

06;13

## Новые оксидные покрытия на монокристаллическом сапфире и спеченной керамике

© В.Н. Гурин, В.М. Крымов, В.В. Шпейзман, А.Б. Синани,  
М.Ф. Киреенко, А.И. Аверкин, Л.И. Деркаченко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 15 мая 2018 г.

Исследовано образование оксидных защитных и упрочняющих покрытий на поверхности монокристаллического сапфира и спеченного корунда (керамики). До настоящего времени корундовые системы с оксидными покрытиями неизвестны, и наши исследования являются пионерскими. Разработаны составы покрытия на основе смеси оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ , а также технология их нанесения на образцы. Проведено изучение прочности полученных образцов при испытаниях на изгиб. Показано, что упрочнение на отдельных образцах достигает  $\sim 30\%$ , а микротвердость  $\text{HV} = 30 \text{ GPa}$ . На основе результатов исследования значительного количества образцов, полученных при различных условиях, сделан вывод о перспективности разработанного способа защиты и упрочнения корундовых изделий.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.19.46683.17385

Во многих случаях, например в металлургии при разливке сталей и сплавов, требуется высокая устойчивость керамических изделий (в том числе из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) к металлическим расплавам. Известны работы по защите металлических поверхностей (например, титана) оксидными покрытиями [1–3], а также по защите сапфира „неоксидными“ материалами [4]. Однако защита поверхностей оксидных изделий оксидными покрытиями неизвестна. Целью настоящей работы является поиск защитных и упрочняющих покрытий, состоящих из оксидных, но более огнеупорных компонентов. Также цель состоит в разработке технологии нанесения таких покрытий и изучении прочностных характеристик получаемых образцов.

Ранее было найдено, что при спекании порошков оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  (иногда с добавлением элементарного бора) на поверхности спрессованного порошка корунда во всех экспериментах образовывались высокотвердые соединения  $10\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$ ) или сокращенно  $\text{Al}_5\text{BO}_9$ , а также субоксид  $\text{B}_6\text{O}$  [5,6]. Все эксперименты проводились путем искрового плазменного спекания на установке СПАРК-ПЛАЗМА с использованием пульсирующего электроразряда с одновременным давлением (сжатием образца из прессованного порошка корунда). Согласно фазовой диаграмме  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  [7,8], приведенной на рисунке, в системе образуются два соединения — так называемые бороалюминаты:

1)  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ) с  $T_m = 1150^\circ\text{C}$  [7] ( $1180^\circ\text{C}$  по данным [8]);

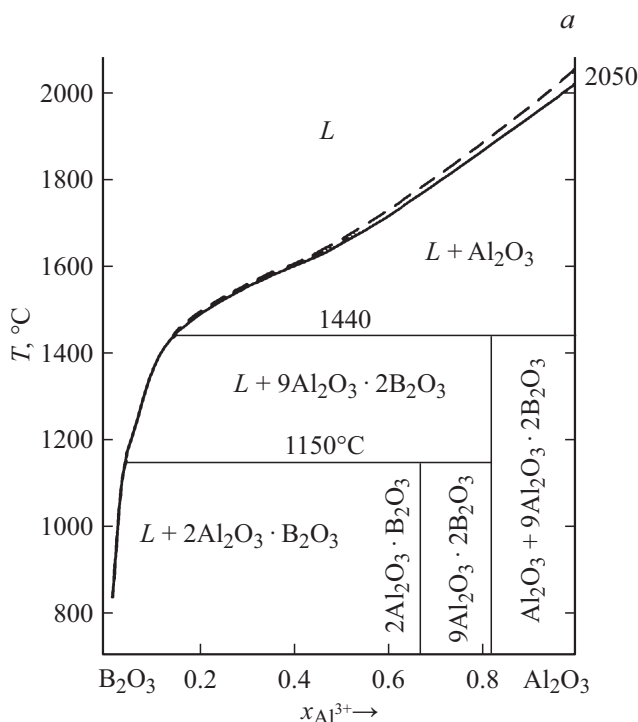
2)  $9\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ) с  $T_m = 1440^\circ\text{C}$  [7] ( $1930^\circ\text{C}$  по данным [8]).

По измерениям, проведенным в [5] на Camebax, существует третье соединение с формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$ ). В [7]  $T_m$  для него не указана, а в [8] сведения об этом соединении отсутствуют.

Все указанные выше бороалюминаты являются недостаточно изученными, для них практически отсутствуют термодинамические данные (свободная энергия, теплота образования и др.), а одна из упомянутых фазовых диаграмм системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  является расчетной [7].

Как показали предыдущие исследования, самым прочным и тугоплавким соединением из приведенных выше является бороалюминат состава  $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$  ( $\text{Al}_5\text{BO}_9$ ). Он образуется при высоких температурах, и его микротвердость HV достигает 30 GPa [5,6]). Субоксид бора  $\text{B}_6\text{O}$  всегда присутствует в небольших количествах в виде субмикронных поликристаллов, не образует сплошных областей и для покрытий непригоден.

