

05;12

Кристаллизация систем Al–Si, Al–Ge, Al–Si–Ge при центрифугировании

© В.Н. Гурин,¹ С.П. Никаноров,¹ М.П. Волков,¹ Л.И. Деркаченко,¹ Т.Б. Попова,¹
И.В. Коркин,¹ Б.Р. Вилкоккс,² Л.Л. Регель²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Международный центр гравитационного материаловедения и приложений,
Кларксон-Университет, Потсдам, Нью-Йорк 13699–5814, США
e-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 7 июля 2004 г.)

Представлены результаты исследования процессов кристаллизации при центрифугировании систем Al–Si, Al–Ge и Al–Si–Ge. Из них система Al–Si наименее подвержена седиментации, в то время как в системах Al–Ge и Al–Si–Ge седиментация приводит к значительному изменению структуры сплавов внизу образца по сравнению с его верхом. Как правило, для определенных концентраций низ образцов содержит больше кристаллов и они значительно массивнее, чем сверху. В системе Al–Si–Ge соотношение Si : Ge по сравнению с исходным (1 : 1) при изменении концентрации (Si + Ge) в результате центрифугирования увеличивается в 2–12 раз; оно изменяется также при перемещении по поверхности кристаллов от одного их края к другому (в отличие от нецентрифулируемых образцов, у которых при таком перемещении соотношение остается постоянным); все кристаллы в этой системе покрываются Ge.

Введение

Центрифугирование металлических расплавов было достаточно детально исследовано на примере самых различных систем — от Al и Mg до Fe–C, Bi–Cd, Pb–Sb и многих других [1–3]. Во всех случаях установлено в той или иной степени влияние центрифугирования на структуру и свойства закристаллизованных сплавов. В первую очередь это сказывается на различном распределении компонентов сплава сверху и снизу слитка: чем больше различие в плотностях исходных компонентов, тем больше различие в их распределении между „верхом“ и „низом“ в получающемся слитке. Такое разделение может быть связано как с различием плотностей тех состояний (ассоциатов и т.п.), в которых эти компоненты находятся в расплаве, так и с гидродинамическими потоками, возникающими в расплавах при центрифугировании [4]. Прямые экспериментальные данные о таких состояниях и потоках для сложных металлических расплавов в настоящее время отсутствуют. Неодинаковое распределение компонентов по объему расплава ведет к изменению общей структуры получающихся слитков, будь то эвтектика или до- и заэвтектический состав. При этом возникают области с различной величиной так называемых колонийных выделений (эвтектических и др.) в одном и том же образце и общий характер структуры существенно изменяется. А это в свою очередь приводит к изменению различных характеристик и свойств таких материалов.

В настоящей работе исследовали влияние центрифугирования на структуру и состав в системах Al–Si, Al–Ge и Al–Si–Ge с различной концентрацией Si, Ge и (Si + Ge). Система Al–Si имеет большое практическое значение, а системы Al–Ge и Al–Si–Ge пока не

нашли практического применения, но являются хорошими модельными образцами для подобных исследований.

Эксперимент

Были исследованы системы Al–Si (10, 12.7 — эвтектика и 15 at.% Si), Al–Ge (20, 28.4 — эвтектика и 40 at.% Ge) и Al–Si–Ge (5, 10, 20 и 25 at.% Si + Ge). Исходными материалами служили слитки этих систем, полученные плавкой во взвешенном состоянии в атмосфере He с последующей закалкой в медную изложницу. Полученные образцы имели в длину до 9 см при диаметре 6 mm. Исходные материалы имели чистоту: Al — 99.99, Ge — 99.9 mass%; Si-*n*-типа с удельным сопротивлением 2000 Ω · см. Эксперименты проводили на высокотемпературной центрифуге (Кларксон-Университет, Потсдам, Нью-Йорк, США) с длиной плеча 150 см при ускорении 7g. Масса центрифугируемых сплавов составляла 5–10 g, контейнерами служили алундовые пробирки длиной до 14 см и внутренним диаметром 6 mm. Их запаивали в вакуумированные (форвакуум) кварцевые ампулы (в каждую ампулу плотно входило по 3 алундовые пробирки). В эти пробирки помещали штабики сплавов диаметром ~ 6 mm и длиной до 8 см соответствующего состава. Диаметр кварцевой ампулы подбирали с учетом ее плотного расположения в высокотемпературной печи при центрифугировании. Плотное расположение пробирок и ампулы связано с необходимостью исключить возможность значительных колебаний и вибрации при центрифугировании, образования при этом трещин и разгерметизации системы при высокой температуре. Время нагревания печи до

