

Исследование процессов обработки

УДК 679.822:[539.533+539.56]

А. В. Волошин, Е. Ф. Долженкова*,

Л. А. Литвинов (г. Харьков)

*dol@isc.kharkov.ua

Анизотропия процессов деформации и разрушения поверхности сапфира

Изучены особенности процессов разрушения монокристаллов корунда при абразивном износе и царапании в зависимости от кристаллографической ориентации и технологических факторов. Сравниваются механические свойства сапфира и стекла Gorilla Glass.

Ключевые слова: сапфир, шлифование, склерометрия, анизотропия, абразивное диспергирование.

В последние годы значительно расширились отрасли техники, в которых используют изделия из монокристаллов корунда. Наибольшими областями применения сапфира являются микроэлектроника, светодиоды, оптика и оптоэлектроника, медицинская техника. Требования к качеству обработки и стабильности работы элементов, изготовленных из сапфира, непрерывно растут. Для повышения производительности абразивной обработки и совершенства приповерхностных слоев монокристаллов корунда необходимо дальнейшее изучение процессов его абразивного разрушения. Поскольку сапфир анизотропен, его износостойкость зависит от природы межатомных связей [1]. Также механические свойства сапфира в значительной степени определяются технологическими факторами – методом, которым был получен кристалл, составом исходного сырья и т. д. В ряде работ было изучено влияние ОН⁻ групп, присутствующих в решетке [2, 3], на механические характеристики монокристаллов корунда, однако механизм влияния данной примеси в настоящее время окончательно не установлен. Так, в [4] было показано, что наличие воды способствует развитию трещины в сапфире. В [5] было высказано предположение, что наличие ОН⁻ групп способствует движению дислокаций в монокристаллах корунда, авторы [6] наблюдали снижение предела текучести керамики Al₂O₃ при сжатии. Поэтому в данной работе исследовали монокристаллы, полученные как из высокочистого материала с минимальным содержанием ОН⁻ групп, так и из исходного сырья в виде боя сапфировых буль, выращенных методом Вернейля.

© А. В. ВОЛОШИН, Е. Ф. ДОЛЖЕНКОВА, Л. А. ЛИТВИНОВ, 2015

Целью данной работы было исследование закономерностей процессов абразивного разрушения поверхности сапфира в зависимости от кристаллографической ориентации и технологических факторов. Изучали стойкость сапфира по отношению к абразивному износу и царапанию, так как при таких испытаниях удаление материала с поверхности происходит в результате как его разрушения, так и деформации, что дает возможность оценить одновременно и хрупкие, и пластические свойства материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований изготавливали плоскопараллельные образцы размером $5 \times 7 \times 20$ мм, вырезанные параллельно граням (0001) и $(10\bar{1}0)$ из кристаллов лейкосапфира, выращенных методами Киропулоса и Степанова. В качестве исходного сырья использовали высокочистую уплотненную окись алюминия (HPDA[®]), производства фирмы “Emerging Material Technologies Inc.” [2]. Исходным материалом при выращивании служил также бой вернейлевских сапфиров, содержание сопутствующих примесей в которых составило $\sim 10^{-3}$ % (по массе). Образцы сапфиров характеризовались многочисленными полосами ОН-групп в ИК-части спектра (3163, 3180, 3232, 3273, 3308, 3384, 3396, 3481 см^{-1} , полуширина полос 10–15 см^{-1}). Интерес к методу Вернейля связан с существенно меньшей стоимостью кристаллов. Однако масс-спектрометрия показывает, что при применении кислородно-водородного пламени в промышленных аппаратах для выращивания кристаллов корунда в решетку входят атомы водорода и ОН-группы. В ИК-спектрах сапфиров, полученных из сырья HPDA[®] присутствует меньше полос ОН и представлены они чаще всего только линиями 3310 и 3233 см^{-1} .

Образцы обрабатывали на алмазной планшайбе из микропорошка АСМ 80/63, шлифпорошком карбида бора М40 зернистостью 28–40 мкм (ГОСТ 5744) на станке мод. ЗШП-350М при частоте вращения шпинделя 100 об/мин и нагрузках 0,22-кПа (свободный абразив), 0,3–0,7 кПа (закрепленный абразив). Величину износа контролировали с помощью индикатора часового типа (цена деления – 1 мкм), стандартное отклонение составляло 5,4 %.

