

Я. Ю. Дмитришина

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РОСТА ПЕРВИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНАХ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОРОШКОМ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Проанализирована кинетика роста фазы первичного кремния в условиях модифицирования порошком карбида кремния. На основании проведенного анализа предложена методика прогнозирования размеров кристаллов первичного кремния.

Ключевые слова: заэвтектический силумин, первичный кремний, карбид кремния, рост кристаллов, прогнозирование.

Проаналізовано кінетику росту фази первинного кремнію в умовах модифікування порошком карбиду кремнію. На підставі проведеного аналізу запропоновано методику прогнозування розмірів кристалів первинного кремнію.

Ключові слова: заэвтектичний силумін, первинний кремній, карбід кремнію, ріст кристалів, прогнозування.

The kinetic of primary silicon crystals growth in terms of modification of SiC powder is analyzed. Prediction of the primary silicon crystals size is proposed and based on performed analysis.

Keywords: hypereutectic silumin, primary silicon, nucleation, silicon carbide, prediction.

Введение

З аэвтектические силумины поршневой группы весьма привлекательны для машино- и автомобилестроения благодаря оптимальному сочетанию относительно невысокой стоимости с механическими, антифрикционными и другими свойствами. Современные требования к качеству заэвтектических силуминов во многом обусловлены размерами первичных кристаллов кремния и его частиц в эвтектике, так как он играет определяющую роль в формировании свойств. Управление характеристиками морфологии включений кремния является ключом к управлению свойствами этих материалов, поэтому моделирование кинетики образования кремниевых кристаллов, а также прогнозирование их размера, являются актуальными.

Постановка задачи

В последние годы в качестве перспективного модификатора для заэвтектических силуминов исследуется карбид кремния SiC, кристаллическая решетка которого напоминает кристаллические решетки алмаза и элементарного кремния. В работах [1-5] сообщается, что введение в заэвтектический расплав ультрадисперсных частиц SiC обеспечивает измельчение кристаллов не только первичного, но и эвтектического кремния, относительное удлинение при этом достигает рекордно высокого для такого хрупкого сплава значения – 4,5 %. Как известно, модификаторы-инокулянты служат основой (затравкой) для зародышеобразования по гетерогенному механизму и вводятся для облегчения процесса кристаллизации, а также снижения энергетического барьера при образовании критического стабильного зародыша. Таким образом, зародышеобразование на их поверхности должно быть энергетически более выгодным, чем образование зародышей по гомогенному механизму.

Цель работы – с помощью вычислительного эксперимента спрогнозировать кинетику роста и конечный размер кристаллов первичного кремния в заэвтектических силимунах (от 14 до 20 % Si) при модифицировании их порошком карбида кремния.

Рассмотрим некоторые аспекты, влияющие на зарождение первичных кристаллов по гетерогенному механизму.

Размер частиц. В работе [6] сформулирована теория, согласно которой размер частиц модификатора оказывает влияние на вероятность зарождения кристаллов на их поверхности. Согласно этой теории, наиболее выгодным для зародышеобразования является размер частиц, соизмеримый с размером критического гомогенного зародыша при данных условиях или меньший.

Размер критического зародыша $r_{кр}$, образованного по гомогенному механизму, соответствующий термодинамическому состоянию системы, определяется классическим соотношением

$$r_{кр} = \frac{2\sigma T}{q\Delta T}, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение расплава; q – тепловой эффект кристаллизации; ΔT – переохлаждение, необходимое для образования критического зародыша, T – температура расплава.

