

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ AL – SI

Петров С.С.\*, Пригунова А.Г.\*\*\*, Ключник Д.Н.\*, Пригунов С.В.\*\*\*

\*Национальная металлургическая академия Украины

\*\*Министерство промышленной политики Украины

\*\*\*ГП «УкрГипромет»

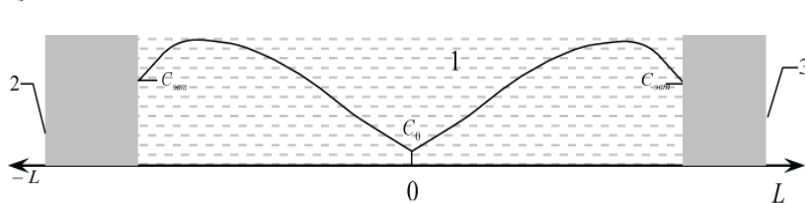
Считается, что закономерности формирования структуры силуминов достаточно хорошо изучены [1,2]. Так, в монографии Ю.Н. Тарана и В.И. Мазура «Структура эвтектических сплавов» показано, что в любой двойной системе сплавов, в том числе и в системе Al – Si, одна из фаз, называемая базовой, определяет облик колонии – в ходе зарождения или прививки на ней второй фазы эвтектики. Доминирующая роль одной из фаз определяется уже в начальный момент эвтектической кристаллизации и сохраняется в процессе роста колонии. При этом базовой должна быть фаза, обладающая более сложной кристаллохимической природой: большей степенью гетеродесмичности межатомных связей и определяемой этим более сложной кристаллической решеткой. В алюминиево-кремниевых сплавах такой фазой является  $\beta$ -Si раствор, в дальнейшем называемый кремнием.

Более детальные исследования микрокартины формирования структуры в системе Al – Si свидетельствуют о том, что этот процесс значительно сложнее, чем представлялось ранее [1,2]. Дополнительные нюансы обнаружены, как при формировании первичных кристаллов кремния, так в характере эвтектического превращения.

Детальное изучение кинетики кристаллизации заэвтектического силумина Al – 16,5% Si [3,4] показало, что по своей природе первичные кристаллы кремния различаются. Так, в течение первой трети интервала кристаллизации формируются первичные кристаллы кремния, размер которых при дальнейшем охлаждении не изменяется и соответствует среднему размеру кремния в полностью закристаллизованном слитке. Для этих кристаллов характерно то, что прилегающие к ним области жидкости соответствуют квазиэвтектической концентрации. Вместе с этим зафиксированы кристаллы кремния, находящиеся в стадии роста, соприкасающийся с ними алюминиевый раствор носит смешанный характер. То есть в процессе формирования первичных кристаллов Si наблюдаются две стадии, что не находит отражения на диаграмме состояния Al-Si.

В предыдущих работах [3,4] с использованием физико-математического моделирования установлено распределение атомов кремния в расплаве в момент окончания выделения первых кристаллов Si'. Как было показано ранее, необычный характер химической неоднородности жидкости связан с участием микрогруппировок в процессе формирования кристаллов. Схематично это может быть представлено следующим образом (Рис.1).

Концентрация жидкости на поверхности выросших кристаллов кремния соответствует квазиэвтектической и равна  $C_s = 0,106$ . Содержание Si по мере удаления от поверхностей первичных кремния уменьшается и достигает ярко