Сопrotivления сапфира царапанию и вдавливанию изучали методами склерометрии и микроиндентирования с помощью прибора ПМТ-3 со стандартной четырехгранным индентором [7]. После шлифования образцы полировали на капроновом полировальнике алмазными микропорошками АСМ 28/20 в свободном состоянии на станке мод. 4ПД-200 при скорости 100 об/мин и нагрузке 0,22 кПа. Индентирование проводили при нагрузке 2 Н. Царапание осуществляли вращением микрометрического винта, алмазную пирамиду устанавливали так, что царапание происходило ее ребром и гранью. Применяли нагрузку 0,5 Н, ошибка измерения составляла 5–10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В таблице приведены значения микротвердости, склерометрической твердости и величины износа сапфира при шлифовании на алмазной планшайбе из микропорошка АСМ 80/63 и шлифпорошком карбида бора М40 в свободном состоянии. Для всех исследованных образцов при приблизительно одинаковых нагрузках скорость шлифования закрепленным абразивом несколько превосходит скорость шлифования свободным. Увеличение нагрузки при обработке свободным абразивом способствовало повышению величины износа в 1,3–1,6 раза.

Закрепленные алмазные зерна при шлифовании совершают движение скольжения по обрабатываемой поверхности, врезаясь в сапфир с образованием системы трещин и последующим выкалыванием материала. Таким образом, удаление некоторого слоя с поверхности происходит преимущественно в результате хрупкого разрушения. Свободные абразивные зерна в ходе механической обработки поверхности совершают как движение скольжения, так и вращения. Хрупкому разрушению материала предшествует пластическое деформирование – при нагружении происходит вдавливание абразивного зерна в обрабатываемую поверхность с последующим созданием трещин, идущих вглубь. Интенсивность удаления материала определяется тем, какой из процессов превалирует [8].

Как видим, значения скорости износа сапфира близки как в случае, когда абразивное диспергирование обусловлено преимущественно хрупким разрушением (закрепленный абразив), так и в случае, когда пластическое деформирование становится преобладающим в балансе затрат энергии при разрушении поверхности (свободный абразив, нагрузка – 0,3 кПа). Наибольшая интенсивность диспергирования (при обработке свободным абразивом и нагрузке 0,7 кПа) достигается при условии, когда релаксация напряжений, внесенных абразивным зерном, происходит в равной степени как вследствие деформации сдвига, так и в результате скалывания материала с поверхности.

Скорость износа обратно пропорциональна твердости обрабатываемого материала. Полученные авторами значения микротвердости упрочненного стекла Gorilla Glass, которое уже применяют в оптических и оптоэлектронных приборах, например, в качестве заготовок для изготовления линз, стекол дорогих часов, экранов мобильных телефонов, фильтров и других изделий, несколько превышает известные (см. таблицу). Согласно [9], величина сопротивления данного материала вдавливанию составила 6,49 ГПа. Тем не менее, сопротивление абразивному износу Gorilla Glass, по данным авторов, в 23–24 раза ниже, чем у сапфира.

Распространение элементарных трещин в кристалле, в отличие от стекла, определяется его строением, поэтому величина износа зависит от кристаллографического направления, в котором производится шлифование. Так, величина износа плоскости призмы превосходит аналогичную величину для плоскости базиса в зависимости от условий шлифования в 1,9–2,4 раза, причем наблюдаемые изменения значений приблизительно одинаковы как для образцов, изготовленных из кристаллов, выращенных методом Киропулоса, так и полученных методом Степанова.

