

УДК 621.922.079:678

Р. С. Турманидзе¹, О. А. Розенберг², доктора техн. наук; **А. А. Шульженко²**, член-кор.
НАН Украины; **Н. Н. Белявина³**, канд. физ-мат. наук; **А. Н. Соколов², В. Г. Гаргин²,**
Г. Д. Ильницкая², кандидаты техн. наук

¹*Грузинский технический университет, г. Тбилиси*

²*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

³*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина*

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА САПФИРА

The impact of thermal processing under high pressures has been studied, in different environments on the structure and properties of monocrystal sapphire.

Введение

Сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) является одним из перспективнейших материалов XXI в. благодаря уникальному сочетанию свойств – высокой прозрачности в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра, высоким диэлектрическим свойствам, высокой твердости, износостойкости, теплопроводности, радиационной и химической стойкости, биоинертности [1]. Это определило его широкое применение в таких отраслях современной науки и техники, как оптика, оптоэлектроника, микроэлектроника и медицина. Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств сапфира, которые сохраняются до температуры 1800 °С, он часто является единственным материалом, пригодным для использования в различных областях науки и техники [2].

Возможность получения стойких к воздействию большинства кислот и щелочей, электростабильных при высокой температуре, диэлектрически однородных, прозрачных, тугоплавких, высокотвердых монокристаллов, позволяющих решать многие технические задачи, выдвигает сапфир в ряд конструкционных материалов, которые эффективно используются в различных условиях, в том числе экстремальных.

Одной из новых областей использования сапфира является – медицина. Уникальная инертность, в том числе электролитическая пассивность, биосовместимость, коррозионная стойкость и твердость сапфира, высочайшая износоустойчивость деталей, изготовленных из сапфира, обусловили три основные области его применения в медицине – имплантология, хирургия и медицинское приборостроение [3].

Однако при формировании рабочих поверхностей прецизионных деталей необходимо учитывать, что сапфир как монокристалл имеет ярко выраженные анизотропные свойства, которые влияют на прочностные характеристики материала. В этой связи актуальной является разработка специальных методов воздействия на кристалл в целях улучшения эксплуатационных свойств изделий из сапфира, в частности, повышения их прочности и износостойкости [4].

Результаты научных исследований, проведенных в Институте монокристаллов НАН Украины, показали, что максимального упрочнения монокристаллов сапфира можно добиться, например, воздействием на выращиваемый кристалл различными физическими и химическими методами. В частности, можно изменять его кристаллографические характеристики за счет насыщения различными связями [2].

Как известно, эффективным методом воздействия на материал является его термообработка при высоком давлении [5]. Обработка высоким давлением открывает большие возможности направленного изменения структуры и свойств материалов в процессе их деформации. Это связано с тем, что при высоком давлении у кристаллических тел повышается пластичность: при одноосном растяжении (сжатии) разрушение наступает, как правило, после большей деформа-

ции, чем при атмосферном давлении. Положительное влияние давления на пластичность материалов связано с особенностями механизма пластической деформации под высоким давлением, формированием более совершенной субструктуры, задержкой развития до критического состояния и «залечиванием» дефектов строения (микротрещин и пр.), имеющихся в исходном материале и возникающих в процессе деформации, особенностями протекания под давлением физико-химических процессов, фазовых и структурных превращений [6].

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния термообработки при высоком давлении в различных средах (p, T -обработки) на структуру и свойства монокристаллов сапфира. Для получения более полной картины проводили также термообработку образцов в различных средах в токе аргона при атмосферном давлении.

Материалы и методика эксперимента

Из монокристалла сапфира, произведенных по разработанной в НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины (г. Харьков) технологии, были изготовлены образцы в виде цилиндров диаметром 2 мм и высотой 2 мм.

Образцы сапфира подвергали термообработке в аппарате высокого давления типа «тороид» [7]. Давление и температуру в реакционном объеме определяли по известным методикам [8, 9]. Образцы сапфира в оболочке из различных материалов (В, С, Al, Si, TiH₂, Cu) помещали в цилиндрические гнезда диаметром 4,5 мм многопозиционной матрицы диаметром 18 мм и высотой 5 мм, спрессованной из чешуйчатого графита с частичками линейным размером 0,5–1,0 мм и толщиной около 1 мкм [10].