В настоящей работе оксидные покрытия получались в обычных условиях высокотемпературного прожига в атмосфере аргона. Использовались различные формы образцов и составы исходных покрытий. Керамические образцы для испытаний вырезались на станке алмазной резки „Алмаз-4“ из пластины размером  $50 \times 50 \times 5$  mm. Образцы монокристаллического сапфира вырезались из стержней квадратного сечения  $5 \times 5$  mm, выращенных методом Степанова. Таким образом были получены образцы в форме тонких пластинок размером  $25 \times 5 \times 1$  mm.



Фазовые диаграммы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  по данным различных источников: *a* — [7], *b* — [8].

Были приготовлены составы, соответствующие фазовой диаграмме, которые наносились на одну сторону пластин из спеченной керамики и монокристаллического сапфира, которая в дальнейшем подвергалась растягивающим напряжениям при изгибе. Способ нанесения является авторским „ноу-хау“. После просушивания образцы помещались в вакуумную печь и нагревались в атмосфере аргона до необходимой температуры (как правило, на  $10\text{--}50^\circ\text{C}$  выше точки плавления на фазовой диаграмме для той фазы, состав которой был нанесен на пластину, т.е. до  $\sim 1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ ), выдерживались в течение 4 h при этой температуре и охлаждались также 4 h. В результате на пластинках образовывались тонкие покрытия того или иного состава в зависимости

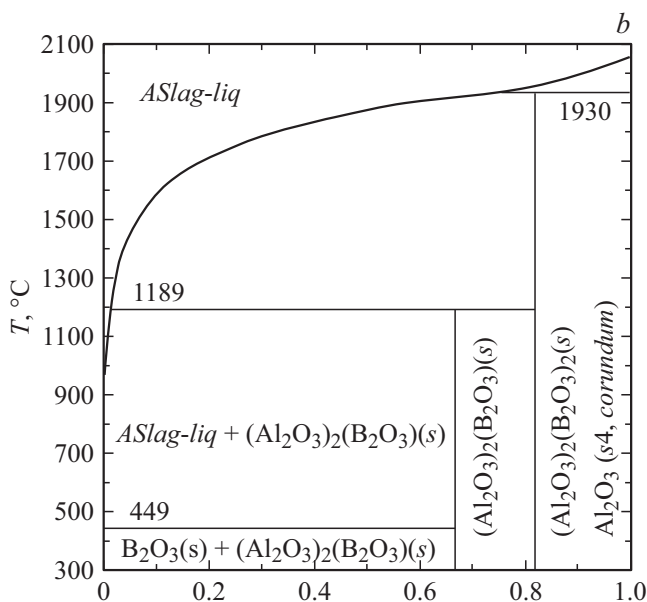


Рисунок (продолжение).

от взятой исходной смеси. На основе фазовых диаграмм и с учетом результатов анализа на Camebax [5] были выбраны два пути образования наиболее прочного и тугоплавкого соединения  $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$  в качестве покрытия.

Путь I — с использованием элементарного бора:  $12\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{B} = \text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36} + 4\text{AlB}_2$ ;

Путь II — с использованием оксида бора:  $10\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3 = \text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$

Следует отметить, что путь I протекает с образованием побочного соединения —  $\text{AlB}_2$  (диборида алюминия), легкоплавкого и низкопрочного. Полученные результаты зависят от различных условий технологии, которые могут меняться от опыта к опыту, что затрудняет объективную оценку результатов. Такими условиями в первую очередь являются температурно-временные условия эксперимента, а также состав покрытий, наносимых на поверхность образцов, толщина наносимого слоя, поверхностная пористость, наличие примесей, способ

нанесения, скрепляющий компонент в исходном покрытии, крепление образцов в печи и др. Важное значение имеет также исходное состояние поверхности образца (в идеале полированная поверхность), а для кристаллических образцов — кристаллографическая ориентация образца. В наших опытах покрываемая поверхность совпадала с плоскостью основания гексагональной призмы.

Как следует из фазовой диаграммы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  (см. рисунок, *a, b*), фазы  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  и  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  имеют  $T_m$ , более низкую на диаграмме *a*, чем на диаграмме *b* (на 39 и 490°C соответственно). Это затрудняет выбор оптимальной температуры прожига, причем экспериментально установленное нами ранее [5] соединение  $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$  ( $\text{Al}_5\text{BO}_9$ ) на диаграммах не указано. Это может быть связано с недостаточной изученностью системы, например с отсутствием сведений о существовании не указанных на диаграмме твердых растворов, в частности  $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$  ( $\text{Al}_5\text{BO}_9$ ).

Прочность полученных образцов определялась в испытаниях на трехточечный изгиб при комнатной температуре на универсальной испытательной машине Instron 1342. Максимальные напряжения  $\sigma$  рассчитывались по формуле  $\sigma = M/W$ , где  $M$  — максимальный изгибающий момент, а  $W$  — сопротивление изгибу, которое для прямоугольного сечения образца равно  $W = bh^2/6$  ( $b$  — ширина,  $h$  — толщина образца). Расстояние между опорами составляло 20 mm, скорость движения подвижного захвата машины — 5  $\mu\text{m/s}$ . Поверхность образца с покрытием находилась на противоположной по отношению к приложенной силе стороне, т.е. в зоне растягивающих напряжений.