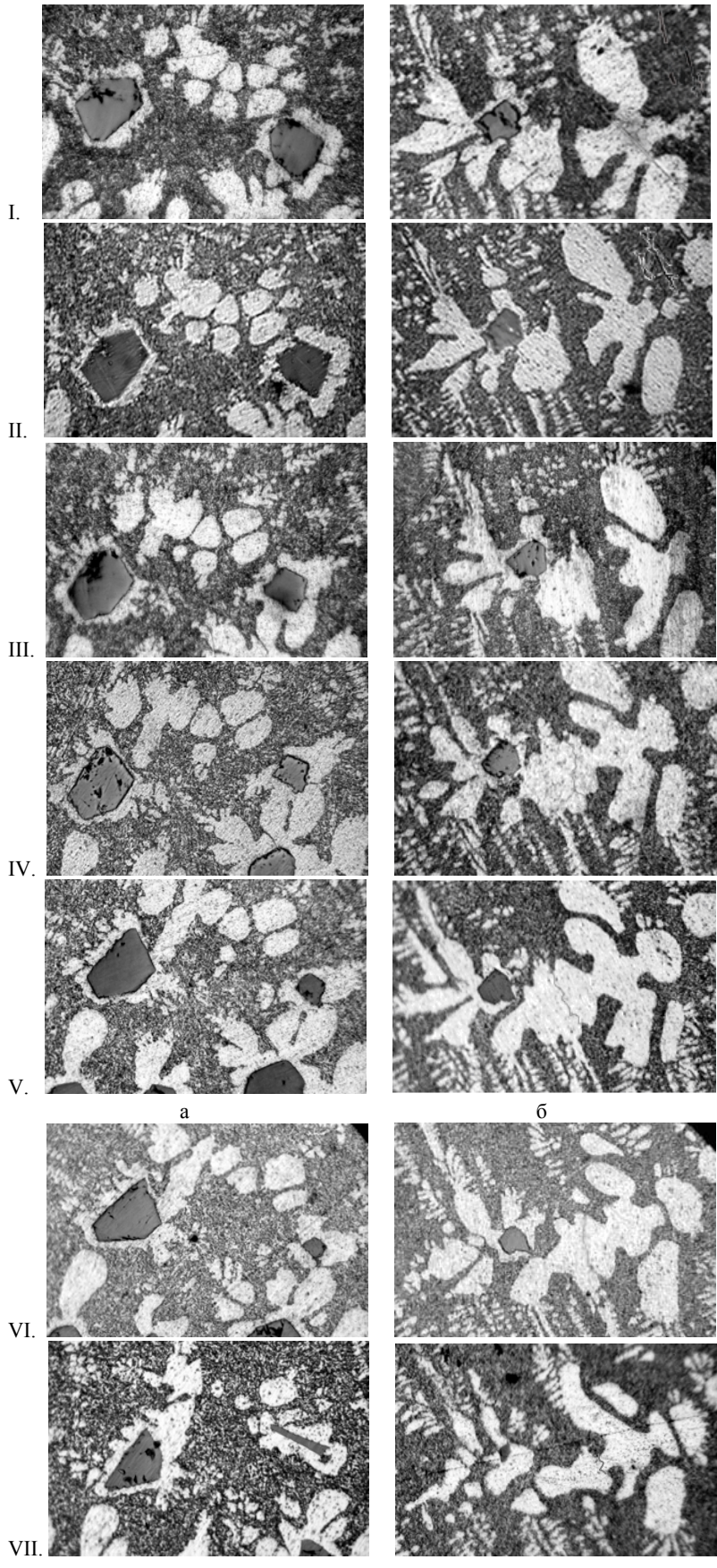
выраженного минимума при  $C(x=0) \sim 0,01 - 0,03$ .

Рис. 1. Распределение атомов кремния в расплаве после выделения первых кристаллов кремния, где 1 – зона, соответствующая жидкости; 2, 3 – кристаллы; 2L – расстояние между ними.

Таким образом, в Al – Si расплаве имеет место ликвация жидкости по химическому составу. Это явление можно представить себе как монотонное расслоение расплава, возникающее между первичными кристаллами. Строго говоря, приведенное на рис. 1 распределение кремния в расплаве возникает после того, как были сформированы первичные кристаллы на первой стадии процесса. Дальнейшее выделение кристаллов первичного кремния (вторая стадия) приводит к еще большей ликвации расплава, хотя геометрическое расположение концентрационных минимумов несколько размывается – возникает не всегда строго по центру между кристаллами. Кроме того, имеет место отток кремния от кристаллов, выделившихся первыми для подвода материала (атомов кремния) к первичным кристаллам, которые формируются позднее. Такая специфическая неоднородность жидкости определяет последующие процессы формирования эвтектической структуры.

На основании закаочно-микроструктурного анализа [4] было высказано предположение, что эвтектическое превращение в сплавах системы Al – Si может проходить по трем различным механизмам: нормальный механизм парного роста эвтектических фаз, отдельная эвтектическая кристаллизация, абнормальный механизм формирования эвтектики. Особенно неожиданной, учитывая [1], явилась гипотеза о наличии абнормального механизма эвтектической кристаллизации в Al-Si сплавах. Для ее доказательства проведены дополнительные исследования. Так для образцов, фиксирующих существование эвтектического ободка  $\alpha$ -Al раствора, выполнена серия сошлифовок (рис.2). Анализ микрофотографий позволил убедиться в отсутствии эвтектического кремния колониального типа в окружении первичных кристаллов, что убедительно подтверждает возможность осуществления абнормального механизма.