Термообработку осуществляли в два этапа [11].

На первом этапе содержимое многопозиционной матрицы подвергали баротермической обработке при давлении 7,5 ГПа и температуре 600 °С в течение 45 с. Затем температуру повышали до 1600 °С и выдерживали содержимое матрицы в течение 20 с.

Для сравнения образцы сапфира термообработывали при температуре 1000–1150 °С и нормальном давлении в токе аргона в течении 1 ч.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов исследовали с помощью рентгеновского фазового и рентгеноструктурного анализов. Дифрактограммы порошковых образцов записывали в медном фильтрованном излучении на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 [12]. Рентгеновские данные получали в дискретном режиме (шаг сканирования – 0,05°; продолжительность экспозиции в каждой точке – 4 с, угловой интервал $2\theta = 22–120^\circ$) и обрабатывали с помощью полнопрофильного анализа (точность определения положения центров тяжести пиков составляла $\pm(0,001–0,002^\circ)$, интегральных интенсивностей – $\pm(2–5)\%$). Фазовый анализ образцов после p, T -обработки, уточнение периодов кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также проверку и уточнение предлагаемых для этой фазы структурных моделей выполняли с помощью комплекса программ [12]. Координатные и тепловые параметры кристаллической структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также коэффициенты заполнения атомами соответствующих правильных систем точек уточняли методом наименьших квадратов. Корректность расчетов контролировали фактором расходимости R .

В целях оценки влияния p, T -обработки на физико-механические свойства образцов их испытывали на микротвердость и прочность при одноосном сжатии. Микротвердость измеряли микротвердомером ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса [13]. Согласно измерениям микротвердость определяли по общепринятой формуле

$$HV = \frac{P}{d^2},$$

где P – нагрузка на индентор; d – среднее арифметическое двух диагоналей отпечатка.

Твердость измеряли при нагрузке на индентор 1,96 Н. Диагонали отпечатка измеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот» при увеличении $\times 800$.

Для определения прочности применяли разрывную машину WPM-1000. При испытании на ней использовали шкалу 0–500 кг. Разрушение осуществляли между двумя опорами из твердого сплава марки ВК2М; скорость приложения нагрузки составляла 40 кг/с.

В результате предварительных экспериментов было установлено, что образцы сапфира при достижении критического напряжения разрушаются на мелкие фрагменты, так что зафиксировать момент разрушения образцов не составляет труда.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгеновского фазового анализа единственной фазовой составляющей исследованных образцов является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Уточненные параметры периодов кристаллической структуры образцов сапфира приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры образцов сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), подвергнутых термообработке в различных средах

Вид обработки	Среда	Периоды кристаллической решетки, Å		Состав фазы, ат.%		
		<i>a</i>	<i>c</i>	Al	O	Al(2)
Без обработки	–	0,47580(3)	1,29865(9)	38,8	60,0	1,2
<i>p, T</i>	Молибден	0,47575(3)	1,29894(9)	40,0	60,0	0,0
<i>p, T</i>	Медь	0,47575(3)	1,29867(9)	38,6	60,0	1,4
<i>p, T</i>	Гидрид титана	0,47578(2)	1,29861(6)	38,8	60,0	1,2
<i>p, T</i>	Бор	0,47582(1)	1,29870(4)	36,9	60,0	3,1
<i>p, T</i>	Графит	0,47582(3)	1,29873(9)	36,9	60,0	3,1
<i>p, T</i>	Алюминий	0,47582(4)	1,29881(9)	35,8	60,0	4,2
<i>p, T</i>	Кремний	0,47588(6)	1,29886(9)	35,2	60,0	4,8
Ar, 1150 °C	–	0,47575(4)	1,29880(9)	37,9	60,0	2,1
Ar, 1100 °C	Графит	0,47583(3)	1,29878(9)	36,0	60,0	4,0
Ar, 1000 °C	Бор	0,47588(6)	1,29882(9)	35,6	60,0	4,4
Ar, 1000 °C	Кремний	0,47585(5)	1,29887(9)	35,2	60,0	4,8
Ar, 1150 °C	Графит + 20 % бора	0,47579(4)	1,29856(9)	40,0	60,0	0,0

В результате уточнения кристаллической структуры образца сапфира, подвергнутого *p, T*-обработке в среде молибдена, который не взаимодействует с сапфиром при указанных баротермических параметрах, подтвердилась его принадлежность к структуре типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (фактор расходимости $R = 0,057$). Решетка фазы по алюминию и кислороду комплектна (см. табл. 1).