Сапфир – анизотропный материал с пространственной группой симметрии $D_{3d}^6 - R\bar{3}C$. Ретикулярная плотность атомов для плоскости (0001) существенно больше, чем для плоскости $(10\bar{1}0)$ – 0,2254 и 0,1199 ат/Å соответственно [10]. Межплоскостные расстояния рассматриваемых плоскостей различаются более чем в 1,5 раза и составляют 12,991586 Å (в случае плоскости базиса) и 8,223784 Å (для плоскости призмы). При чередовании слоев O–Al–Al–O–Al–O в плоскости базиса электростатическое притяжение между парами параллельных сеток велико. Данная грань не проявляет свойство спайности, для разрушения сапфира вдоль плоскости (0001) требуется энергия более 40 Дж/м². Слои атомов, параллельные $(10\bar{1}0)$, электронейтральны – Al–O–Al–O. Базисная грань является плоскостью наиболее легкого скольжения, дислокации движутся вдоль плотноупакованных призматических направлений $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Плоскости призмы также являются плоскостями скольжения, однако энергия активации призматического скольжения в не-

сколько раз превосходит базисное [11]. Анализ кристаллической решетки сапфира подтвердил, что значения твердости и прочности в направлении плоскости базиса должны превышать аналогичные значения для плоскости призмы. Результаты изучения сопротивления поверхности материала износу коррелируют с параметрами, характеризующими прочностные свойства объема кристалла.

Стойкость корунда по отношению к абразивному разрушению зависит также от метода выращивания кристалла (см. таблицу). Величина износа плоскости базиса сапфира, полученного методом Степанова, как в случае обработки свободным, так и закрепленным абразивом, на 9,5–11 % выше, чем кристаллов, выращенных методом Киропулоса. Для плоскости призмы разница значений скоростей шлифования приблизительно такая же и составляет 10,5–11 %. Малые температурные градиенты, которыми характеризуется метод Киропулоса, в значительной степени определяют качество кристалла. Так, плотность дислокаций в кристаллах, полученных данным методом, может не превышать 10^2 см^{-2} . Метод Степанова существенно отличается от других расплавных методов высокой скоростью отвода тепла от зоны кристаллизации, что позволяет выращивать кристалл на достаточно больших скоростях. При этом не приходится рассчитывать на получение кристаллов с малой плотностью структурных дефектов. Плотность дислокаций в профилированных кристаллах составляет не менее $10^4\text{--}10^5 \text{ см}^{-2}$. Более совершенные кристаллы характеризуются более высоким (в среднем на 10 %) сопротивлением абразивному разрушению поверхности.

Механические характеристики сапфира и стекла

Образец, метод получения материала, ориентация	Шихта, из которой изготовлен образец	Микро-твердость, ГПа	Износ, мм/ч, абразивом			Склерометрическая твердость, ГПа, при царапании	
			свободным М40		закрепленным АСМ80/63		
			при нагрузке, кПа			ребром пирамиды	гранью пирамиды
			0,3	0,7	0,22		
Сапфир, Киропулос, (0001)	EMT HPDA	22,1	1,86	2,46	2,02	38	42
Сапфир, Киропулос, (0001)	Вернейлевские кристаллы	21,9	1,94	2,56	2,08	36,5	41
Сапфир, Степанов, (0001)	То же	21,3	2,16	2,82	2,28	34	39
Сапфир, Киропулос, $(10\bar{1}0)$	«	19,3	3,74	6,13	4,25	33	37
Сапфир, Степанов, $(10\bar{1}0)$	«	18,9	4,16	6,78	4,69	31	36,5
Стекло, Gorilla Glass	Gorilla Glass	8,9	42,78	60	47,48	23	25

Образцы, изготовленные из сапфира, полученного из высокочистого сырья (HPDA[®]) демонстрировали снижение скорости износа по сравнению с кристаллами, исходным сырьем для которых служил бой вернейлевских кристаллов. Изменения составили 3,0 и 4,3 % для закрепленного и свободного абразива соответственно. Таким образом, сопротивление вдавливанию увеличивалось в меньшей степени, чем царапанию. Наблюдаемая картина может быть связана с тем, что в выбранных условиях испытания отсутствие ОН⁻ групп способствует увеличению трещиностойкости кристалла несколько больше, чем снижению скорости движения дислокаций.

Результаты склерометрических испытаний коррелируют с результатами измерения величины износа, однако выявленные различия интенсивности диспергирования при царапании проявляются в меньшей степени (см. таблицу). Вдавливание индентора, как было экспериментально показано ранее, фактически моделирует работу единичного абразивного зерна. Изучая условия образования на поверхности следа от движения индентора в виде царапины, можно выявить механизм воздействия абразивных зерен. Значения склерометрической твердости при испытании ребром и гранью трехгранного индентора неодинаковы, так как напряжения, создаваемые в зоне контакта при различном положении индентора, различаются – царапание ребром пирамиды отвечает характеристикам сопротивления материала пластическим деформациям, тогда как царапание гранью соответствует характеристикам разрушения.