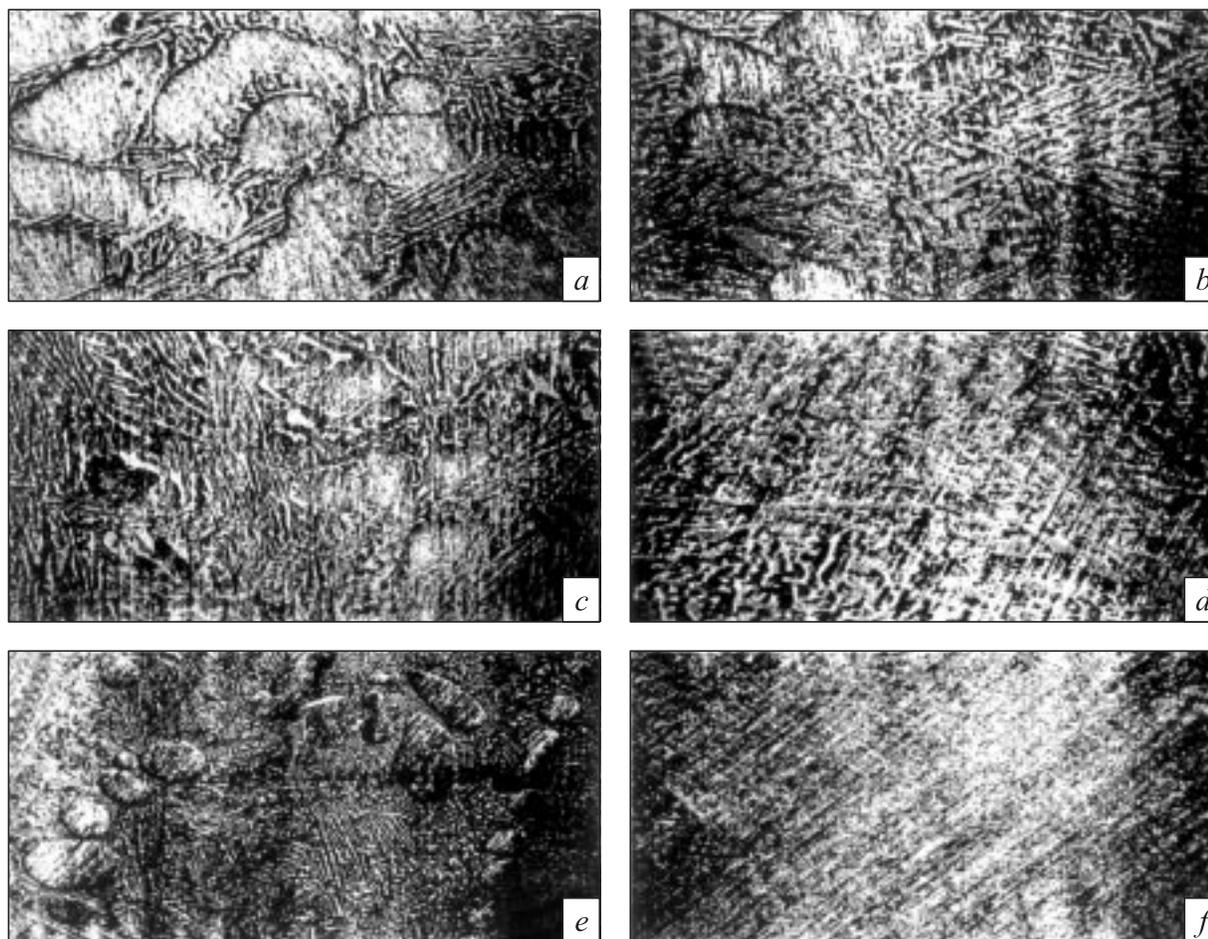


Рис. 1. Система Al–Ge: *a, b* — верх и низ образца доэвтектического состава (20 at.% Ge); *c, d* — верх и низ образца с эвтектикой (28.4 at.% Ge); *e, f* — верх и низ образца заэвтектического состава (40 at.% Ge).

максимальной температуры составляло 2–3 h. Центрифугу включали по достижении 420°C, т.е. когда начинали плавиться самые легкоплавкие составы (эвтектики Al–Ge (~ 420°C) и система Al–Si–Ge (~ 430°C)). Выдержка при максимальной температуре (900–1000°C) составляла 4 h. Далее печь выключалась, охлаждение до затвердевания сплавов длилось около 1 h. После этого выключалась центрифуга. После окончания эксперимента алундовые пробирки с затвердевшим расплавом извлекали из кварцевой ампулы (в которой всегда остается форвакуум), разбивали и извлекали из них металлические штабики длиной до 6–8 см и диаметром 6 мм. Из них приготавливали 2 шлифа — верх и низ образца. Для этого вырезали кусочки длиной 5–7 мм на расстоянии 5–7 мм от верхнего и нижнего краев слитка, чтобы избежать захвата усадочной раковины и закругления слитка в донной его части (т.е. части, наиболее удаленной от оси центрифуги). Шлифы, приготовленные из этих кусочков по обычной методике, исследовали на оптическом микроскопе, химический анализ кристаллов в шлифах проводили на микроанализаторе Camebax (анализ на Si и Ge, line KA и LA при 10 kV).

Обсуждение результатов

Исследование шлифов на оптическом микроскопе показало, что изученные в настоящей работе системы так же, как и описанные в литературе [1–3], подвержены воздействию ускорения, хотя оно и составляло всего 7 g.

Структура и механические свойства системы Al–Si с различной концентрацией Si достаточно детально описаны нами ранее [4], поэтому здесь мы лишь кратко коснемся ее. По нашим данным, Si (точнее, твердый раствор Al в Si) скапливается сверху образцов, в то время как внизу становится больше Al (точнее, твердого раствора Si в Al). Это не противоречит и соотношению их плотностей в твердом состоянии: Al — 2.70, Si — 2.33 g/cm³. В литературе в одних случаях утверждается (как и в настоящей работе), что Si скапливается после центрифугирования сверху слитка [1], в других — внизу [5]. Возможно, справедливо и то и другое и все зависит от условий эксперимента (способа приготовления расплава; исходной концентрации Si в Al; температуры, насколько перегрет расплав выше T ликвидус; скорости нагревания и охлаждения системы и от других факторов).