Расчет в структуре типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллических структур образцов сапфира, подвергнутых *p, T*-обработке в разных средах (B, C, Al, Si, TiH₂, Cu), подтвердил удовлетворительное соответствие экспериментально полученных и рассчитанных значений интенсивности дифрактограмм (фактор расходимости $R = 0,08\text{--}0,11$). Причем, во всех приведенных в табл. 1 образцах правильная система точек 12(*c*) в кристаллических структурах сапфира дефектна относительно атомов алюминия. С учетом того, что под действием высокого давления содержание алюминия в фазе вследствие сохранения валентности уменьшиться не должно, была предпринята попытка ввести в модель кристаллической структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для недостающих атомов алюминия новую правильную систему точек. Фактор расходимости удалось снизить введением в модель структуры типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дополнительной правильной системы точек 36(*f*) со связанными координатами 2*x*, *x*, *z*, коэффициент заполнения которой не превышал 0,04 (табл. 2).

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры образцов сапфира, подвергнутых термообработке в различных средах в соответствии с предложенной моделью

Вид обработки	Среда	12(c) Al(1)		18(e) O		36(f) Al(2)			B	R
		G	z	G	x	G	x	z		
Без обработки		0,970(5)	0,3490(8)	1,000	0,306(2)	0,010(2)	0,27(2)	0,50(1)	3,52(1)	0,058
<i>p, T</i>	молибден	1,000(5)	0,3524(5)	1,000	0,310(2)	0,000(1)	-	-	2,60(1)	0,057
<i>p, T</i>	медь	0,964(5)	0,3525(4)	1,000	0,297(2)	0,012(1)	0,34(1)	0,47(5)	2,49(1)	0,039
<i>p, T</i>	гидрид титана	0,970(5)	0,3486(6)	1,000	0,300(2)	0,010(1)	0,26(1)	0,49(5)	3,64(1)	0,054
<i>p, T</i>	бор	0,922(4)	0,3504(6)	1,000	0,315(2)	0,036(3)	0,26(2)	0,51(1)	3,70(1)	0,053
<i>p, T</i>	графит	0,922(5)	0,3517(5)	1,000	0,306(2)	0,026(2)	0,25(2)	0,47(1)	1,93(1)	0,062
<i>p, T</i>	алюминий	0,895(4)	0,3493(5)	1,000	0,308(2)	0,035(1)	0,25(1)	0,51(1)	3,29(1)	0,047
<i>p, T</i>	кремний	0,880(5)	0,3526(6)	1,000	0,305(2)	0,040(1)	0,31(1)	0,50(1)	2,84(1)	0,044
Ar, 1150 °C		0,949(5)	0,3518(8)	1,000	0,290(3)	0,017(3)	0,30(2)	0,52(4)	0,51(4)	0,127
Ar, 1100 °C	графит	0,900(7)	0,3522(8)	1,000	0,299(3)	0,033(2)	0,34(2)	0,58(2)	1,08(2)	0,077
Ar, 1000 °C	бор	0,890(6)	0,35217(6)	1,000	0,300(2)	0,037(2)	0,29(2)	0,48(2)	1,73(2)	0,089
Ar, 1000 °C	кремний	0,880(6)	0,3536(6)	1,000	0,305(2)	0,041(6)	0,35(2)	0,54(1)	0,74(6)	0,098
Ar, 1150 °C	Графит + 20 % бора	1,000(7)	0,3532(8)	1,000	0,301(2)	0,000(2)	0,29(2)	0,49(2)	1,44(2)	0,059