Значения склерометрической твердости стекла Gorilla Glass ниже твердости сапфира в 1,4–1,8 раза, для величины износа аналогичная разница больше, чем на порядок. Наибольшая (на 10–11 %) анизотропия твердости по царапанию сапфира наблюдается для плоскостей базиса и призмы. Плоскость (0001) демонстрирует наибольшее сопротивление разрушению поверхности. Технологические факторы – метод выращивания, чистота исходного сырья – оказывают влияние на сопротивление абразивному диспергированию сапфира в меньшей степени, чем кристаллографические, и не превышают 5–7 %.

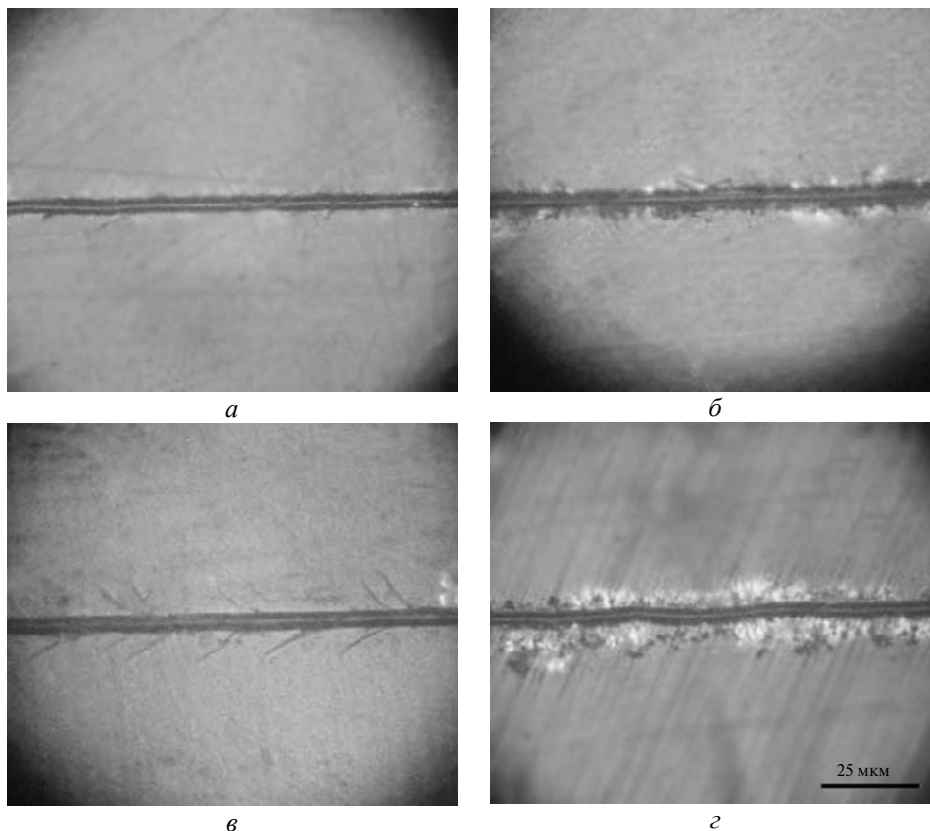
Однако при незначительном численном изменении значений твердости, вид царапин на плоскости базиса сапфира, полученного из высокочистого сырья, отличается от вида царапин, полученных на поверхности сапфира, выращенного из сырья в виде боя вернейлевских кристаллов (рисунок). Разрушению сапфира при движении пирамиды ребром вперед предшествует пластическая деформация – в результате вдавливания материал вытесняется из-под индентора, по краям таких царапин наблюдаются трещины. При царапании высокочистых кристаллов количество выдавленного вещества существенно меньше и трещины вокруг царапин практически отсутствуют. При движении пирамиды гранью вперед по краям царапин наблюдали большие выколы и трещины, в кристаллах же, не содержащих ОН⁻ групп, разрушение около царапин было невелико. Таким образом, результаты, полученные методом склерометрии, подтвердили, что минимизация содержания ОН⁻ групп в сапфире способствует увеличению сопротивления поверхности кристалла как вдавливанию, так и хрупкому разрушению.

