассе, в придонной части горшка
3	ZrO ₂	Стекло не окрашено. По показателю ослабления качество стекла соответствует исходному стеклу	Трубочка размером: наружный φ – 12 мм, внутренний φ – 10 мм.	В процессе варки образец рассыпался на мелкие кусочки
4	Al ₂ O ₃	Стекло не окрашено. По показателю ослабления соответствует исходному стеклу	Трубочка размером: наружный φ – 14.8 мм, внутренний φ – 12.0 мм, l - 9.2 мм	Образец растворился в стекле
5	WSi ₂	Стекло не окрашено	Пруток: φ 2.2мм, l - 40.8 мм. Вес- 2.5 г	Образец находился в стекломассе в придонной части горшка

Хорошие результаты по стойкости к расплавам выбранных стекол показали покрытия ZrO_2 . Все стекла после «вываривания» образцов не окрашены. По показателю ослабления стекла соответствуют исходному стеклу. Не обнаружено и взаимодействия образцов с расплавами. Геометрические размеры образцов и состояние поверхности не изменились после варки. Примерно такие же результаты по стойкости к расплавам выбранных стекол обнаружили $MoSi_2$, WSi_2 и SiC .

Таким образом, материалы ZrO_2 , $MoSi_2$, WSi_2 и SiC по физическим, физико-химическим, технологическим свойствам пригодны в качестве покрытий для защиты тигельных материалов в агрессивных средах при варке оптических стекол.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВАННОЙ ПЕЧИ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ МОЛИБДЕНА С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ, ДЛЯ ВАРКИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

На основании проведенных исследований выполнена отработка технологии нанесения защитных прочносцепленных покрытий на электроды из молибдена для предотвращения коррозии электродов в агрессивных средах при варке оптических стекол.

Условия работы электродов:

температура расплава стекломассы - $1450^{\circ}C$.

предельная токовая нагрузка на электроды - 1 а/см^2 .

Для электрической ванной печи непрерывного действия были изготовлены электроды из молибдена с защитными покрытиями в количестве 10 шт.

Изготовленные электроды из молибдена с защитными покрытиями поставлены на эксплуатацию в производственных условиях в электрической ванной печи непрерывного действия при варке оптических стекол.

Электроды из молибдена с защитными покрытиями эксплуатировались в производственных условиях Изюмского приборостроительного завода при варке оптических стекол в электрической ванной печи непрерывного действия в течение 2000 час.

Электроды с защитными покрытиями в процессе эксплуатации не дают окраски навариваемых стекол.



Рис. 1. Молибденовый тигель с защитным покрытием для варки стекла в оптическом стекловарении.

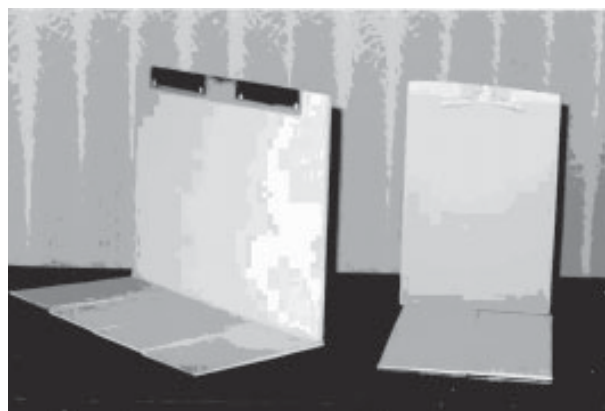


Рис. 2. Молибденовые электроды с защитным покрытием для электрической ванной печи непрерывного действия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено поведение образцов из нетрадиционных материалов (Mo , Zr) в агрессивных средах при варке оптических стекол. Определено загрязнение этими материалами навариваемых стекол. Материалы Zr и Mo по физическим, физико-химическим, технологическим свойствам, а также исходя из опыта работы по защите этих материалов от высокотемпературной атмосферной коррозии, могут рассматриваться как кандидатные тигельные материалы, пригодные для изготовления варочных сосудов и элементов технологической оснастки.

2. Исследовано поведение покрытий, пригодных для защиты кандидатных тигельных материалов от коррозии в агрессивных средах при варке оптических стекол. Определено загрязнение навариваемых

стекло материалами покрытий. В качестве возможных материалов покрытий для защиты тигельных материалов в агрессивных средах при варке оптических стекол определены некоторые высокотемпературные оксиды, нитриды, карбиды, силициды металлов - ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrN , TiN , BN , Si_3N_4 , ZrC , TiC , SiC , WSi_2 , $MoSi_2$.

3. Разработаны, изготовлены и успешно эксплуатируются в промышленных условиях электроды и другие элементы технологической оснастки из тугоплавких материалов с покрытиями для высокотемпературных применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Louis, J. Georges, M. Nicholas. Sintered materials produced from zircon and zirconia. Pat. No. US6121177 (2000-09-19) Products Refractaires (FR).
2. Sakakibara Noriyuki. Plasma spray coating of Yttria-stabilized Zirconia (YSZ). Pat. JP11335804 (1999-12-07). Mitsubishi Heavy Ind. LTD.
3. Refractory crucibles and molds for containing reactive molten metals and salts. Pat. No. US2001033950 (2001-10-25) BILLINGS GARTH W (US).
4. С.Ф. Дудник, И.И. Залобовский, А.В. Сагалович, В.В. Сагалович, В.И. Фареник. Конструкционные материалы с покрытиями для технологического оборудования. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. - 2001. - № 3. - С. 49-52.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕДІНКИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ В АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ В ПРОЦЕСІ ВАРІННЯ ОПТИЧНОГО СКЛА

**О.В. Сагалович, В.О. Бабенко, С.Ф. Дуднік,
Г.І. Богуславський, В.М. Петров,
В.В. Сагалович**

Проведено аналіз різних нетрадиційних матеріалів, які можуть бути використані для виготовлення варильних посудин і технологічного оснащення (мішалок, електродів), здатних працювати в агресивних середовищах у процесі варіння оптического скла. Досліджено поведінку зразків кандидатних матеріалів (Mo, Zr, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrN , TiN та ін.) в агресивних середовищах при варінні оптического скла. Визначено забруднення скла, при варінні, цими матеріалами.

Розроблено, виготовлено й успішно експлуатуються в промислових умовах електроди та інші елементи технологічного оснащення з тугоплавких матеріалів з покриттями для високотемпературних застосувань.

RESEARCH OF BEHAVIOUR OF MULTICOMPONENT COVERINGS IN EXCITED ENVIRONMENTS DURING COOKING OPTICAL GLASSES

**O.V. Sagalovich, V.O. Babenko, S.F. Dudnik,
G.I. Boguslavsky, V.M. Petrov, V.V. Sagalovich**

The analysis of various nonconventional materials is lead, which can be used for manufacturing cooking vessels and industrial equipment (mixers, electrodes), capable to work in excited environments during cooking optical glasses. The behaviour of samples candidate materials (Mo, Zr, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrN , TiN , etc.) in excited environments is investigated at cooking optical glasses. Pollution by these materials of welded on glasses is determined.

Electrodes and other elements of industrial equipment are developed, made and are successfully maintained of refractory materials with coverings for high-temperature applications in industrial conditions.