Была измерена прочность на изгиб в различных сериях экспериментов. Во всех случаях исследовались и сравнивались керамические образцы, полученные высокотемпературным спеканием, и образцы, вырезанные из монокристаллов сапфира.

В табл. 1 представлены результаты измерения прочности при изгибе для обоих путей образования упрочняющих покрытий на поверхности кристаллического сапфира и прессованной керамики. Испытания показали, что покрытия на монокристаллическом сапфире практически всегда приводят к большему упрочнению, чем на прессованной керамике. На основе полученных данных можно определенно заключить, что предлагаемые покрытия упрочняют кристаллический сапфир и керамику, при этом путь II (смесь оксидов) является более дешевым и доступным. В то же время следует отметить, что важную роль в

**Таблица 1.** Прочность на изгиб  $\sigma$  образцов керамики и сапфира: исходных и с покрытием, содержащим бор (каждое из значений получено в результате четырех измерений)

Образец	$\sigma$ , МПа	
	Керамика	Сапфир
Исходный, без покрытия	$420 \pm 53$	$851 \pm 83$
С покрытием	$446 \pm 31$	$1082 \pm 44$

**Таблица 2.** Микротвердость (HV) полированных (без покрытия) и неполированных образцов с односторонним покрытием, содержащим бор (нагрузка 200 г, каждое из значений получено в результате 24 измерений)

Керамика	HV, GPa	Сапфир	HV, GPa
Полированный образец	$18.6 \pm 1.3$	Полированный образец	$18.6 \pm 2.2$
С покрытием	$29.2 \pm 4.7$	С покрытием	$17.9 \pm 4.1$

упрочнении играет равномерное распределение как исходного, так и прореагировавшего покрытия на поверхности образца, в особенности при повышении температуры процесса до  $1600^\circ\text{C}$ . При сравнении результатов следует учитывать также толщину покрытия (что требует дополнительных исследований), а также наличие в образце микротрещин и областей высоких локальных напряжений (последствия резки образцов).

Было изучено также влияние полированной поверхности сапфира и керамики на изменение прочности на изгиб и микротвердости в сравнении с обычными нарезанными образцами. Как показали исследования (табл. 2), полировка образцов перед нанесением покрытия не привела к существенному упрочнению по сравнению с обычными необработанными образцами. При этом полированный образец сапфира практически не отличался от керамики, а керамика с покрытием показала в последних экспериментах даже более высокие значения  $\sigma$ , чем монокристаллический сапфир. Это связано с большей неравномерностью распределения покрытия на полированных образцах. Было установле-

но, что на полированном образце покрытие после соответствующего прожига неравномерно распределяется по полированной поверхности, образуя небольшие (десятки микрометров) участки „кучки“, которые показывают значительно более высокую микротвердость, чем соседние области на образце (можно добавить, что такая же картина, но в меньшей степени иногда наблюдалась и на неполированных образцах). Это подтверждает факт образования покрытия, содержащего твердые вещества — бороалюминаты и, в частности,  $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$ . К сожалению, в условиях эксперимента нет возможности установить состав этих „кучек“. Наличие таких различных участков требует использования добавок к покрытиям, которые улучшат смачиваемость поверхности образцов и обеспечат более равномерное распределение покрытия на их поверхности.

Таким образом, несмотря на то что не было проведено определение количества бороалюмината в покрытии и не был выбран его оптимальный состав, удалось упрочнить изделие на  $\sim 30\%$ , что само по себе является важным результатом, как и приоритет в разработке нового оксидного покрытия на монокристаллическом сапфире и спеченной керамике.

## **Список литературы**

- [1] *Фомин А.А., Штейнгауз А.Б., Лясников В.Н., Вениг С.Б., Захаревич А.М.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 10. С. 64–69.
- [2] *Фомин А.А., Штейнгауз А.Б., Родионов И.В., Фомина М.А., Захаревич А.М.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 21. С. 70–75.
- [3] *Фомин А.А., Фомина М.А., Родионов И.В., Кошуро В.А., Пошивалова Е.Ю., Щелкунов А.Ю., Скапцов А.А., Захаревич А.М., Аткин В.С.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 18. С. 89–95.
- [4] *Гурин В.Н., Синани А.Б., Деркаченко Л.И., Трунов В.А., Зайцев Г.П., Крымов В.М.* // Новые огнеупоры. 2008. № 8. С. 47–52.
- [5] *Гурин В.Н., Гринь Ю., Костманн С., Мейер К., Деркаченко Л.И.* // Новые огнеупоры. 2015. № 1. С. 35–38.
- [6] *Гурин В.Н.* // Сб. материалов XXIII Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященных 100-летию ФТИ им. А.Ф. Иоффе и 110-летию чл.-корр. АН СССР А.В. Степанова. СПб.: Изд-во ВВМ, 2018. С. 61–63.
- [7] *Михайлов Г.Г., Макроец Л.А., Смирнов Л.А.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Металлургия. 2014. Т. 14. № 4. С. 11–16.
- [8] Fact Sage. *Sistems  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ .*