

05

Образование дворика кристаллизации в эвтектических системах и рост кристаллов

© В.Н. Гурин, В.Н. Осипов, Л.И. Деркаченко,
Б.Н. Корчунов, Т.Б. Попова

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

Поступило в Редакцию 12 июля 2013 г.

Исследован так называемый дворик кристаллизации, образующийся в процессах массовой кристаллизации вокруг кристаллов Ge, Si и их твердых растворов (Ge + Si) при охлаждении заэвтектических составов в эвтектических системах Ge–Al, Si–Al и (Ge + Si)–Al. Впервые приводятся данные о составе и микротвердости такого дворика и показана его роль как стопора процесса распространения трещин в системе Al–(Ge,Si) при быстром охлаждении после выключения нагревательной системы. Впервые высказано предположение об образовании дворика кристаллизации во всех заэвтектических системах (к таким системам относятся все системы, в которых количество взятого растворителя не соответствует эвтектической точке).

При получении различных композиционных материалов в эвтектических системах (например, Al–Si и Al–Ge) при заэвтектических составах (по соотношению к эвтектическому) в шлифах часто наблюдается интересное явление, которое называют „двориком кристаллизации“. Дворик кристаллизации (далее дворик) — это пограничная зона пересыщенного раствора, питающая растущий кристалл [1]. Это понятие является общепризнанным в области массовой кристаллизации. В оптическом микроскопе дворик выглядит тонкой полосой, опоясывающей кристаллы. Эта полоса затвердевшего расплава более светлая, так как в ней отсутствуют выделения растворенных Si и Ge в Al или их очень мало. Она может располагаться вокруг всего кристалла или с какой-то одной его стороны и может иметь различную ширину (от десятка микрон до нескольких миллиметров) и строение. Использование заэвтектического состава приводит к образованию, наряду с эвтектикой,

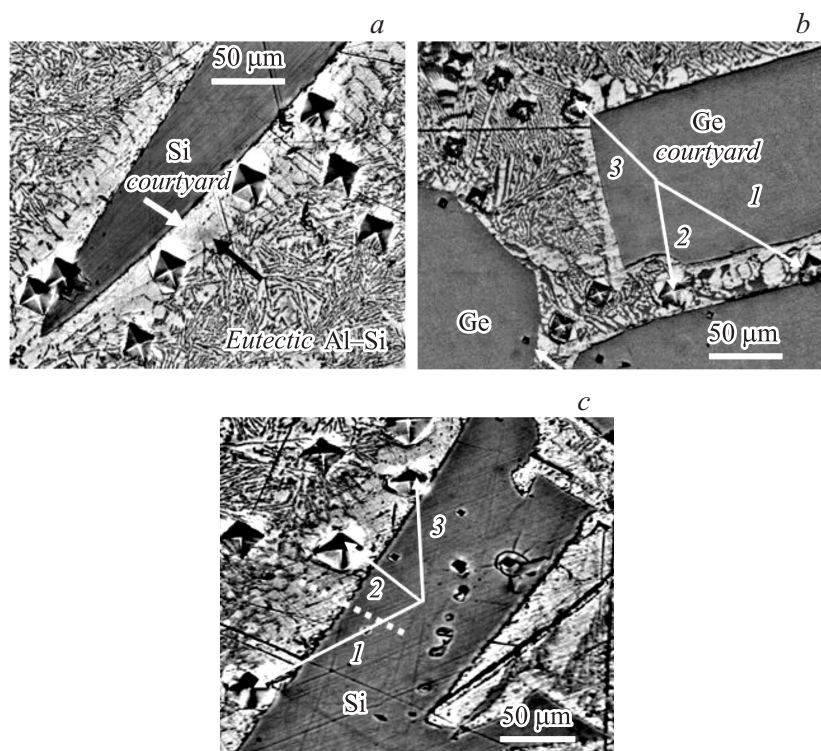


Рис. 1. Дворик кристаллизации в системах Al–Si (*a, c*) и Al–Ge (*b*). На всех снимках стрелками указаны отпечатки пирамиды Виккерса в различных участках двора (*b, c*: 1 — на границе с эвтектикой, 2 — посередине и 3 — у кристалла) и на эвтектике.