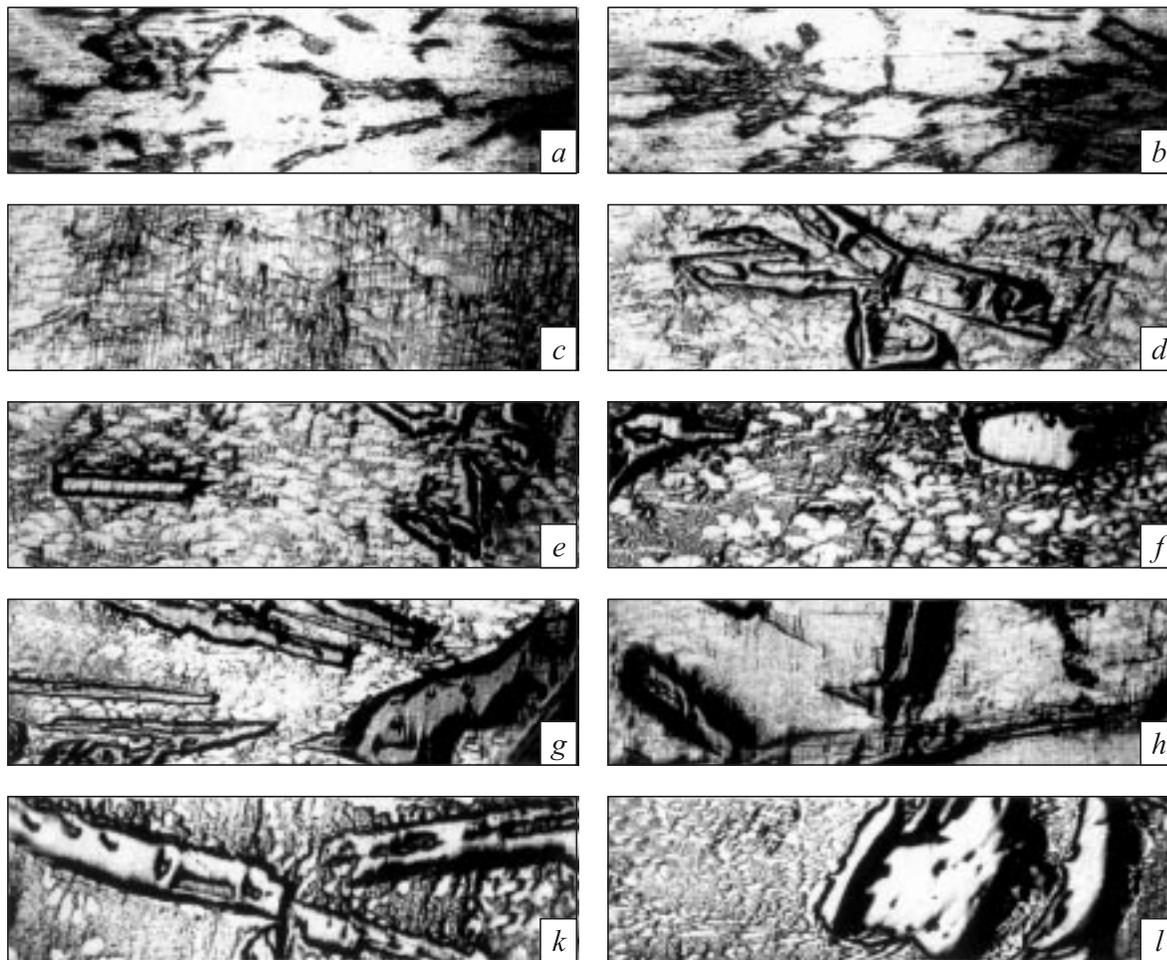


Рис. 2. Система Al–Si–Ge: *a, b* — верх и низ образца с концентрацией (Si + Ge) = 10 at.% (5 + 5); *c, d* — верх и низ образца с концентрацией (Si + Ge) = 20 at.% (10 + 10); *e, f* — верх и низ образца с концентрацией (Si + Ge) = 30 at.% (15 + 15); *g, h* — верх и низ образца с концентрацией (Si + Ge) = 40 at.% (20 + 20); *k, l* — верх и низ образца с концентрацией (Si + Ge) = 50 at.% (25 + 25).

В системе Al–Ge различие плотностей компонентов уже весьма значительно (Al — 2.70, Ge — 5.32 g/cm³), поэтому следует ожидать существенного разделения компонентов при центрифугировании вследствие седиментации Ge. На рис. 1 представлены шлифы верха и низа образцов в этой системе с различным содержанием Ge. Видно, что в доэвтектическом (20 at.% Ge) составе (*a, b*) овальных светлых выделений (до 500 μm) твердого раствора Ge в Al (ниже — просто Al) сверху больше, чем внизу, т.е. Ge (твердого раствора Al в Ge, ниже — просто Ge) внизу больше, в чем и проявляется седиментация. В эвтектическом составе (28.4 at.% Ge) верх (*c*) также отличается от низа (*d*) наличием овальной формы областей Al (овалов). Такие области легко различать по тонкой однонаправленной штриховке — результату полировки мягкого Al пастой с размером зерен Al₂O₃ — 0.05 μm (такие остатки пасты очень трудно удалить). А внизу образца видна большая плотность выделений эвтектических дендритов Ge и практически нет овалов. Заэвтектический образец (40 at.% Ge) содержит сверху (*e*) овальные области Al меньшего

размера, чем в первых двух случаях, в то время как внизу (*f*) таких областей нет и плотность выделений кристаллов Ge очень высока. Можно отметить, что при эвтектическом и заэвтектическом составах внизу образцов по их периметру наблюдается выделение массивных кристаллов Ge (в эвтектическом — единичные кристаллы, в заэвтектическом — большое их количество с максимальным размером до 1.4 mm). Таким образом, в этой системе отчетливо наблюдаются седиментация и изменение структуры образцов (различие их верха и низа) в результате центрифугирования.

Система Al–Si–Ge значительно отличается от двух предыдущих как характером выделений, так и сложностью составов фазовых выделений. На рис. 2 представлены верх и низ образцов с различной концентрацией (Si + Ge). Лишь при концентрации 10 at.% (Si + Ge = 5 + 5) в шлифах не наблюдается выделений индивидуальных кристаллов, но верх (*a*) и низ (*b*) образца различаются плотностью игольчатых (в объеме это пластинчатые кристаллы) выделений и звездочек (когда иглы исходят из одного центра) α-твер-

