

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. МАЗУР, В. С. САВЕЛЬЕВ, Ю. Н. ТАРАН

**СТРОЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА В СИСТЕМЕ Al — Si**

(Представлено академиком А. А. Бочваром 31 X 1974)

Многочисленные дифракционные исследования эвтектических расплавов показали, что вблизи линии ликвидус полного перемешивания атомов компонентов нет, а существует суперпозиция нескольких структур с упорядоченностью, характерной для расплавов чистых компонентов и промежуточных фаз. Установлено, что (<sup>1-4</sup>) большинство эвтектических систем с металлическими компонентами характеризуются положительной теплотой смешения. Согласно (<sup>5</sup>) это указывает на развитие субмикронеоднородности при образовании таких расплавов, что подтверждается значительным (1—2%) приростом их объема (<sup>4</sup>), соизмеримого с приростом объема в системах с монотектикой (<sup>6</sup>), которую можно рассматривать как предельный случай микрогетерогенности (макрорасслоение в жидкости).

Однако в системах с сильным взаимодействием разноименных атомов отмечается уменьшение объема при смешении, которое достигает 20—30%. В эвтектических расплавах, образованных Ge и Si с Al, Ag, Au, энергия смешения отрицательна. На этом основании с учетом концентрационного изменения плотности сделан вывод о том, что между разноименными атомами взаимодействие более сильное, чем между одноименными, поэтому в расплавах должна отсутствовать микронеоднородность (<sup>7</sup>). Такая же точка зрения поддерживается в работе (<sup>5</sup>).

Между тем, центрифугирование расплава Al—Si, отличающегося большой отрицательной энергией смешения (—8000 кал/моль), показало (<sup>8</sup>), что в центробежном поле происходит разделение компонентов, причем степень разделения увеличивается с уменьшением температуры расплава. Этот эффект можно объяснить лишь в том случае, если допустить, что в расплаве существуют динамические группировки, обогащенные одним из компонентов.

Электронно-микроскопическое исследование «на просвет» тонких пленок сплава Al—Si, закристаллизовавшихся с большой скоростью ( $V_{\text{охл}} > 10^5$  град/сек), позволили получить новые данные о строении расплавов силумина (<sup>9</sup>). По-видимому, впервые показано существование в расплаве гетерофазных комплексов атомов Si, которые при таких скоростях охлаждения фиксируются в виде набора изолированных частиц кремния. В настоящей работе предпринято более детальное изучение строения расплава Al—Si при различных температурах перегрева.

Изменение структуры пленок Al—Si сплава, обусловленное увеличением температуры перегрева расплава, показано на рис. 1. В междуветвях тонкодифференцированных Al-дендритов располагаются изолированные включения кремния. Исследования с наклоном объекта в гониометре показали, что эти включения имеют форму цилиндров, основания которых примыкают к поверхностям пленки. Распределение размеров включений приближенно можно описать законом нормального распределения

(рис. 2а), причем с повышением температуры расплавов уменьшается наиболее вероятный диаметр включения (рис. 2б).

Показательно, что размер включений Si не зависит от локальных вариаций скорости охлаждения на отдельных микроучастках пленки: на участке с весьма тонкой дифференцировкой дендритов (рис. 3а, слева) включения кремния практически той же величины, что и на участке с более грубой дифференцировкой (там же, справа).

Наряду с изолированными включениями кремния в междуветвях Al-дендритов залегает кооперативная тонкодифференцированная эвтектика (Al+Si), объем которой увеличивается с повышением температуры перегрева (рис. 1), так что при кристаллизации с температуры 850°С образуются целые поля, занятые этой эвтектикой —

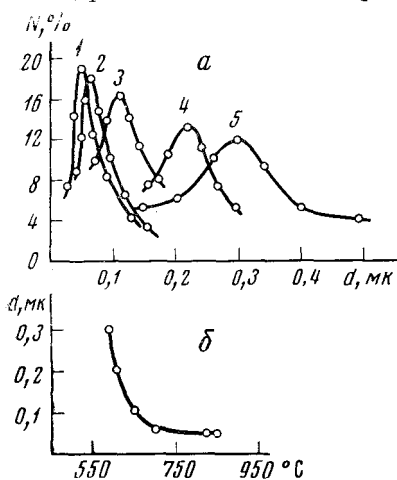


Рис. 2. Распределение диаметров частиц Si (а) (1 — 830°С; 2 — 700°; 3 — 650°; 4 — 610°; 5 — 590°) и зависимость наиболее вероятного диаметра от температуры перегрева расплава (б)

фиксированные размеры включений кремния соответствуют размерам гетерофазных комплексов (г.ф.к.) атомов Si, существующих в расплаве при данной температуре. При высокоскоростной кристаллизации ветви дендритов алюминия при своем росте огибали уже существовавшие в расплаве комплексы, либо механически их оттесняли в междуветвия, либо на межколониальные границы.

Установленная температурная зависимость размеров г.ф.к. атомов Si (рис. 1) согласуется с данными работы А. А. Вертмана (<sup>9</sup>), но является, по-видимому, более точной, поскольку учитывает результаты статистического анализа.