Одновременно проверяли гипотезу [3, 4] о возможности раздельного роста  $\alpha$ -Al и  $\beta$ -Si растворов в ходе эвтектического превращения. Экспериментально (сошлифовки, см рис. 2б) подтверждается, что в случае развития такого механизма формирования эвтектики Al-Si наблюдается первоочередной рост дендритов алюминия. Появление таких участков отмечается, как правило, между соседствующими первичными кристаллами кремния, что находится в полном соответствии с теоретическими представлениями (см. рис. 1).



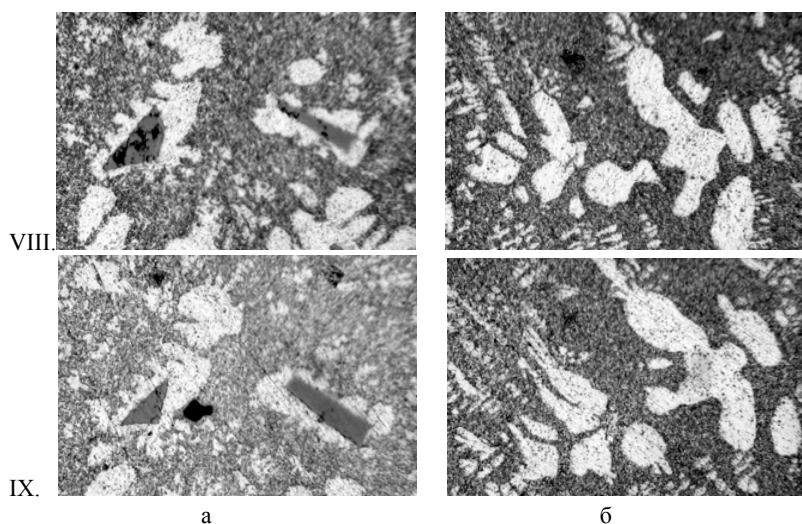


Рис.2. Последовательные сечения образцов заэвтектического силумина,  $\times 400$ ;

Как только термодинамические параметры позволяют выделение эвтектического  $\alpha$ -Al<sub>3</sub>, кинетика этого процесса осуществляется в минимальные сроки, так как в этом случае сводится к минимуму диффузионное перераспределение атомов кремния. Первоочередность выделения  $\alpha$ -Al при раздельном механизме роста фаз подтверждается тем, что для рассматриваемых объектов только в одном месте наблюдается на некотором расстоянии от раствора зарождение эвтектических кристаллов кремния (Рис. 2б, 3). Микркартина роста эвтектических дендритов алюминия не всегда столь очевидна. Так на микрофотографии (см. рис. 2б-VI) наблюдается на первый взгляд единый дендрит алюминиевого раствора. Однако детальный металлографический анализ обнаруживает границу раздела между  $\alpha$ -Al<sub>3</sub>, выделившимся по абнормальному механизму и механизму раздельного роста фаз (Рис 3). Такая микркартина свидетельствует о соприкосновении двух алюминиевых дендритов различного происхождения.



Рис.3. Соприкасающиеся кристаллы эвтектического алюминия различного происхождения,  $\times 400$ .

Специфическое поведение структурных составляющих подтверждается неоднородностью их механических характеристик. Так, микротвердость эвтектического раствора алюминия, выделившегося в результате реализации абнормального механизма в 1,5 – 2 раза выше, чем у алюминия, сформировавшегося по механизму раздельного роста фаз (Рис.4а).

Еще больший интерес вызывает микротвердость первичных кристаллов кремния, сформировавшихся на разных этапах. Она заметно выше у кристаллов, которые появились на первом этапе формирования Si'.

Известно, что жидкофазная обработка расплавов [5] электрическим током приводит к значительным переохлаждениям кристаллизующейся жидкости. То есть для заэвтектических силуминов это может выражаться в том, что кристаллы Si', соответствующие первой стадии выделения отсутствуют. Исследования микротвердости заэвтектических силуминов подтверждают это [6]. При оптимальном режиме жидкофазной обработки электрическим током наблюдаются только кристаллы с низкой твердостью (вторая стадия выделения), при этом разброс значений  $H_n$  минимален.

Проведенные шлифовки позволили сделать еще одно интересное наблюдение. В работах [1] считают, что форма первичного кремния зависит от ряда факторов и в пределах одного кристалла изменяться не может. В ходе настоящих металлографических исследований было замечено, что форма поперечных сечений кристалла меняется. Так при последовательных шлифовках в одном кристалле наблюдалось практически все разнообразие форм, присущих кристаллам кремния (см. рис. 2а).