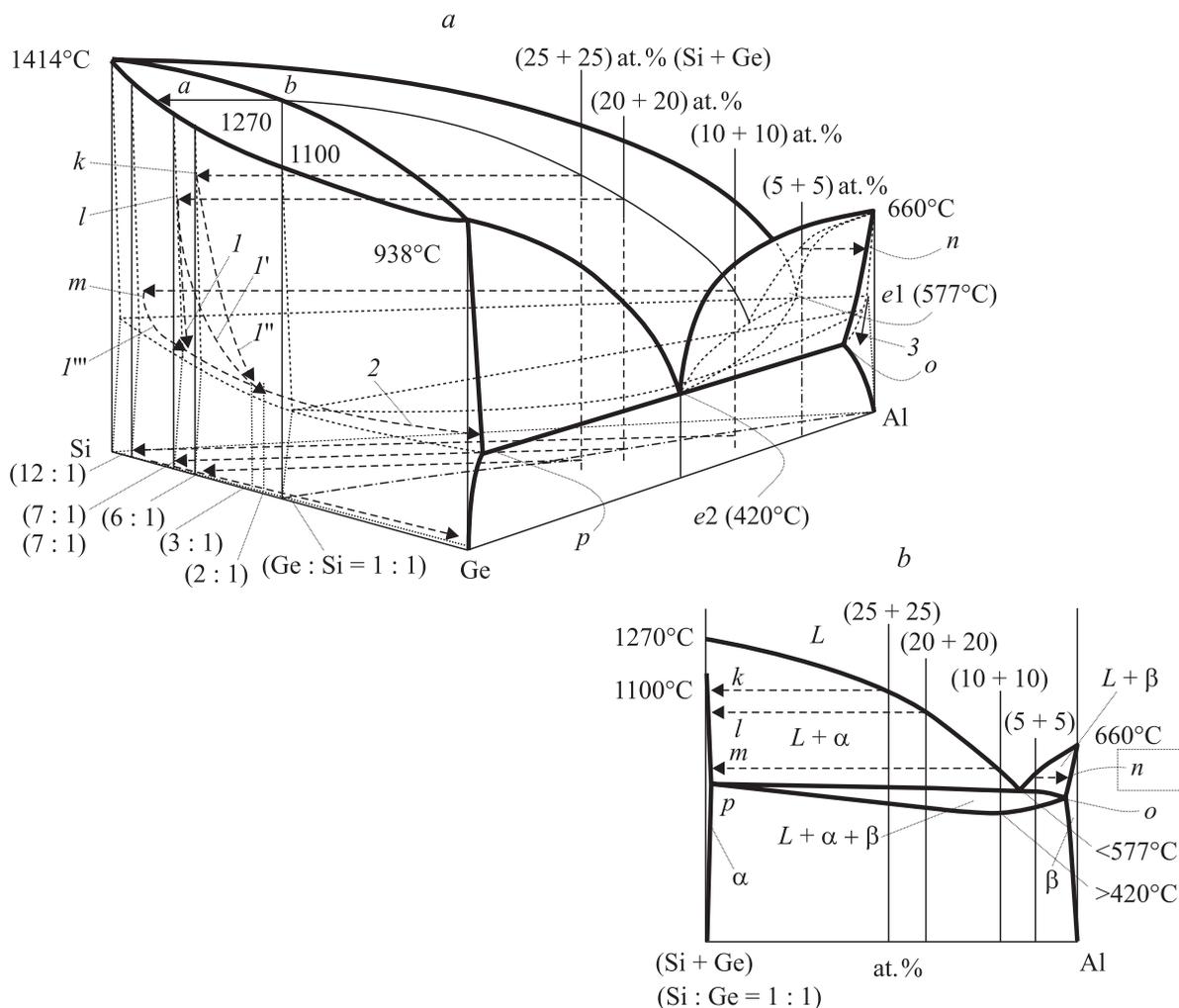


Рис. 3. Тройная система Al–Si–Ge с ограниченной растворимостью компонентов в двух двойных системах и неограниченной — в третьей [8]. *a* — схема общего вида трехкомпонентной системы; *e1* и *e2* — точки эвтектик в системах Al–Si и Al–Ge; стрелками указаны кристаллизующиеся составы при различной исходной концентрации Si+Ge (5 + 5, 10 + 10, 20 + 20 и 25 + 25), а также температурно-концентрационные направления кристаллизации (кривые *I*, *I'*, *I''*, *I'''*, 2 и 3) этих составов; концентрация (5 + 5) находится справа, а остальные — слева от межэвтектической „впадины“ (опускание поверхности ликвидуса системы, соединяющее эвтектики Al–Si и Al–Ge); такие же составы представлены и на схеме политермического разреза; внизу на концентрационном треугольнике приведены проекции кривых со стрелками, а также экспериментальные значения соотношений Si:Ge, полученные на основе результатов химического анализа кристаллов. *b* — схема политермического разреза системы Al–Si–Ge вдоль линии, соединяющей точку исходного соотношения Si:Ge = 1 : 1 и угол Al (на общей схеме (*a*) эта линия показана штрихпунктиром посередине треугольника в основании диаграммы). Области (*L* + α) и (*L* + β) — области первичной кристаллизации; на общей схеме (*a*) линии ликвидуса этих областей показаны тонкими сплошными линиями. Область (*L* + α + β) — область вторичной кристаллизации (на общей схеме (*a*) показана пунктиром в виде вытянутого сегмента). Точки *k*, *l*, *m* и *n* на обеих схемах — точки начала фазовых превращений и образования кристаллов (Si+Ge) и Al при различной исходной концентрации (Si+Ge) в областях первичной кристаллизации, а точки *o* и *p* — точки окончания кристаллизации этих составов во вторичной области кристаллизации.