сравнительно крупных кристаллов избыточного компонента (точнее его твердого раствора при температуре затвердевания в соответствии с фазовой диаграммой). Край двора, примыкающий к кристаллу (белая стрелка), содержит насыщенную концентрацию вещества в растворителе, а противоположный край (черная стрелка) — пересыщенную (рис. 1, *a*). Насыщенная концентрация отвечает соотношению компонентов (растворимости) при данной температуре в соответствии с фазовой диаграммой. В пределах ширины двора происходит диффузия веще-

Таблица 1. Значения микротвердости (H_V , МПа; ошибка измерения $\sim 3\%$; нагрузка на индентор $P = 10$ г) в дворике кристаллизации и соседних участках аншлифа в системах Al–Ge и Al–Si

Система	Эвтектика, mass %	Заэвтектический состав, mass %	Кристалл, пределы (различные грани, их наклон) H_V	Дворик у кристалла (К), посредине и на границе у эвтектики(Э) H_V	Эвтектика, пределы (захват пирамидой различных дендритов) H_V
Al–Ge	40 Ge	64 Ge	Ge 5590–8780	830 у К 660 посредине 1360 у Э	520–1140
Al–Si/1	13 Si	25 Si	Si 8490–10890	410 у К 610 посредине 630 у Э	290–620
Al–Si/2	12.7 Si	25 Si	Si 8490–10900	560 у К 430 посредине 1110 у Э	450–710

ства от пересыщенной концентрации к насыщенной (к кристаллу). При этом процесс роста кристалла протекает периодически (скачкообразно) — до выравнивания насыщенных концентраций по обеим сторонам дворика и последующего увеличения концентрации до пересыщенной на стороне, противоположной кристаллу и примыкающей в эвтектике. Периодичность такого изменения концентраций зависит от различных условий (скорости образования очередного пересыщения, концентрации и других факторов) [1].

В данной работе были впервые исследованы состав и микротвердость дворика в металлических системах с растворенными неметаллами и оценена его роль в композиционных материалах.

Впервые была исследована микротвердость по Виккерсу (H_V) дворика у кристалла, внутри дворика и на границе с эвтектикой на образцах Si–дворик–эвтектика Al + Si (25 mass.%) и Ge–дворик–эвтектика Al + Ge (64 mass.%), полученных способом Степанова [2] (рис. 1, табл. 1). Из табл. 1 видно, что микротвердость посредине дворика заметно меньше, чем у кристалла и на границе с эвтектикой, где образуется

пересыщение. Из-за очень узкого дворика не удастся измерить H_V для всех 3 областей по одной линии и каждую из них приходится измерять в различных местах вокруг кристаллов, а отсюда возможны ошибки, в особенности на краях дворика („захват“ соседних областей алмазной пирамидой при вдавливании). В самой эвтектике сочетаются дендриты Si или Ge и Al. Поэтому и на границе и в самой эвтектике также существует большой разброс данных, а в середине дворика его нет, так как там имеется лишь предельная растворимость Si и Ge в Al (известная по фазовой диаграмме).

Можно предположить, что дворик образуется и во всех квазибинарных эвтектических системах, например, $\text{MoSi}_2\text{--Zn}$, $\text{LaB}_6\text{--Al}$ и др. при синтезе тугоплавких соединений МНл (М — металл, Нл — неметалл в растворах-расплавах металлов (Р) [3]). Здесь на политермическом разрезе МНл–Р используемая концентрация растворенного вещества (10–20 mass.% МНл) будет всегда заэвтектической, так как в таких системах точка эвтектики всегда „сидит“ на ординате (т.е. является очень малой величиной, часто меньше 1 mass.% МНл). Это может быть легко проверено с помощью преобразованной формулы Кордеса [4]. И в этих условиях в таких системах также образуется дворик, однако литературных данных по этому поводу для кристаллов тугоплавких соединений практически нет. Дворик играет регулируемую роль в диффузионной доставке вещества к растущим граням кристаллов. Скорость роста кристаллов и будет определяться скоростью диффузии в дворике. Если же охлаждение системы будет очень быстрым (закалка), то кристаллизация при гигантских пересыщениях будет лавинообразной и дворики не успеют возникнуть. Ширина дворика будет зависеть от режимов кристаллизации — скорости охлаждения, пересыщения, скорости диффузии, вязкости системы, способности растворенного вещества к образованию определенных кластеров и т.п. При этом, как отмечается в [1], у разных граней растущего кристалла будет различный дворик, определяемый их различной ретикулярной плотностью, требующей индивидуальных скоростей диффузии, пересыщения и других факторов. Отсюда размеры и формы дворика, образующегося вдоль граней растущего кристалла, будут сильно различаться и он может быть неровным, иметь различную ширину у одной и той же грани и т.п. Следует отметить, что дворики в системе Al–Ge (в отличие от Al–Si) имеют дискретный характер в виде каплевидных образований (рис. 1, b). Таковы в общих чертах представления о дворике, которые

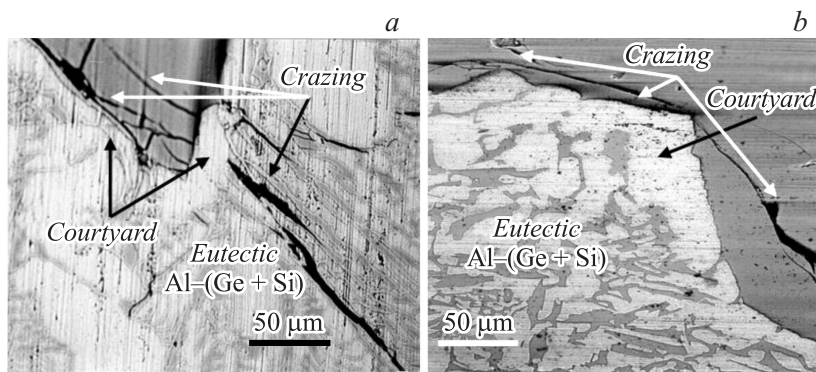


Рис. 2. *a* — участки кристаллов твердых растворов (Ge + Si) и эвтектика с трещинами. Видно, что дворик является стопором при распространении трещин. *b* — трещина огибает дворик, распространяясь по кристаллу.

