

До питання про механізм зростання і морфології первинних кристалів кремнію в заевтектичних силумінах

Н. С. Романова, кандидат технічних наук

Національна металургійна академія України, Дніпро

Об'єктом дослідження служили первинні кристали кремнію, отримані з електротермічного сплаву Al – 35 % Si виробництва Запорізького алюмінієвого комбінату. Значна об'ємна частка первинного кремнію в цих сплавах кристалізується у вигляді трьох типів Н-образних пластин. За даними електронографічного і мікроскопічного аналізів побудовано морфологічні моделі цих кристалів. Всі три різновиди Н-образних кристалів трактуються як різні типи стрічкових кристалів з кристалічною решіткою типу алмазу. Обговорюються механізми їх зростання.

Завдяки високому вмісту кремнію 35 – 40 % заевтектичні сплави системи Al – Si відносяться до категорії зносостійких і термічно стабільних матеріалів з низькою питомою вагою. Спостерігається тенденція використовувати такі силуміни для виробництва зносостійких поршнів важко навантажених форсованих дизелів. При кристалізації таких силумінів об'ємна частка первинних кристалів кремнію досягає 30 %, що неминуче призводить до різкого окрихчення сплаву [1]. Підвищення ударної в'язкості і тріщиностійкості без зниження об'ємної частки первинних кристалів кремнію можливе за рахунок варіювання структурними параметрами сплаву, зокрема морфологією і дисперсністю кристалів [2]. Вивчення особливостей механізму зростання первинних кристалів на рівні модельних уявлень дозволить розробити найбільш ефективні технології кристалізації висококремністих силумінів з необхідним комплексом властивостей.

Об'єктом дослідження служили масивні злитки і гранули, отримані з електротермічного сплаву Al – 35 % Si виробництва Запорізького алюмінієвого комбінату методом прямого відновлення з оксидної шихти в рудовідновних електродугових печах ОКБ-6012. Сплав містив технологічні та природні домішкові компоненти Fe, Ti, Cu, Ni, Cr і Ca загальна сума яких не перевищувала 7 %. Технологія гранулювання з відцентровим розпиленням розплаву у воду дозволяє провести кристалізацію сплаву зі швидкостями охолодження порядку 10³ – 10⁴ К/с. [3]

Структура масивного злитка і гранул досліджуваного сплаву представлені на рис. 1. Як показує морфологічний аналіз, первинний кремній в масивних виливках кристалізується у вигляді широких Н-подібних пластин, а евтектичний кремній входить до складу багатозфазної тонко

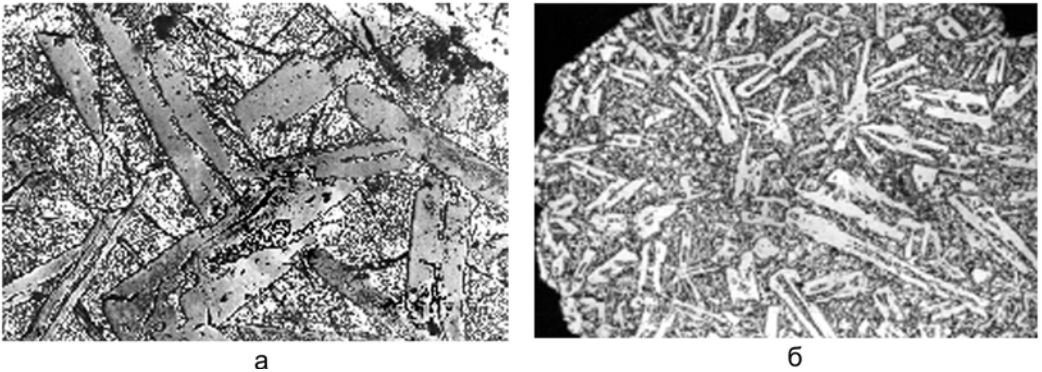


Рис.1. Мікроструктура складнолегованого заевтектичного силуміну а – чушковий сплав, x200, б – гранульований сплав, x200.

диференційованої евтектики. Ширина пластин коливається в межах 20 – 40 мкм, а довжина становить від 200 до 400 мкм.

В мікроструктурі гранул спостерігаються більш дисперсні пластинчасті Н-образні кристали. Описуючи морфологічні особливості Н-подібних кристалів кремнію, можна виділити три різновиди представлені на рис. 2 у вигляді мікроструктур і схем. Це Н-подібні кристали з косою перемичкою між пластинами, з перпендикулярною перемичкою і кристали з бічними відростками на перпендикулярній перемичці.