дого раствора Al в Si+Ge и количеством овальных выделений β -твердого раствора Si+Ge в Al (ниже α обозначим как Si+Ge, а β — как Al). Соответственно внизу образца Si+Ge несколько больше, чем вверху. На этом образце впервые проведен химический анализ на микроанализаторе Camebaх светлых овальных полей Al и темных игольчатых кристаллов Si+Ge. Исследованный состав находится на диаграмме состояния (рис. 3, *a*,

стрелками указаны исходный и конечный (в точке *o*, кривая 3) кристаллизующиеся составы) справа от „впадины“, соединяющей две эвтектики в системах Al–Si и Al–Ge. Результаты анализа сильно отличаются от всех остальных исследованных (см. ниже) концентраций (Si+Ge). Так, в Al содержится от 1.4 до 2.8 at.% (Si+Ge) как вверху, так и внизу образца. Некоторое различие в концентрации может быть связано здесь с

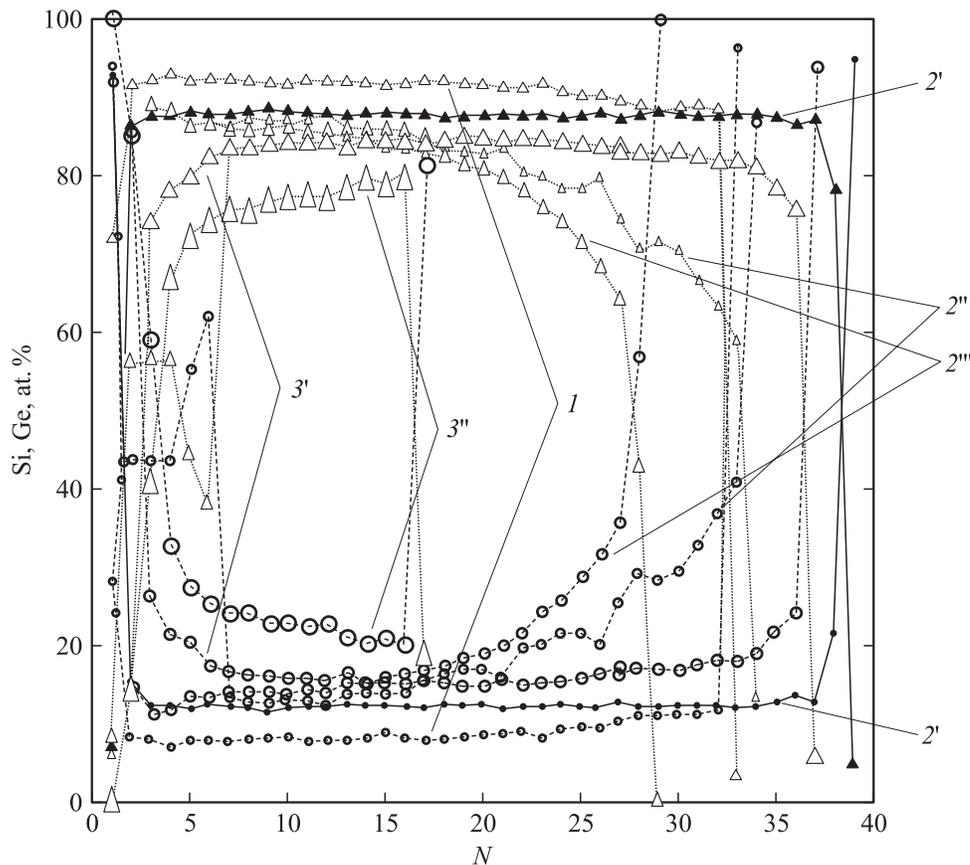


Рис. 4. Результаты химического анализа на микроанализаторе Camebax кристаллов в системах $(\text{Si} + \text{Ge}) = 20 \text{ at.}\%$ (10 + 10) — 1, верх и низ; 40 at.% (20 + 20) — 2', нецентрифугированный образец; 2'' — верх центрифугированного; 2''' — низ центрифугированного; 50 at.% (25 + 25) — 3', верх образца, 3'' — низ. Сплошные линии и темные значки (треугольники — для Si, ромбы — для Ge) — данные для нецентрифугированного образца ($\text{Si} + \text{Ge} = 20 + 20$), верх и низ образцов указаны на графике. N — точки на поверхности кристаллов.