Таким образом, согласно предложенной модели для кристаллической структуры монокристаллического сапфира в результате *p, T*-обработки в различных средах часть атомов алюминия из правильной системы точек 12(c) (0 0 z) структуры типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в правильную систему точек 36(f) (2x, x, z) при неизменном положении атомов кислорода в правильной системе точек 18(e) (x 0 0,25). Правильная система точек 12(c) такой кристаллической структуры становится вакансионной, а степень заполненности атомами Al(2) дополнительной к структуре типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ правильной системы точек 36(f) коррелирует с периодами его кристаллической решетки (рис. 1).

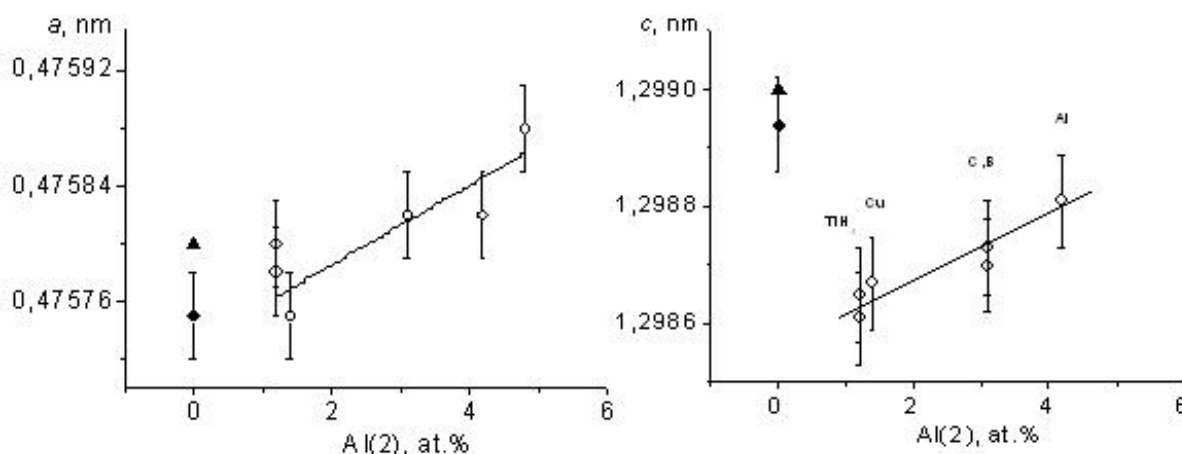


Рис. 1. Зависимости периодов кристаллической решетки сапфира после *p, T*-обработки в средах (B, C, Al, Si, TiH₂, Cu) от содержания алюминия в правильной системе точек 36(f): литературные данные (черный треугольник), образец сапфира после *p, T*-обработки без помещения его исследуемые среды (черный кружок); образцы сапфира после *p, T*-обработки в различных средах (белый кружок).

Наличие некоторого количества атомов алюминия Al(2) в структуре сапфира, подвергнутого *p, T*-обработке в различных средах, влияет на ближайшее окружение атомов Al(1). Так, если в структуре типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ атомы Al(1) имеют 14 ближайших соседей (7 атомов кислорода и 7 атомов алюминия), то в структуре сапфира, подвергнутого *p, T*-обработке в различных средах, количество ближайших атомов Al(1) увеличивается в два раза (рис. 2).

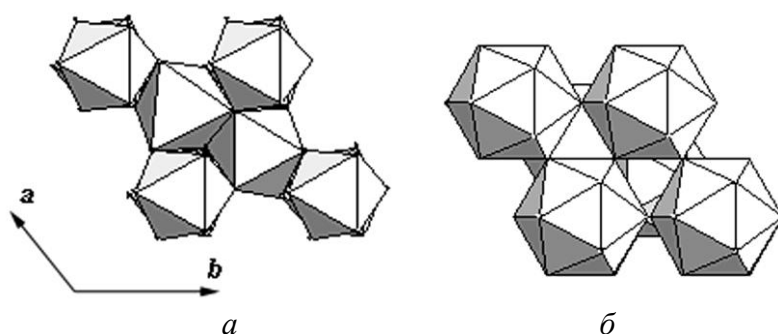


Рис. 2. Координационные многогранники атомов Al(1) в исходном образце сапфира (структура типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (а) и структуре сапфира, подвергнутого p, T -обработке в различных средах (б)