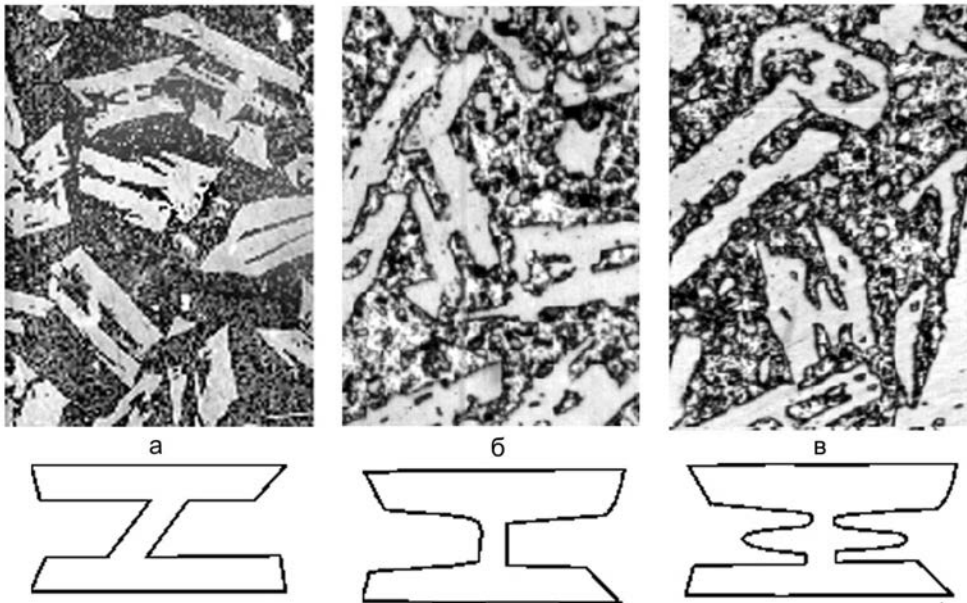


Рис. 2. Мікроструктури гранул сплаву Al – 35 % Si різних морфологічних різновидів Н-образних (двогачових) кристалів первинного кремнію. а – з косою перемичкою, б – перпендикулярною перемичкою, в – з бічними відростками на перпендикулярній перемичці. x 400.

Електроннографічний аналіз швидко охолоджених плівок з розплаву Al – 35 % Si показав, що первинний кремній при такому високому його об'ємному вмісті інтенсивно двійникується. Картина мікродифракції

відповідає виходу в віддзеркалююче положення характерної вузлової сітки рефлексів Si, що належать зоні віддзеркалюючих площин [110]. Зафіксовані рефлекси, пов'язані з двійникуванням кристалічної решітки Si. Розташування рефлексів від двійників відповідає осі двійникування [111]. Вісь двійникування лежить в площині оберненої ґратки (110). Згідно з представленими результатами електроннографічного аналізу первинні кристали кремнію досліджуваного силуміну двійнюються по площині (111), тобто за шпінельним законом.

Аналіз літературних даних показав, що H-подібні кристали первинного кремнію в силумінах не виділяють в спеціальну групу, відсутній опис особливостей цього морфологічного типу і механізмів його зростання. Відомий опис пластинчастих кристалів кремнію, як найбільш близького аналога H-образного типу. Пластичність пояснюється відомим фактом шаруватості алмазоподібних структур в напрямку типу $\langle 111 \rangle$ [4]. Пояснення пластинчастої морфології шаруватої структури кремнію, що має алмазоподібну ґратку, не досить коректно, оскільки шаруватість може проявляти себе у всіх восьми напрямках типу $\langle 111 \rangle$ будучи характерною структурною особливістю кристалічної решітки кремнію і повинна приводити швидше до октаедричних форм зростання, а не до пластинчастих. Інше пояснення пластинчастим формам дано в роботах [5, 6 – 15]. У цих роботах пластинчасті кристали кремнію трактуються як стрічкові, які утворюються на базі полісинтетичних двійників алмазоподібних структур. При цьому двійниковання вносить орієнтаційні зміни в процес росту кристалів. Цей підхід автору статті видається більш обґрунтованим.