последовательной кристаллизацией Al, к примеру, вначале из первичной ($L + \beta$) по линии no (1.4–1.7 at.%), а затем из вторичной ($L + \alpha + \beta$) области (2.0–2.8 at.%) кристаллизации (рис. 3, *b*) при наименьшей температуре. Содержание Al в игольчатых кристаллах колеблется от 0.6 до 0.01 at.%, а соотношение Si:Ge изменяется от почти чистого Si до почти чистого Ge (последнего несколько больше внизу образца). К сожалению, размеры кристаллов в этом образце (5–10 μm) позволяли определить их химический состав лишь в одной точке. Проведенный анализ β -твердого раствора показал, таким образом, что совместное содержание растворенных Si и Ge в Al не превышает растворимости в нем чистого Ge (2.8 at.% по [5]).

Химический анализ кристаллов (Si + Ge) сверху и внизу образцов с другими концентрациями (20, 40 и 50 at.% Si + Ge) показал (см. ниже) существенно отличные от вышеприведенных результаты, так как в этих случаях анализировались кристаллы (α -твердые растворы Al в Si + Ge), выделившиеся слева от межэвтектической „впадины“ (рис. 3, *a, b*).

При концентрации 20 at.% (10 + 10) внизу образца (рис. 2, *d*) по периметру возникают достаточно боль-

шие кристаллы — четырехлистки, в то время как вверху (рис. 2, *c*) высока плотность тонких игольчатых (пластинчатых) выделений. Начиная с концентрации 30 at.% (15 + 15), и вверху и внизу возникают выделения индивидуальных кристаллов. При этом внизу (рис. 2, *f, h, l*) некоторые из таких кристаллов массивнее, чем вверху (рис. 2, *e, g, k*) и между ними часто располагаются поля более тонких, чем вверху, эвтектик. При 30 at.% кристаллы выделяются преимущественно по периметру образца, а при 40 (20 + 20) и 50 (25 + 25) at.% Si + Ge такие выделения наблюдаются уже по всей площади шлифа. Таким образом, воздействие центрифугирования на трехкомпонентную систему Al–Si–Ge в результате седиментации приводит во всех случаях к существенному количественному и качественному различию верха и низа образцов при исходной концентрации твердых растворов (Si + Ge) (15 + 15) at.% и ниже. С целью установления количественного изменения соотношения Si:Ge на микроанализаторе Camebax были проанализированы кристаллы верха и низа образцов при исходной концентрации 20, 40 и 50 at.% Si + Ge. Кроме того, также был проанализирован образец с содержи-

ем 20 at.% Si + Ge, не подвергавшийся центрифугированию.

Результаты химического анализа показали, как это видно из рис. 4, что во всех случаях соотношение Si:Ge по сравнению с исходным (1:1) увеличилось в несколько раз в зависимости от исходной концентрации (для (10 + 10) от $\sim 12:1$ до $7:1$; для (20 + 20) от $7:1$ до $2:1$ и для (25 + 25) от $6:1$ до $3:1$). У всех центрифугированных образцов, кроме того, изменилось соотношение Si:Ge при перемещении от одного края кристалла к другому, в то время как у нецентрифугированного образца оно осталось постоянным (на рис. 4 черные точки). Все без исключения образцы кристаллов были покрыты сверху Ge. По приблизительным оценкам, на основе одинакового (~ 100 at.% Ge) состава 3–5 последовательных точек на кристаллах по данным микроанализа на Cameбах толщина такого покрытия составляет 10–40 μm . Можно также отметить, что различие между верхом и низом образцов увеличивается при увеличении исходной концентрации Si + Ge.

Кроме того, в кристаллах верха и низа образцов трех концентраций (20, 40 и 50 at.% Si + Ge) было проверено содержание Al. Оно оказалось незначительным и не превышало 0.02 at.% (максимальная растворимость Al в Si, по данным [5], составляет 0.016, а Al в Ge — 1.2 at.%). Из этих данных можно заключить, что растворимость Al в твердых растворах Si + Ge различных концентраций близка к своему верхнему пределу растворимости в Si.

Следует отметить, что избыток Si в выделяющихся кристаллических осадках при использовании небольших исходных концентраций Si + Ge = 2 at.% (1 + 1) и 1 at.% (0.5 + 0.5) и при исходном эквимолярном (как в настоящей работе) соотношении Si:Ge = 1:1 наблюдался и в других работах при исследовании этой системы без центрифугирования, а выделяющиеся кристаллы, как и нашем случае, покрывались Ge [6–8].