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о влиянии p, T -обработки сапфира в различных средах на его структуру, выражающуюся в изменении положения отдельных атомов и сопровождаемое тенденцией к увеличению параметров a и c кристаллической решетки с ростом доли атомов Al(2), т. е. атомов алюминия, перешедших в правильную систему точек 36(f). При этом наибольшая доля атомов Al(2) наблюдается при использовании таких сред, как бор, графит, алюминий, и достигает максимума при использовании кремния (см. табл. 1). Аналогичная картина наблюдается для образцов сапфира, термообработанных в различных средах в токе аргона при атмосферном давлении. В этом случае также наибольшая доля атомов Al(2), перешедших в правильную систему точек 36(f), наблюдается при термообработке в среде кремния.

Приведенные экспериментальные данные согласуются с результатами, полученными в [14].

Результаты испытаний на прочность при одноосном сжатии образцов сапфира после термообработки в различных средах в токе аргона при атмосферном давлении приведены в табл. 3.

Таблица 3. Прочность при одноосном сжатии образцов сапфира, термообработанных в различных средах при атмосферном давлении

Среда	Температура, °С	Средняя прочность, МПа	Максимальная прочность, МПа
Без термообработки	–	672	1303
Графит	1100	1041	1828
Бор	1000	739	1225
Кремний	1000	737	1250
Графит + 20 % бора	1150	821	1286

Из приведенных данных следует, что после термообработки сапфира в различных средах в токе аргона при атмосферном давлении прочность образцов при одноосном сжатии увеличивается. Наблюдаемое существенное рассеяние результатов испытаний на прочность характерно при определении прочности хрупких материалов и определяется степенью дефектности материала образцов, которая возникает чаще всего при их механической обработке. Наиболее существенное повышение прочности для образцов, термообработанных в среде графита может быть результатом снижения концентрации вакансий кислорода за счет введения примеси углерода [15].

Результаты анализа измерения микротвердости образцов, подвергнутых p, T -обработке в различных средах, показали, что она находится в пределах 20,1–20,7 ГПа, т. е. практически не зависит от среды, в которой производилась термообработка под давлением, и в пределах ошибки измерения соответствует микротвердости исходного образца сапфира.

Среда обработки, по-видимому, влияет на распределение давления в ячейке высокого давления и соответственно на формирование структурно-дефектного состояния образца, определяющего его износостойкость и прочностные характеристики [16].

Выводы

Для кристаллической структуры монокристаллов сапфира, подвергнутых p, T -обработке в различных средах, предложена модель, для которой часть атомов алюминия из правильной системы точек 12(*c*) структуры типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в правильную систему точек 36(*f*) при неизменном положении атомов кислорода в правильной системе точек 18(*e*).

В структуре сапфира, подвергнутого p, T -обработке в различных средах, изменяется положение отдельных атомов, что приводит к повышению симметрии их координационных многогранников.

Термообработка под давлением в различных средах в изученном диапазоне давления и температуры не существенно влияет на микротвердость сапфира.

Среда, в которой производится p, T -обработка монокристалла сапфира, влияет на его структурно-дефектное состояние и определяет износостойкость и прочностные характеристики образца. Наибольший эффект достигается при использовании графита как при термической, так и p, T -обработке.

Авторы выражают благодарность А. Д. Крицкому за измерения микротвердости исследуемых образцов сапфира.

Работа выполнена при финансовой поддержке Украинского научно-технологического центра (проект № 4596).