Механізм зростання стрічкових кристалів кремнію, описаний в [5] передбачає, що формування пластинчастого кристалу відбувається в результаті активного зростання вздовж площини двійникування в напрямках типу $\langle 211 \rangle$. Активне зростання в напрямку $\langle 211 \rangle$ вздовж площини двійникування, пояснюється наявністю не заростаючої ступені зростання на гранях вхідного кута, який утворюється при полісинтетичному двійникуванню в припущенні октаедричної моделі зростання кремнію. Цей механізм був запропонований Гамільтоном і Вагнером для кристалів зі структурою типу алмаза [9, 10]. Однак, пояснюючи процес в загальних рисах, механізм Гамільтона-Вагнера суперечить низці експериментальних даних. Зокрема, розташування шарів росту в напрямку $\langle 211 \rangle$ стрічкових кристалів германію, антимоніда індію і арсеніду галію (кристалів зі структурою типу алмаза), як відзначають багато дослідників [6, 11, 13] не відповідає уявленням про зростання на гранях вхідних кутів. Крім того, з двох відомих типів стрічкових кристалів $\langle 211 \rangle$ і $\langle 110 \rangle$ [12, 16], цей механізм в принципі пояснює зростання тільки в напрямку $\langle 211 \rangle$. Процес формування H-подібних кристалів кремнію, представлених на рис. 2, також неможливо пояснити за допомогою цього механізму.

Альтернативний підхід до опису механізму зростання стрічкових кристалів зі структурою типу алмаза викладено в роботах Петрова Д.А. і Буханової А.А. [14, 15], де концепція вхідного кута піддана критиці на прикладі зростання стрічкових кристалів германію. У названих роботах

розвинені уявлення про активний центр (ядро) зростання стрічкового кристала. Ядром зростання є здвійникований тетраедр на базі вхідного двогранного кута. Вихід площини двійникування на поверхню кристала формує ребро вхідного кута. Двійникування по площині (111) призводить до формування позитивного здвійникового тетраедричного ядра зростання, а двійникування по антипаралельній площині ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) до формування негативного тетраедричного ядра. Різниця між двійниковими площинами (111) і ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) легко побачити з атомної решітки алмазу. Згідно з експериментальними даними, позитивні і негативні тетраедричні центри зростання стрічкового кристала мають різну морфологію. Зокрема, негативне тетраедричне ядро розростається уздовж площини двійникування, тобто розростається паралельно площинам виполажування стрічкового кристала [14]. Позитивне тетраедричне ядро зростає нормально до площини двійникування і не сприяє виполажуванню основних поверхонь стрічкового кристала [15]. Розташування шарів росту стрічкового кристала германію в перерізі (211) представлено на рис. 3. В рамках механізму зростання стрічкового кристала по Петрову Д.А. і Бухановій А.А. і відповідно до експериментальних даних по розташуванню шарів росту в роботі [6] побудована модель перетину стрічкового кристала антімоніда індію площиною (211). Ця модель представлена на рис. 4. На рис. 3 і 4 добре проглядається двотаврова форма стрічкових кристалів в перерізі (211).

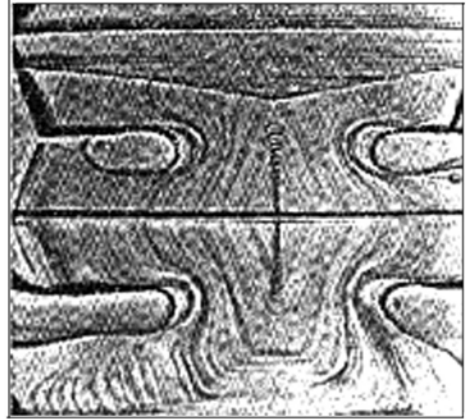


Рис. 3. Перетин стрічкового кристала германію площиною, перпендикулярною напрямку росту $\langle 211 \rangle$ [15].

З огляду на повну кристалохімічну аналогію між кристалами кремнію і германію, а також подібність кристалічних решіток антімоніда індію і кремнію можна зробити припущення про те, що морфологічні типи Н-подібних кристалів Si, отримані в сплаві Al – 35 % Si (і в чужках і в гранулах), є стрічковими кристалами. При цьому бічні відгалуження трактуються в схемі зростання антімоніда індію [6] і германію [13], як розвиток плоскогранного дендрита на базі здвійникового тетраедричного ядра зростання.

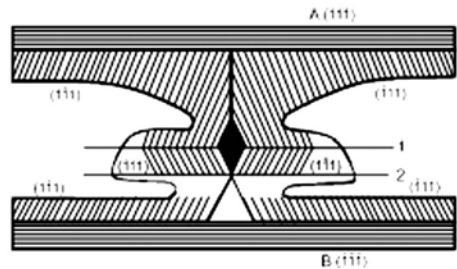


Рис. 4 Перетин стрічкового кристала антімоніда індію площиною, перпендикулярною напрямку росту $\langle 211 \rangle$ [6].

Полісинтетичні двійники, що лежать в основі стрічкового кристала характеризуються як кількістю паралельних площин двійникування в пакеті, так і взаємними відстанями між ними. Згідно з дослідженнями [12] при товщині двійникових пластин менш 2 мкм формуються стрічкові кристали

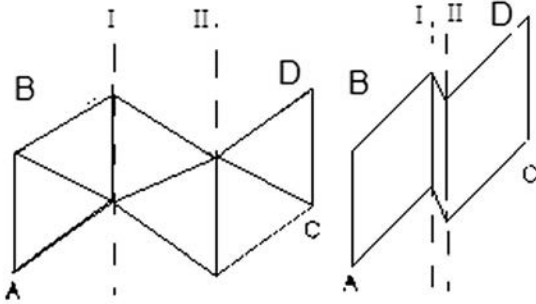


Рис. 5. Схема полісинтетичного двійникування з різними відстанями між площинами двійникування.

площинами двійникування (I і II сліди площин двійникування перпендикулярні площині малюнка). Поверхні стрічкового кристала перпендикулярні площині малюнка і їх перетину представлені у вигляді ліній АВ і CD. При зменшенні відстані між площинами двійникування взаємне розташування між основними частинами кристалу буде відповідати зсуву, паралельному площинам двійникування і, як наслідок, це призведе до формування косої перемички між поверхнями стрічкового кристала. Двотаврові кристали кремнію з косою перемичкою добре видно на рис. 3 а. Спираючись на запропоновану модельну схему (рис. 5), можна припустити, що двотаврові кристали кремнію з косою перемичкою відносяться до стрічкових кристалів типу $\langle 110 \rangle$ в площині перетину (110) .

На основі проведеного стереоморфологічного аналізу великої кількості шліфовак первинних кристалів кремнію характерною двотавровою форми, побудовані дві стереомоделі стрічкових кристалів кремнію (рис. 6). В рамках механізму кристалізації стрічкових кристалів з ґратами типу алмазу по Петрову Д.А. і Бухановій А.А. і, спираючись на дані електроннографічного аналізу, що підтверджують двійникування первинних кристалів Si в сплавах Al – 35 % Si, Н-подібні кристали можна трактувати як стрічкові кристали типу $\langle 211 \rangle$ і $\langle 110 \rangle$.

За даними стереоморфологічного і електроннографічного аналізів, а також виходячи з аналізу механізмів зростання стрічкових кристалів зі структурою алмазу і сфалериту можна зробити наступні висновки 1) описані Н-подібні кристали первинного кремнію в електротермічних сплавах Al –

германію типу $\langle 110 \rangle$, а при товщині більш 2 мкм спостерігається зростання стрічкових кристалів типу $\langle 211 \rangle$. Аналіз схеми полісинтетичного двійника кристалів з алмазоподібною ґраткою і парним числом площин двійникування показаний на рис. 5.

На малюнку показаний здвійникований кристал октаедричного габітусу з двома

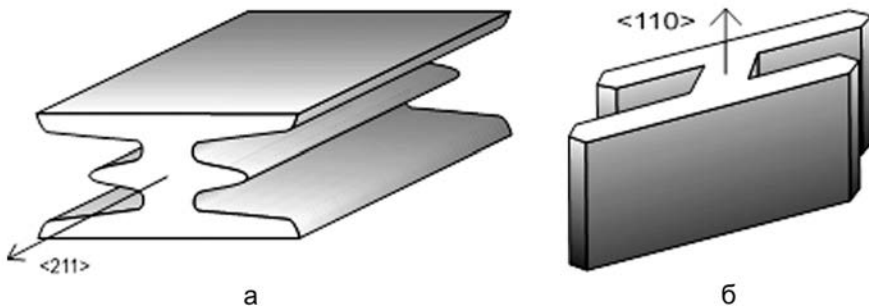


Рис. 6. Стереомоделі стрічкових кристалів. а – типу $\langle 211 \rangle$, б – типу $\langle 110 \rangle$.