Наряду с существованием г.ф.к. атомов Si несомненно обнаружено и атомарно-диспергированное состояние кремния. Об этом свидетельствует хорошо развитая дендритная структура алюминиевой фазы, характерная для кристаллизации твердого раствора в расплаве с небольшим количеством примеси с коэффициентом распределения  $k < 1$ , а также образование чрезвычайно тонкодифференцированной эвтектики с дифференцировкой  $\lambda \approx 0,05$  мкм.

Избыточные кристаллы кремния, образовавшиеся в медленноохлажденных пленках ( $V_{\text{охл}} = 10^{-1}$  град/сек), имеют субструктурные области, весьма похожие по строению на изолированные включения кремния (сравнить рис. 3а, б). В то же время они отличаются четкой огранкой габитусными плоскостями. По-видимому, эти особенности структуры кристаллов кремния можно связать с агрегацией начальных комплексов ато-

ка (Al+Si), объем которой увеличивается с повышением температуры перегрева (рис. 1), так что при кристаллизации с температуры 850°С образуются целые поля, занятые этой эвтектикой — рис. 3в. На межколониальных границах обнаружены многочисленные частицы кремния, более крупные, чем те, которые входят в состав эвтектики — рис. 3г.

Учет закономерностей дендритного роста и кооперативной кристаллизации эвтектик дает возможность расшифровать полученные снимки и составить представление об атомной структуре жидкости, характерной для каждой температуры перегрева.

Анализ тонкой структуры включений кремния свидетельствует о том, что вклад процесса нормального роста в изменение размеров включений в ходе кристаллизации пленки при скорости охлаждения больше  $10^5$  град/сек весьма мал. Поэтому можно полагать, что за-

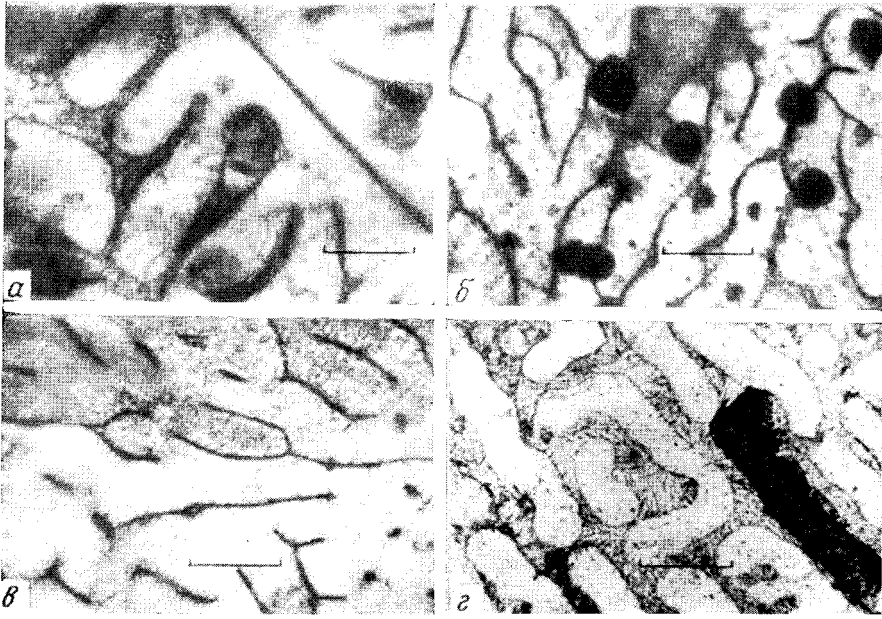


Рис. 1. Изменение структуры пленок Al-Si в зависимости от температуры перегрева расплава: а - 590° С; б - 610°; в - 700°; г - 850°.  $V_{\text{охл}}=10^5$  град/сек