Согласно рис. 1, для алюминиевых сплавов с содержанием кремния от 14 до 20 % критический размер зародыша в области первичной кристаллизации кремния составляет $2,7 \cdot 10^{-7}$ м и уменьшается при понижении температуры. Частицы такого размера стали получать и использовать в качестве модификатора сравнительно недавно. Вместе с тем, при вводе частиц модификатора с размером, превышающим размер критического зародыша, однозначно превалирующим является зародышеобразование на их поверхности. При этом на практике наблюдается усиленное зародышеобразование на стенках литейной формы, что часто связывают с более интенсивным теплоотводом в этой области. Однако при изотермической кристаллизации наблюдается тот же эффект [7]. Таким образом, можно заключить, что размер частиц существенно не влияет на вероятность зарождения на них зародышей. Однако их размер и количество оказывают существенное влияние на конечный размер первичных кристаллов в отливке.

При вводе модификатора не требуются затраты энергии на образование поверхности раздела, поэтому такая кристаллизация является энергетически более выгодной, чем кристаллизация по гомогенному механизму.

Параметры кристаллической решетки. Как уже рассмотрено в предыдущем пункте, при определении влияния параметров кристаллической решетки на зародышеобразование по гетерогенному механизму, как правило, пользуются принципом Данкова-Конобеевского. Рассмотрим влияние легирующих элементов (магния, титана) на вероятность роста кристаллов кремния на поверхности модифицирующих частиц карбида кремния.

Вероятность образования слоя из легирующих элементов на поверхности частицы модификатора обусловлена содержанием этих элементов в расплаве и скоростью

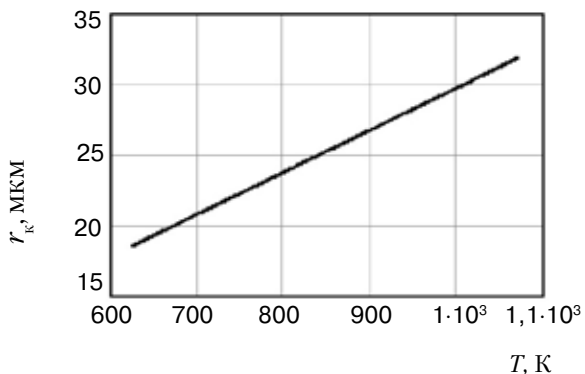


Рис. 1. Зависимость радиуса критического зародыша от температуры

их диффузии, а также наличием на поверхности частицы атомных плоскостей, благоприятных для образования промежуточного слоя. Последнее условие зависит от характера поверхности модифицирующей частицы, в частности, от способа, которым она была получена. Исследования модифицирующих частиц на микроскопе [5] показали, что они имеют овальную или округлую форму и, следовательно, немонокристалличны. Рассмотрим схемы возможной ориентации атомов в решетке карбида кремния различных политипов [8].

На сегодняшний день известно около 250 политипов карбида кремния, наиболее распространенные из них – α -SiC и β -SiC. Они являются вариациями одного и того же химического соединения, которые идентичны в двух измерениях, но отличаются в третьем. Таким образом, их можно рассматривать как слои, сложенные в стопку в определенной последовательности. Альфа карбид кремния (α -SiC) встречается наиболее часто. Эта модификация образуется при температуре свыше 1700 °C и имеет гексагональную решетку, кристаллическая структура типа вюрцита. Бета-модификация (β -SiC) с кристаллической структурой типа цинковой обманки (аналог структуры алмаза) образуется при температурах ниже 1700 °C [9]. До недавнего времени бета-форма имела сравнительно небольшое коммерческое использование, однако в настоящее время в связи с использованием его в качестве гетерогенных катализаторов интерес к ней увеличивается [15, 10, 11].

Наиболее благоприятной из всех модификаций является β , так как на ее поверхности наибольшее количество плоскостей, благоприятных для присоединения кремния (далее – модифицирующие плоскости). Таким образом, при образовании поликристаллических частиц круглой формы для модификации β количество плоскостей в среднем зависит от доли атомов кремния на поверхности. Однако, как известно, в получаемых порошках карбида кремния присутствуют в той или иной степени различные модификации, наличие которых можно установить из данных рентгенографических исследований. Из принципов аддитивности можно представить соотношение, определяющее долю модифицирующих плоскостей в порошке карбида кремния

$$N_{\text{пл}} = N_{\alpha} n_{\alpha} + N_{\beta} n_{\beta}, \quad (2)$$

где n_{α} , n_{β} – процентное содержание каждой из модификаций; N_{α} , N_{β} – количество модифицирующих плоскостей на поверхности средней частицы типа α и β соответственно.