35 % Si є перетином стрічкових кристалів типу $\langle 211 \rangle$ і $\langle 110 \rangle$; 2) характерна двотаврова форма первинних кристалів кремнію в сплавах Al – 35 % Si підтверджує механізм зростання стрічкових кристалів, запропонований Петровим Д.А. і Бухановою А.А. Цей механізм ґрунтується на концепції формування тетраедричного ядра зростання на базі вхідного двогранного кута, який утворюється при двійникуванні. При цьому двійникування вносить орієнтаційні зміни в процес росту кристалів і забезпечує кристалізацію уздовж площини двійникування з формуванням в загальному вигляді Н-подібного морфологічного типу в перетинах перпендикулярних напрямку росту.

Література

1. Куцова В.З., Носко О.А., Купчинская А.О. Влияние обработки в жидком и твердом состоянии на износостойкость и комплекс механических свойств силуминов. // Сучасні проблеми металургії. – Дніпропетровськ, 2015. – № 18.
2. Куцова В.З., Носко О.А., Купчинская А.О. Вплив фізичних способів обробки розплаву на міромеханічні властивості b-Si твердого розчину та механічні властивості сплаву типу АК18. – Львів: Машинознавство, 2013. – С. 25 – 30.
3. Савельев В.С., Романова Н.С., Мазур В.И. Влияние жидкофазной обработки на структуру и свойства заэвтектического сложнолегированного силумина. Научные работы ЕВТЕКТИКА IV, міжнародна конференція. – Дніпропетровськ, 1997.
4. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. – М.: Мир, 1971. – 304 с.
5. Флемингс З.М. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977.
6. Дашевский М.Я., Потерухин А.Н. О механизме роста легированных дендритов антимида индия и распределении в них примесей.
7. Строителев С.А. О двух типах дендритов полупроводников и механизме их роста // Неорганические материалы. – Т. IV. – 1968. – С. 1411 – 1415.
8. Демьянов Э.А., Смирнов В.В., Строителев С.А. О росте пластинчатых и дендритных кристаллов при массовой кристаллизации // Неорганические материалы. – Т. IV. – 1968. – С. 1416 – 1419.
9. Hamilton R.D., Seidensticker R.G., Appl.Phys. J., 31, №7, 1165 (1960);
10. Wagner R.S., Acta Metallurgica, 8, №1, 57 (1960);
11. Петров Д.А. К вопросу о механизме дендритного роста кристаллов с алмазной структурой. // ДАН СССР. – 1967. – Т. 177. – №5.
12. Буханова А.А., Петро Д.А. Рост дендритов $\langle 110 \rangle$ германия // Физика твердого тела. – АН СССР. – т.6. – Вып.8. – 1964.
13. Петров Д.А., Буханова А.А. О концепции входящего угла в применении к росту дендритов с алмазной структурой // Физика твердого тела. – АН СССР. – т. 6. – Вып.11. – 1964. –С. 3331.
14. Петров Д.А. .Буханова А.А. О механизме роста бездвойниковых дендритов $\langle 001 \rangle$ и однодвойниковых дендритов $\langle 112 \rangle$ германия. // Неорганические материалы. – Т. IV. – 1968. – № 9. – С. 1433 – 1436.
15. Петров Д.А. .Буханова А.А. О механизме дендритного роста кристаллов германия с двумя и тремя двойниковыми плоскостями // Неорганические материалы. – Т. IV. – 1968. – № 9. – С. 1439 – 1444.
16. Буханова А.А., Петров Д.А. Рост дендритов германия в так называемых «трудных» направлениях // Физика твердого тела. – АН СССР. – Т.6. – Вып. 8. – 1964.