ВЫВОДЫ

Величина износа сапфира в наибольшей степени определяется кристаллографической ориентацией обрабатываемой поверхности.

Скорость шлифования монокристалла корунда наибольшая в случае, если механизм абразивного диспергирования включает, наряду с хрупким разру-

шением, пластическую деформацию поверхности. Сопротивление материала абразивному разрушению зависит также от качества кристалла и в значительной мере определяется методом выращивания и чистотой исходного сырья.



Вид царапин на грани базисной грани сапфира, полученного из высокочистого сырья (а, б) и боя вернейлевских кристаллов (в, г) при царапании ребром (а, в) и гранью (б, г) пирамиды.

Механизмы диспергирования сапфира при царапании соответствуют выявленным закономерностям разрушения поверхности материала при шлифовании. Механические характеристики высокопрочного стекла Gorilla Glass существенно ниже, чем у сапфира при всех выбранных условиях испытания.

Вивчено особливості процесів руйнування монокристалів корунду при абразивному зносі та дряпанні в залежності від кристалографічної орієнтації і технологічних чинників. Порівняно механічні властивості сапфіру та скла Gorilla Glass.

Ключові слова: сапфір, шлифування, склерометрія, анізотропія, абразивне диспергування.

Studied are peculiarities of the processes of corundum single crystals damage under abrasive wearing and scratching depending on crystallographic orientation and technological factors. The mechanical properties of sapphire and Gorilla Glass are compared.

Keywords: sapphire, grinding, scleroscopy, anisotropy, abrasive dispersion.

1. Voloshin A. V., Lytvynov L. A. Effect of sapphire crystal structure peculiarities on attrition wear // *Funct. Mater.* – 2002. – 9. – P. 554–555.

2. *Mogilevsky R. N., Sharafutdinova L. G., Nedilko S. G. et al.* Hydrogen effect on the properties of sapphire // Proc. of SPIE. Window and Dome Technologies and Materials XI. – 2009. – 7302, art. 73024.
3. *Castaing J., Kronenberg A. K., Kirby S. N., Mitchell T. E.* Hydrogen defects in α -Al₂O₃ and water weakening of sapphire and alumina ceramics between 600 and 1000 °C – II. Mechanical properties // Acta Mater. – 2000. – 48. – P. 1495–1504.
4. *Dörre E., Hübner H.* Alumina: processing, properties and applications. – Berlin: Springer-Verlag, 1984. – 329 p.
5. *Mainprice D., Taki S., Hosaka M.* Water in hydrothermally grown sapphire (α -Al₂O₃) // Defects and processes in the solid state: geoscience application, the McLaren volume / Eds. J. N. Boland, J. D. Fitzgerald. – Elsevier Sci. Publ., 1993. – P. 347–358.
6. *Heuer A. H., Firestone R. F., Snow J. D., Tillis J.* Non-basal slip in alumina at high temperatures and pressures. Ceramic in Severe Environments / Eds. W. W. Krigel, H. Palmour. – Mater. Sci. – 1971. – 5. – P. 331–340.
7. *Боярская Ю. С., Вальковская М. И.* Исследование анизотропии микротвердости минералов методом царапания. Склерометрия / Под ред. Хрушова М. М. – М.: Наука, 1968. – С. 153–161.
8. *Ардамацкий А. Л.* Алмазная обработка оптических деталей. – Л.: Машиностроение, 1978. – 232 с.
9. *Weidong H.* Sapphire for high volume cover and touch screen application // 17 Int. Conf. on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), Warsaw, Poland, 11–16 Aug., 2013: Book of abstracts. – Warsaw, 2013. – P. 96.
10. *Choi T. S., Kim M. K., Kim H. T., Kim Y. T.* The doping effect of transition metal in sapphire single crystal by method of vapor induction and pressure acceleration in high temperature // The 1st Asian Conf. on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1), Sendai, Japan, 29 Aug.–1 Sept., 2000: Book of Abstracts. – Sendai, Japan, 2000. – P. 436.
11. *Добровинская Е., Литвинов Л., Пищик В.* Энциклопедия сапфира. – Харьков: Ин-т монокристаллов, 2004. – 508 с.