Литература

1. Добровинская Е. Р., Литвинов Л. А., Пищик В. В. Энциклопедия сапфира. – Харьков: Изд-во НТК «Институт монокристаллов», 2004. – 508 с.
2. Dobrovinskaya E., Lytvynov L., Pischik V. Sapphire in Science and Engineerin – Kharkov: Polyart, 2007. – 480 p.
3. Литвинов Л. А. Сапфировые медицинские имплантаты // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1988. – 52. – № 10. – С. 1911–1913.
4. Волошин О. В. Модифікація трибологічних властивостей монокристалів корунда для виробів медичного і технічного застосування: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / НАН України; Ін-т монокристалів. – Харків, 2006.
5. Твердые тела под высоким давлением / Под ред. В. Пола, Д. Варшауэра. – М.: Мир, 1966. – 524 с.
6. Упрочнение материалов методами гидропрессования / К. В. Волков, А. И. Капустин, В. З. Спусканюк, Ю. Ф. Черный. – К.: Наук. думка, 1991. – 196 с.
7. Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov, A. P. Device of toroid type for high pressure generation // High Temp. High Press. – 1977. – 9. – P. 637–639.
8. М88 УССР ИСМ 25-79. Методика определения давления для спекания «карбонита» в камере высокого давления. – К.: Изд-во ИСМ АН УССР, 1979. – 12 с.
9. Методика измерения температуры в камере высокого давления типа «наковален» с углублениями. – К.: Изд-во ИСМ АН УССР, 1974. – 36 с.
10. Влияние некоторых добавок на прочность и электрофизические свойства композита алмаз – карбид кремния / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, А. А. Бочечка, Л. А. Романко // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. / Отв. ред. А. А. Шульженко; Ин-т сверхтвердых матер. им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – К, 2000. – С. 79–88.

11. Пат. на корис. мод., № 21897 Україна МПК С01 В 31/06, С01 В 31/04, С01 В 33/025, С04 В 35/52, С04 В 35/573. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. – Опубл. 10.04.07, Бюл. № 4.
12. Марків В. Я., Белявіна Н. М. // Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II міжнар. конф. «КФМ 97». – Львів, 1997. – С. 260–261.
13. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
14. Шульженко А. А., Розенберг О. А., Соколов А.Н. Влияние высоких давлений и температур на структуру монокристалла сапфира // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 251–256.
15. Игнатов Ю. Оптические свойства синтетического сапфира // web: [http:// www.abitu.ru/en2002/closed/viewwork.html?thesises=143](http://www.abitu.ru/en2002/closed/viewwork.html?thesises=143).
16. Влияние анизотропии сапфира на иммунологические, трибологические и прочностные характеристики материала / О. А. Розенберг, А. А. Шульженко, С. В. Сохань, В. В. Возный, А. Н. Соколов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 2. – С. 32–39.

Поступила 01.07.10

УДК 621.921

С. А. Кухаренко, канд. техн. наук; **В. И. Лавриненко**, д-р. техн. наук;
А. А. Девицкий, Е. А. Барановская

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОРОШКОВ cBN

Laws of interrelation of physical and chemical and physic mechanical properties glasscoating on powders cBN with their operational characteristics are determined.

Введение

При нанесении стеклопокрытий на порошки алмаза и cBN наиболее пригодны легкоплавкие силикатные стекла с различной температурой трансформации, расплавы которых имеют высокую смачивающую способность и адгезию к абразивным порошкам, что является обязательным условием при формировании покрытий из расплавов стекол [1; 2].

Стеклопокрытия на порошках сверхтвердых материалов (СТМ) должны обеспечивать высокую износостойкость изготовленного из них инструмента, качество обрабатываемой поверхности, высокую производительность при обработке труднообрабатываемых материалов, в отличие от инструмента из cBN без покрытия, образующего на обрабатываемой поверхности прижоги, что приводит к браку изделия.

Результаты исследования и их обсуждение

В качестве объектов исследования использовали стекла двух систем: силикатной ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$) и свинцовой ($\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$). В отличие от стекол свинцовой системы стекла силикатной системы имеют более высокие физико-механические свойства. Вместе с тем они более тугоплавки и температура их трансформации (T_q) на 200–300 °С выше, чем температура трансформации стекол свинцовой системы, естественно, что температура и энергозатраты при спекании рабочего слоя инструмента в первом случае будет выше, чем во втором. Использование смеси стекол обеих систем позволяет без повышения темпера-