Вероятно, кристалл Si имеет склонность к послойному нарастанию граней, которое происходит путем образования двухмерных зародышей и по-

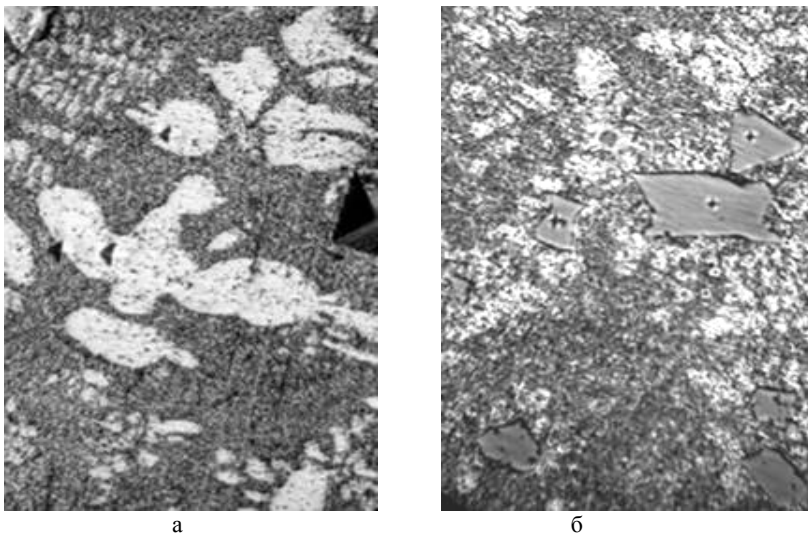


Рис. 4. Микротвердость исследуемых фаз: а – алюминиевых дендритов, образовавшихся по различным механизмам, б – кристаллов первичного кремния,  $\times 400$ .

следующего продвижения монослоев, кромки которых консолидируются в крупные макроступени. В зависимости от порядка перехода и закрепления атомов на грани кристалла различают два механизма роста грани: тангенциальный и нормальный. В первом случае процессы присоединения атомов распространяются вдоль грани, и ее продвижение в расплаве происходит дискретно, по мере формирования все новых и новых слоев. Во втором случае имеется в виду непрерывное перемещение грани вдоль собственной нормали в ходе прямых, практически повсеместных переходов атомов из расплава к кристаллу и их закрепления на грани. При этом наличие в нем как дендритных, так и полиэдрических форм роста указывает на возможность совмещения различных механизмов роста кристалла.

Сложная микрокартина формирования первичных кристаллов кремния указывает на возможность существования различных политипов кремния [4], преимущественное возникновение которых носит вероятностный характер. В некоторой степени это подтверждается наличием различных форм роста в пределах кристалла.

Таким образом, в результате работы авторы пришли к следующим выводам:

1. Установлено, что процесс формирования структуры заэвтектических силуминов непосредственным образом зависит от строения жидкой фазы. Формирование первичных кристаллов кремния осуществляется в результате массопереноса, включающего в себя две составляющие: диффузию и конвекцию, связанную с движением микрогруппировок. Этот постулат, лежащий в основе физико-математической модели и ее решения, обосновывает возможность одновременной реализации трех механизмов эвтектического превращения. При этом аномальный механизм и механизм раздельного роста фаз в системе Al-Si наблюдались авторами впервые.

2. Высказана гипотеза о возможности существования различных политипов кремния. На их существование указывает как термодинамические параметры роста первичных кристаллов кремния, так и их морфологические и механические характеристики. Уточнение высказанных предположений требует дополнительных рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований.

#### Литература

1. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов.-М.:Металлургия, 1978.-312 с.
2. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов : Пер. с англ.- М.:Металлургия,1979.-640с.
3. Новые представления о массопереносе при формировании первичных кристаллов кремния /С.С. Петров // Науковий та інформац. журнал МІТОМ .- 2003 . - № 1-2. - С. 14-24.
4. Кінетика формування фаз при кристалізації розплавів/ Петров С.С., Пригунова А.Г., Ключник Д.М.// Металознавство та обробка металів.-К.-2007.- №1. – С.12
5. Петров С.С., Пригунова А.Г., Пригунов С.В Структурообразование доэвтектических силуминов после воздействия на расплав электрического тока / Науковий та інформаційний журнал МІТОМ.-2006.-№ 4, С. 43 – 52
6. Структура заэвтектических силуминов при модифицировании расплавов электрическим током / Петров С.С., Пригунова А.Г., Пригунов С.В., Ключник Д.М. Науковий та інформац. журнал МТОМ . - № 1, 2007, С. 43 – 52