Эти результаты можно объяснить из диаграммы состояний данной системы Al–Si–Ge. На рис. 3 приведены схемы ее общего вида (а) и политемического разреза (b). Общий вид дает представление о происходящих процессах фазовых превращений (в точках *k*, *l*, *m* и *n*) для всех исследованных концентраций, стрелки указывают пути и кристаллизующие составы (внизу в концентрационном треугольнике и вдоль оси Si–Ge). Видно резкое изменение соотношения Si:Ge у образующихся кристаллов по сравнению с исходным. Это происходит примерно так же, как и в двойной системе Si–Ge (тонкая сплошная линия *ab* внутри „диска“), когда соотношение у выделяющихся составов сильно увеличивается по сравнению с исходным соотношением Si:Ge = 1:1. Можно предположить, что кристаллизация α -твердых растворов в наших случаях подобна двойной системе и возможна двумя путями. Первый — кристаллизация без центрифуги: вначале кристаллы растут по линии *l* (рис. 3, а) и состав образца (исследован образец (20 + 20)) остается практически постоянным (изменение содержания Al в процессе кристаллизации

весьма незначительно). По достижении линии солидус система быстро затвердевает („скатывается“ по линии 2 в точку *p*) и кристаллы покрываются Ge (точнее, твердым раствором Al в Ge). Это подтверждают результаты химического анализа (рис. 4, сплошные кривые и черные точки) — соотношение Si:Ge в кристалле остается практически постоянным. Второй путь (кривые *l'*, *l''* и *l'''*) возможен при центрифугировании: ускорение приводит к переменному составу кристаллов в результате седиментации Ge и они растут по „наклонной кривой“ — для всех изученных концентраций содержание Ge (и соотношение Si:Ge) изменяется при перемещении по кристаллу (рис. 4). Здесь, как и в первом случае, по достижении линии солидус (но уже в точке с уменьшенным соотношением Si:Ge) система быстро затвердевает (и также „скатывается“ по линии 2 в точку *p*) и кристаллы также покрываются Ge. Из политемического разреза (b) отчетливо видна область вторичной кристаллизации, в которой завершаются процессы выпадения кристаллов α -твердых растворов (они покрываются почти чистым Ge; рис. 4) и β -растворов (они образуют алюминиевые овалы; рис. 2, а, b, светлые промежутки между игольчатыми выделениями).

Результаты и выводы

1. Центрифугирование расплавов в системах Al–Si, Al–Ge и Al–Si–Ge при различных концентрациях Si, Ge и (Si + Ge) и при температуре 900–1000°C в течение 4 h и при низких ускорениях (7 g) приводит к выделению большего количества кристаллов (твердых растворов Si в Al (β -твердого раствора для системы Al–Si) и α -твердых растворов — Al в Ge и Al в Si + Ge для систем Al–Ge и Al–Si–Ge) внизу слитков по сравнению с верхом для концентрации Si + Ge = 10 + 10; кристаллы внизу слитков более массивны, а в системе Al–Si–Ge они содержат и несколько большее количество Ge; эти явления связаны с процессами седиментации более тяжелых компонентов (Al, Ge и Si + Ge) в системах как в виде уже выделившихся кристаллов, так и в виде колоний или ассоциатов в исходных расплавах.

2. В системе Al–Si–Ge при концентрациях Si + Ge = (10 + 10), (20 + 20) и (25 + 25) at.% центрифугирование приводит вследствие седиментации к изменению в выделившихся кристаллах соотношения Si:Ge при перемещении по поверхности кристаллов от одного края к другому (при постоянном соотношении для нецентрифугированных образцов). При концентрации Si + Ge = (5 + 5) at.% в системе Al–Si–Ge кристаллы α -твердого раствора (Al в Si + Ge) как сверху, так и внизу образцов содержат не более 0.02 at.% Al, а образования (овалы) β -твердого раствора (Si + Ge в Al) — не более 0.6 at.% (Si + Ge), что не превышает предельных растворимостей этих компонентов в двойных системах.

Работа выполнена при поддержке CRDF (грант № RE2-2347-ST-02, 2002–2004 г.).

Список литературы

- [1] *Вертман А.А., Самарин А.М.* Методы исследования свойств металлических расплавов. М.: Наука, 1969. 197 с.
- [2] *Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б.* Сплавы алюминия с кремнием. М.: Metallurgia, 1977. 272 с.
- [3] *Мюллер Г.* Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир, 1991. 252 с.
- [4] *Волков М.П., Гурин В.Н., Никаноров С.П.* и др. // ФГТ. 2005.
- [5] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1–3.
- [6] *Loffler Jorg F., Bossuyt S., Peker A.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. N 22. P. 4159–4161.
- [7] *Mitlin D., Dahmen U., Radmilovich V.* et al. // Mat. Sci. Engineering. 2001. Vol. A301. P. 231–236.
- [8] *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 242.