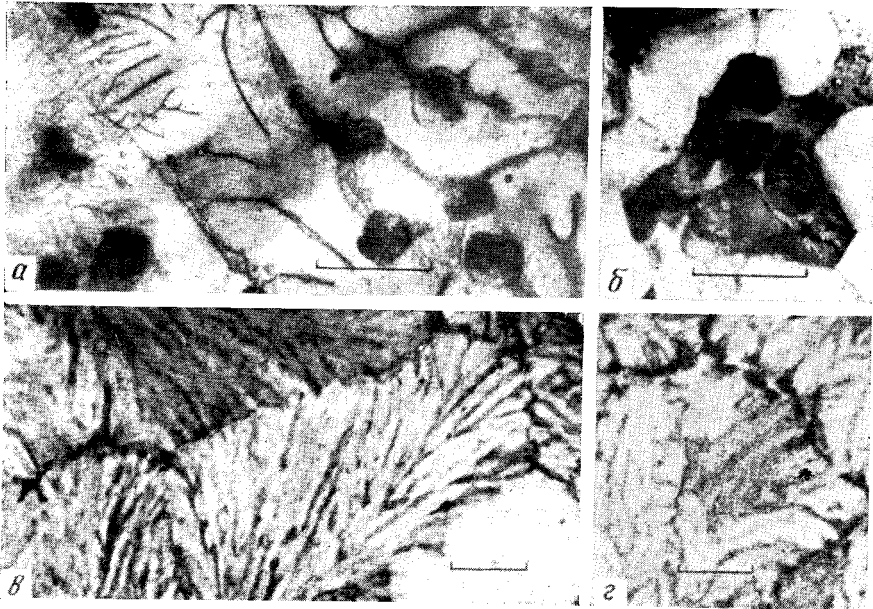


Рис. 3. Структура пленок при малом ( $T=590^\circ$ ; а -  $V_{\text{охл}} \geq 10^5$  град/сек; б -  $V_{\text{охл}}=10^{-1}$  град/сек) и большом ( $T=850^\circ$  С; в, г -  $V_{\text{охл}} \geq 10^5$  град/сек) перегревах

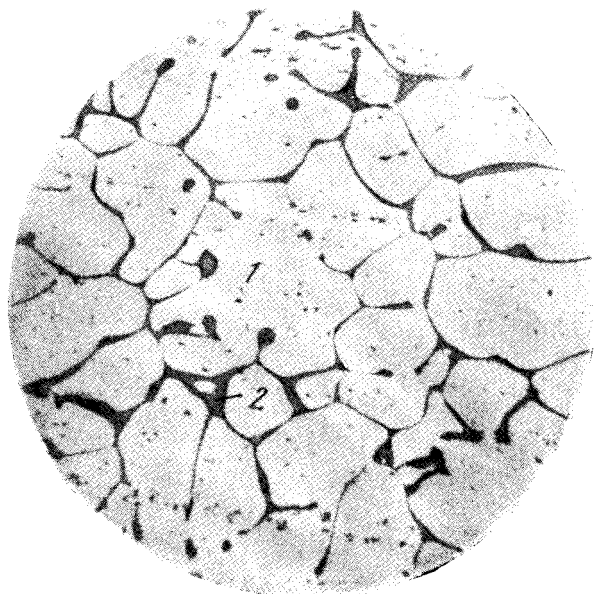


Рис. 1. Микроструктура плавленого материала на основе бадделитового концентрата, 110 $\times$ ; 1 — стабилизированная двуокись циркония, 2 — силикаты

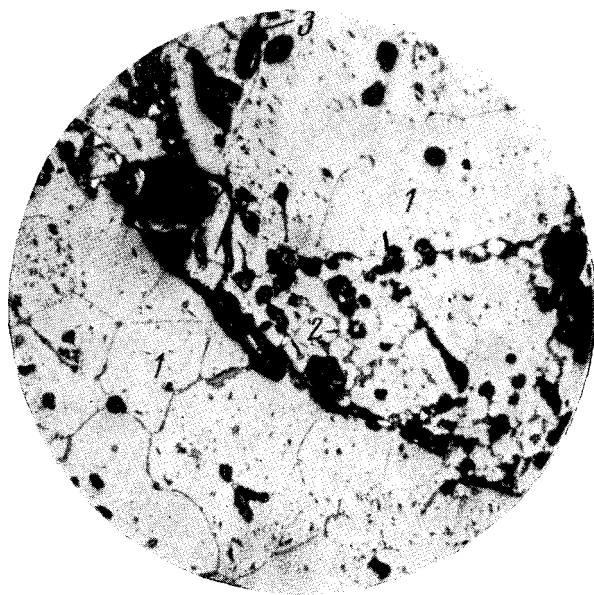


Рис. 3. Микроструктура изделий из шихты 2. 110 $\times$ . 1 — двуокись циркония стабилизированная, 2 — силикаты, 3 — поры

мов кремния. Последующий их рост и огранка происходит за счет атомов кремния, входящих в дисперсионную среду расплава.

Институт черной металлургии  
Министерства черной металлургии СССР  
Днепропетровск

Поступило  
20 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. Р. Вилсон, Структура жидких металлов и сплавов, М., 1972. <sup>2</sup> Г. М. Бартенов, ЖТФ, т. 17, в. 11, 1325 (1947). <sup>3</sup> М. Kawakati, Zs. anorg. u. allgem. Chem., В. 167, 345 (1927). <sup>4</sup> Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, ЖФХ, т. 25, в. 10, 1228 (1951); т. 26, в. 2, 165 (1952). <sup>5</sup> В. И. Данилов, Изв. АН СССР, сер. физич., т. 5, № 1, 20 (1941). <sup>6</sup> А. А. Вергман, А. М. Самарин, Свойства расплавов железа, «Наука», 1969. <sup>7</sup> В. М. Глазов, А. А. Вергман, Сб.: Строение и свойства жидких металлов, М., 1960. <sup>8</sup> А. А. Вергман, В. А. Измайлов, А. М. Самарин, ДАН, т. 190, № 2 (1970). <sup>9</sup> В. И. Мазур, В. С. Савельев, Ю. Н. Таран, Сб.: Матер. IX Всесоюзн. конфер. по электр. микроскопии, М., 1973.