вытекают из закономерностей массовой кристаллизации вещества в эвтектических системах при заэвтектических составах. Полученные данные о микротвердости (табл. 1) в общем подтверждают представления о структуре дворика в системах с металлическим растворителем и происходящих в нем процессах при кристаллизации веществ [1].

В системах Al–Si и Al–Ge исследовали также состав дворика для кристаллов Si и Ge с помощью микрозонда CAMEBAX-MICROBEAM с WDX-анализатором (условия стандартные для Al, Si и Ge). Задача состояла в том, чтобы обнаружить изменение состава дворика у кристаллов Si и Ge (насыщение) и у границы с эвтектикой (пересыщение) и еще раз подтвердить наличие диффузии вещества в дворике. Было установлено, что у кристаллов и в середине дворика наблюдается малое и примерно одинаковое содержание Si и Ge, но вблизи эвтектики (откуда и диффундирует растворенное вещество к кристаллу) оно резко возрастает (табл. 2). В табл. 2 представлены результаты измерения состава дворика, при этом для Si измерен тот же кристалл, что и для микротвердости (табл. 1, Si/1, рис. 1, *c*). Возрастание содержания Si до значений, близких к исходному составу, может быть связано с тем, что охлаждение системы происходило быстро и из пересыщенного раствора не успел выпасть в осадок весь кремний. Большое различие содержания Si в области самой эвтектики Al–Si (табл. 2)

Таблица 2. Содержание растворенного в Al вещества (Si и Ge, mass %) в различных участках дворика кристаллизации (ошибка измерения ~ 3%)

Система	У кристалла	Посредине	На границе с эвтектикой	Эвтектика
Al–Si	1–1.8	1–1.5	5–15–25	8–20
Al–Ge	7–13	7–13	7–39	48–54

можно объяснить вероятным захватом при анализе зондом CAMEBAX различной доли дендритов Al и Si. В системе же Al–Ge содержание Ge в области эвтектики соответствует примерно эвтектическому составу, а заэвтектический избыток Ge весь закристаллизовался при охлаждении в виде больших кристаллов. Все эти данные подтверждают схему роста кристаллов из растворов-расплавов металлов в дворике: идет диффузия вещества от границы пересыщения у эвтектики к границе насыщения с растущим кристаллом.

Еще одну важную роль дворик кристаллизации играет в процессах распространения трещин в заэвтектических композиционных составах. Так, для кристаллизации заэвтектической системы AL–(Ge + Si) после центрифугирования при высокой температуре $T^{\circ}\text{C}$ [5] использовали состав Al — 20 mass %, (Ge + Si) — 80 mass % (при этом Ge : Si = 1 : 1 в at. %). После охлаждения образовались композиты с кристаллами, где дворик играет роль стопора при распространении трещин. Возникшие трещины при движении через хрупкий кристалл и через более пластичную эвтектику задерживаются на границах еще более пластичного дворика (рис. 2). Это важно при изучении прочности композиционных материалов. Очевидно, что при образовании дворика его способность препятствовать распространению трещин будет проявляться как при получении материалов, так и при их эксплуатации.

Дворик образуется при достаточно умеренных скоростях охлаждения систем и при отсутствии постоянного перемешивания [1]. Можно предположить также, что стабильность дворика приводит к росту более совершенных кристаллов. В связи с этим более глубокое изучение этого явления может привести к установлению новых важных деталей роста кристаллов на спонтанных центрах при массовой кристаллизации.

Таким образом, в работе впервые изучены состав и структура дворика для систем с металлами-растворителями и показана его су-

ществленная роль в процессах роста кристаллов и распространения трещин в композиционных материалах, получаемых при массовой кристаллизации.

Список литературы

- [1] Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация. М.: ГИТТЛ, 1954. С. 87, 100, 319.
- [2] Никаноров С.П., Кардашёв Б.К., Корчунов Б.Н. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 4. С. 71–76.
- [3] Gurin V.N., Korsukova M.M. // Prog. Cryst. Charact. 1983. V. 6. P. 59–101.
- [4] Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 97.
- [5] Никаноров С.П., Гурин В.Н., Волков М.П. и др. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 3. С. 56–62.