Таким образом, вероятность присоединения кремния к поверхности частиц карбида кремния равна доле модифицирующих плоскостей на поверхностях частиц.

Учитывая то, что в расплаве существуют метастабильные группировки первичного кремния, содержащие до 1000 атомов [11-12], кооперативный механизм роста кремниевой фазы также возможен.

Методы решения

Движущей силой зародышеобразования и роста является разность химических потенциалов кремния в стабильной и метастабильной фазах $\Delta\mu$. При этом химические потенциалы представлены как зависимости от количества частиц в каждой фазе. Количество частиц в стабильной и метастабильной фазах кремния в зависимости от температуры расплава определено в работе [13] с помощью системы уравнений Фольмера-Вебера-Френкеля. Для случая модифицирования расплава частицами карбида кремния определим количество частиц N_{SiC} , содержащихся во вводимом в расплав порошке

$$N_{\text{SiC}} = \frac{3 M_{\text{SiC}}}{4 \rho_{\text{SiC}} \pi R_{\text{SiC}}^3}, \quad (3)$$

где R_{SiC} – средний размер частицы порошка; ρ_{SiC} – плотность карбида кремния; M_{SiC} – масса порошка.

Кристаллизация и структурообразование сплавов

Физический смысл химического потенциала заключается в изменении энергии Гиббса системы при переходе зародыша из метастабильного состояния в стабильное. При вводе модификатора сложно судить об изменении энергии Гиббса, так как не была потрачена энергия ни на образование поверхности раздела, ни на преодоление критического размера зародыша. Вместе с тем кремний в составе молекулы SiC также обладает своим химическим потенциалом, который вносит вклад в химический потенциал стабильной фазы кремния в расплаве. При этом играет роль доля модифицирующих плоскостей, на которых возможен рост кристаллов первичного кремния на частицах модификатора.

Приведенные рассуждения позволяют формализовать выражение химических потенциалов кремния стабильной μ_s , метастабильной μ_m [13] и карбидокремниевой μ_{SiC} фаз в виде

$$\begin{aligned} \mu_m &= \mu_0^{Si} + S_m^{Si} \Delta T + RT \ln(N_m); \\ \mu_s &= \mu_0^{Si} + S_s^{Si} \Delta T + RT \ln(N_s); \\ \mu_{SiC} &= N_{пл} \cdot RT \ln(N_{SiC}), \end{aligned} \quad (4)$$

где S_i^{Si} – энтропия кремния в фазе, μ_0^{Si} – стандартный химический потенциал кремния; R – универсальная газовая постоянная, N_s , N_m – количество зародышей первичного кремния в стабильной и метастабильной фазах соответственно.

Расчет по соотношениям (4) показал (рис. 2), что при вводе в расплав 0,1 % модификатора SiC со средним размером частиц 15 мкм химический потенциал стабильной фазы кремния возрастает, при этом интервал образования стабильных зародышей и их роста, в котором эти процессы энергетически выгодны, сокращается. Это значит, что кристаллы первичного кремния продолжают существовать в расплаве в виде стабильных зародышей без роста вплоть до начала выделения эвтектики. Зародыши метастабильной фазы продолжают существовать в метастабильном состоянии до тех пор, пока их размер не станет соизмерим с размером термодинамически выгодного критического зародыша стабильной фазы.

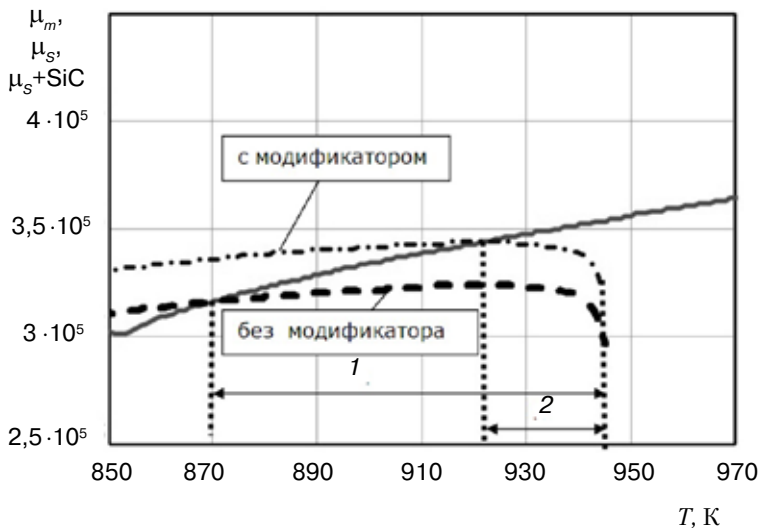


Рис. 2. Химические потенциалы стабильной и метастабильной фаз: 1 – температурный интервал кристаллизации в отсутствие модификатора, 2 – температурный интервал кристаллизации при модифицировании карбидом кремния

Кристаллизация и структурообразование сплавов

Рассмотрим, как количество модифицирующих частиц карбида кремния влияет на термодинамическое состояние кремниевой фазы в расплаве (рис. 3).

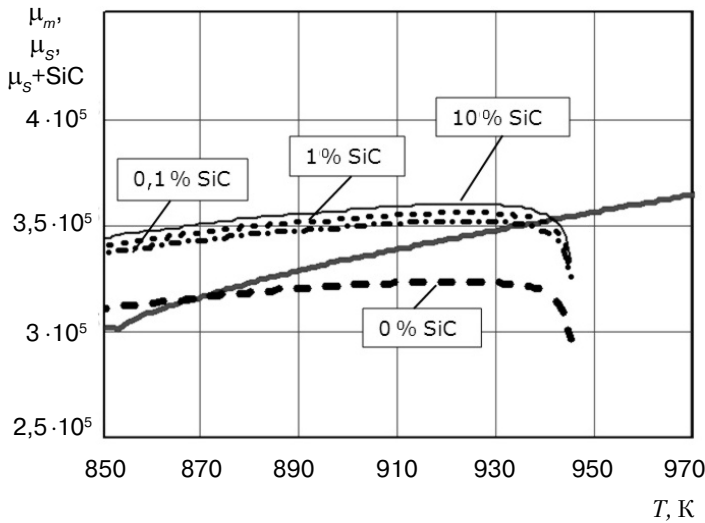


Рис. 3. Влияние количества модифицирующих частиц на химический потенциал стабильной фазы кремния для силицида 18 % Si

На рис. 3 показано, что при введении в 1 кг расплава 1 г модификатора значительно сокращается температурный интервал, в котором образование и рост кристаллов кремния являются энергетически выгодными. При этом следует, что увеличение массы вводимого модификатора в 10 и 100 раз незначительно сокращает этот интервал. Среднее количество частиц вводимого порошка в 1 кг расплава при этом определяется из формулы (3) и составляет от 10^6 до 10^8 . Отсюда можно сделать вывод, что повышение массы вводимого порошка более чем на 1 % является нецелесообразным с позиций измельчения размеров кристаллов кремния. Скорости роста I_1, I_k за счет моноатомного и кооперативного механизмов присоединения атомов к растущему кристаллу, соответственно, прирост радиуса ΔR и максимальный размер кристаллов первичного кремния D вычисляются аналогично формулам (5-7).

$$I_k = v_1 R_1 \frac{-\Delta\mu}{RT}, \quad I_k = v_k R_k \frac{-\Delta\mu}{RT}; \quad (5)$$

$$\Delta R = \frac{I_{об} (T_0 - T)}{V_{охл} \Delta T}, \quad (6)$$

$$D = 2r_{кр} + 2 \sum_{i=T_0}^T \Delta R_i, \quad (7)$$

где $I_{об}$ – обобщенная скорость роста кристалла, T_0 – температура начала выделения кристаллов первичного кремния согласно диаграмме состояния; $V_{охл}$ – скорость охлаждения расплава, v_1 и v_k – частота присоединений атомов к растущему кристаллу по моноатомному и кооперативному механизмам соответственно.

По приведенным соотношениям построены графики (рис. 4), где показано, как меняется скорость роста кристаллов первичного кремния при вводе модификатора.

Кристаллизация и структурообразование сплавов

Максимальный размер кристаллов первичного кремния при вводе 1 % модификатора (рис. 5) вычисляется в соответствии с интервалом роста кристалла и составляет от 10 до 20 % от первоначального.

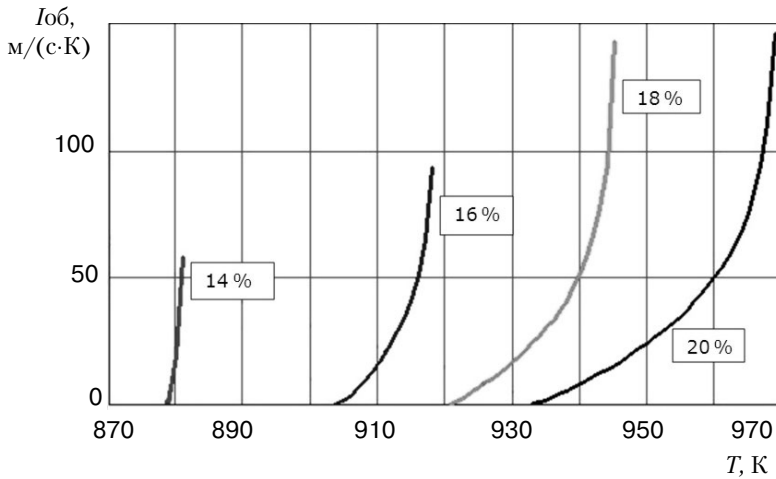


Рис. 4. Скорости роста кристаллов первичного кремния при вводе 1 % модификатора SiC, прогнозируемого в условиях отсутствия модификатора

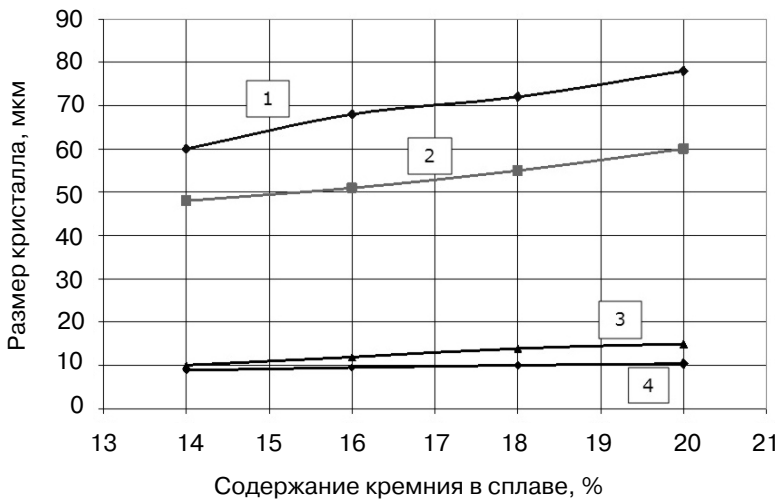


Рис. 5. Прогнозируемый размер кристаллов первичного кремния: 1 – силумин без модифицирования и обработки; 2 – переохлаждение 5 К; 3 – модифицирование 1 % SiC; 4 – модифицирование 1 % SiC и переохлаждение 5 К

Таким образом, с помощью вычислительного эксперимента установили возможность измельчения кристаллов первичного кремния до 10 мкм путем введения модификатора – порошка SiC. Также следует отметить, что чем меньше дисперсность порошка SiC, тем больше суммарная площадь поверхностей частиц, следовательно, больше модифицирующих плоскостей на поверхности частиц, что существенно усиливает модифицирующий эффект.

Выводы

• Посредством вычислительного эксперимента спрогнозирован эффект от введения карбидокремниевой лигатуры в заэвтектические силумины с содержанием кремния от 14 до 20 %. Показано, что введение модификатора увеличивает

химический потенциал стабильной фазы первичного кремния в расплаве, что в свою очередь, существенно сокращает интервал образования и роста кристаллов первичного кремния.

• Показано, что модифицирующий эффект карбида кремния существенно не зависит от количества вводимого порошка, проанализировано введение в расплав 0,1, 1,0 и 10 % порошка карбида кремния дисперсностью 10-15 мкм. При этом введение в расплав SiC более 1 % нецелесообразно, так как эффект от повышения его содержания до 10 % незначительно сокращает интервал роста кристаллов первичного кремния. Для повышения модифицирующего эффекта SiC рекомендуется использовать порошок более мелкой дисперсности, что позволит сократить количество вводимого порошка в %.

• Прогнозируемый максимальный размер кристаллов первичного кремния в отливках при введении модификатора составляет от 10 до 20 % размера, прогнозируемого при отсутствии модификатора.



Список литературы

1. Skolianos S. M., Mavropoulos A. A. Solidification microstructure and heterogeneous nucleation phenomena in cast SiCp-reinforced hypereutectic Al-Si alloy composites //Scandinavian Journal of Metallurgy. – 2005. – Vol. 34. – P. 16-21.
2. Попов В. А. Исследование структуры металломатричных композитов с ультрадисперсными упрочняющими частицами / В. А. Попов, В. Н. Гульбин, Ю. А. Котов, В. В. Иванов //Научная сессия МИФИ. – 2004. – Т. 9. – С.198-199.
3. Pathak J. K., Singh J. K, Mohan S. Synthesis and characterization of aluminium – silicon – silicon carbide composite // Indian Journal of Engineering and Materials Sciences. – 2006. – Vol. 13. – P. 38-246.
4. Рафальский И. В. Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями //Литье и металлургия. – 2011. – № 3. – С.26-31.
5. Влияние дисперсных частиц SiC на структуру заэвтектического силумина А390 / В. Н. Цуркин, А. В. Синчук, Н. А. Федченко, Я. Ю. Дмитришина //Процессы литья. – 2013. – № 3 (99). – С. 25-33.
6. Задиранов А. Н., Цуркин В. Н. // Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов: учебное пособие. – М.: МГИУ, 2008. – 194 с.
7. Кузьменко В. М. Моноатомные аморфные металлы: электроперенос, изотермическая и лавинная кристаллизация. Автореф. дис. на д-ра физ.-мат. наук. – Харьков, 1993. – 36 с.
8. Cheung R. Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments. // Imperial College Press, 2006. – P. 3-6.
9. Muranaka T. Superconductivity in carrier-doped silicon carbide. – Sci. Technol. Adv. Mater., 2008. – P. 12-19
10. Карбид кремния / Под ред. Г. Хенита и Р. Рола. – М.: Мир, 1972. – С. 119-128.
11. Кристаллизация систем Al-Si, Al-Ge, Al-Si-Ge при центрифугировании // В. Н. Гурин, С. П. Никаноров, М. П. Волков, Л. Л. Регель и др. // Журнал технической физики. – 2005. – № 3. – С. 56- 62.
12. Гаврилин И. В. Ликвация кремния в жидких силуминах // Литейн. пр-во. – 1982. – № 2. – С. 4-6.
13. Дмитришина Я. Ю. Анализ кинетики роста и прогнозирование размеров кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах // Процессы литья. – 2013. – № 2. – С. 24-31.

Поступила 07.07.2014