References

1. V.Z. Kucova, O.A. Nosko, A.O. Kupchinskaya Vliyanie obrabotki v zhidkom i tverdom sostoyanii na iznosostojkost' i kompleks mekhanicheskikh svoystv siluminov. // Suchasni problemi metalurgii, –Dnipropetrovs'k, – № 18. – 2015.
2. V.Z. Kucova, O.A. Nosko, A.O. Kupchinskaya Vpliv fizichnih sposobiv obrobki rozplavu na miromekhanichni vlastivosti b-Si tverdogo rozchinu ta mekhanichni vlastivosti splavu tipa AK18 // Mashinoznavstvo. – L'viv. – 2013. – S. 25 – 30.
3. V.S. Savel'ev, N.S. Romanova, V.I. Mazur Vliyanie zhidkofaznoj obrabotki na strukturu i svoystva zaehvtekticheskogo slozhnolegirovannogo silumina, Naukovi praci EVTEKTIKA IV, mizhnarodna konferenciya, Dnipropetrovs'k, Ukraïna, 1997.
4. Krebs G. Osnovy kristallohimii neorganicheskikh soedinenij. – M.: Mir, 1971. – 304 s.
5. 3.M. Flemings Processy zatverdevaniya. M.: Mir, 1977.
6. M.Ya. Dashevskij, A. N. Poteruhin O mekhanizme rosta legirovannykh dendritov antimonida indiya i raspredelenii v nih primesej
7. S.A. Stroitelev .O dvuh tipah dendritov poluprovodnikov i mekhanizme ih rosta Neorganicheskie materialy, tom IV, 1968, 1411-1415
8. E.A. Dem'yanov, V.V. Smirnov, S.A. Stroitelev. O roste plastinchatykh i dendritnykh kristallov pri massovoy kristallizacii Neorganicheskie materialy, tom IV, 1968, 1416 –1419.
9. R.D. Hamilton, R.G. Seidensticker, J. Appl.Phys., 31, №7, 1165 (1960).
10. R.S. Wagner, Acta Metallurgica, 8, №1, 57 (1960).
11. D.A. Petrov K voprosu o mekhanizme dendritnogo rosta kristallov s almaznoj strukturoj, DAN SSSR, 1967, Tom177, №5.
12. A.A. Buhanova, D.A. Petrov. Rost dendritov <110> germaniya, Fizika tverdogo tela, AN SSSR, t.6., vyp.8, 1964g.
13. D.A. Petrov, A.A. Buhanova. O koncepcii vkhodyashchego ugla v primenenii k rostu dendritov s almaznoj strukturoj, Fizika tverdogo tela, AN SSSR, t.6., vyp.11, 1964g.,str.3331.
14. D.A. Petrov, A.A. Buhanova. O mekhanizme rosta bezdvojnikovyykh dendritov <001> i odnodvojnikovyykh dendritov <112> germaniya, Neorganicheskie materialy, tom IV, 1968, №9, 1433-1436
15. D.A. Petrov, A.A. Buhanova O mekhanizme dendritnogo rosta kristallov germaniya s dvumya i tremya dvojnikovymi ploskostyami, Neorganicheskie materialy, tom IV, 1968, №9, 1439 – 1444.
16. A.A. Buhanova, D.A. Petrov Rost dendritov germaniya v tak nazyvaemykh «trudnykh» napravleniyah, Fizika tverdogo tela, AN SSSR, t.6., vyp.8, 1964g..

Одержано 24.04.17

Н. С. Романова

К вопросу о механизме роста и морфологии первичных кристаллов кремния в заэвтектических силуминах

Резюме

Исследованы первичные кристаллы кремния электротермического силумина (Al – 35 % Si) производства Запорожского алюминиевого комбината. Значительная объемная доля первичного кремния в этих сплавах кристаллизуется в виде трех типов Н-образных

пластин. На основе данных электронографического и микроскопического анализов построены морфологические модели этих кристаллов. Все три разновидности H-образных кристаллов трактуются как разные типы ленточных кристаллов с кристаллической решеткой типа алмаза. Обсуждаются механизмы их роста.

N. S. Romanova

To the question on the mechanism of growth of primary silicon and morphology in hypereutectic Al-Si alloys

Summary

The primary crystals of silicon of electrothermal alloy (Al – 35 % Si) of production of the Zaporizhia aluminum plant are object of research of this article. The considerable volume of primary crystals of silicon in these alloys are crystallized in the form of three types of H-shaped plates. On the basis of the data of electron diffraction and microscopic analyses the morphological models of these crystals are constructed. All three kinds of H-shaped crystals are treated as different types of strip crystals with a crystal lattice like diamond. Mechanisms of crystal growth are discussed.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2017 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 40 грн., передплата на рік – 160 грн.

Ціна архівних номерів 1995 – 2016 рр. – 10 грн.

Розрахунковий рахунок для передплатників, спонсорів і рекламодавців:

банк ДКСУ в м. Києві, р/р 31257293112215, код банку 820172

Отримувач – ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,

з посиланням на журнал "ММ".

Копію документа передплати та відомості про передплатника

просимо надсилати до редакції,

вказавши номер і дату платіжного документа.