

*Analysis of regularities, which have common character, for graphite and silicon is carried out.*

*А. М. ГАЛУШКО, С. П. КОРОЛЕВ, Научно-производственное предприятие ОДО «Эвтектика»*

УДК 669.131.7

## ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ СФЕРОИДИЗАЦИИ ГРАФИТА В ЧУГУНАХ И КРЕМНИЯ В СИЛУМИНАХ

*Статья посвящается 85-летию учителя, педагога, выдающегося ученого, профессора, доктора технических наук, основателя кафедры «Литейное производство черных и цветных металлов» Белорусского национального технического университета Дмитрия Николаевича Худокормова*

В начале–середине XX в. появились новые сплавы – модифицированный натрием эвтектический силумин и высокопрочный чугун. Учитывая их большое значение для литейного производства, изучение механизма феноменального явления продолжается до настоящего времени. Однако, несмотря на схожесть протекающих процессов, они, как правило, рассматриваются порознь.

В настоящей работе на основании накопленного опыта и собственных исследований проведен анализ закономерностей, имеющих общий характер, для графита и кремния. Понимание этой взаимосвязи должно способствовать более глубокому осмыслению процесса их формоизменения.

Кремний и углерод входят в четвертую группу периодической системы элементов и являются собственными полупроводниками. В некоторой степени к ним может быть отнесен и германий. Характерной особенностью полупроводников является ковалентный характер связи, присущий всем трем элементам [1]. Основные свойства исследуемых элементов приведены в табл. 1 [2].

Из таблицы видно, что при переходе от углерода к германию размеры атомов возрастают, поэтому следует ожидать, что способность к присоединению электронов, а следовательно, и неметаллические свойства будут при этом ослабевать.

Изучение кристалломорфологии графита и кремния позволило выявить.

1. Углерод в виде графита имеет слоистую решетку [3]. Все атомы углерода находятся здесь в состоянии  $sp^2$ -гибридизации: каждый из них образует три ковалентные  $\sigma$ -связи с соседними атомами. В образовании  $\sigma$ -связи участвуют три электрона каждого атома углерода. Четвертый электрон внешнего слоя занимает  $2p$ -орбиталь, не участвующую в гибридизации. Такие негибридные электронные облака атомов углерода ориентированы перпендикулярно плоскости слоя и, перекрываясь друг с другом, образуют делокализованные  $\pi$ -связи. Соседние слои атомов углерода в кристалле графита находятся на довольно большом расстоянии друг от друга и связаны между собой в основном силами Ван-дер-Ваальса.

Т а б л и ц а 1. Основные свойства элементов четвертой группы

Показатель	Углерод*	Кремний	Германий
Строение внешнего электронного слоя атома	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$
Энергия ионизации атома $\Theta \rightarrow \Theta^+$ , эВ	11,32	8,21	7,95
Относительная электроотрицательность	2,5	1,9	–
Радиус атома, Å	0,77	1,34	1,39
Стандартная энтальпия атомизации при 25°C, ккал/(г·атом)	170,9	108,0	90,6
Температура плавления, °C	3750**	1415	937
Температура кипения, °C	–	3250	2850
Плотность, г/см <sup>3</sup>	Алмаз 3,52 Графит 2,26	2.42***	5,32

\* В стандартном состоянии углерод находится в виде графита.

\*\* При давлении 120 атм.

\*\*\* Кристаллический кремний.

2. Кремний относится к гексаоктаэдрическому классу и преимущественная форма роста его представляет октаэдр, ограниченный совокупностью плоскостей  $\{111\}$  [1,3]. В данном направлении характерна ковалентная химическая связь между атомами. Эти плоскости имеют «шиферную» структуру, во многом напоминающую базисную плоскость графита в сером чугунах.

3. Слоистая структура кремния обусловлена его кристаллохимическими особенностями. Атомы кремния, находящиеся в центре и вершинах тетраэдрической элементарной ячейки, образуют жесткую систему *sp*-гибридных связей. При этом 75% всех связей локализовано внутри гофрированных атомных слоев, совпадающих с плоскостью  $\{111\}$ . Известно, что в технологии полупроводников при определенных условиях выращивания кремния наблюдается рост его кристаллов в длину [4].

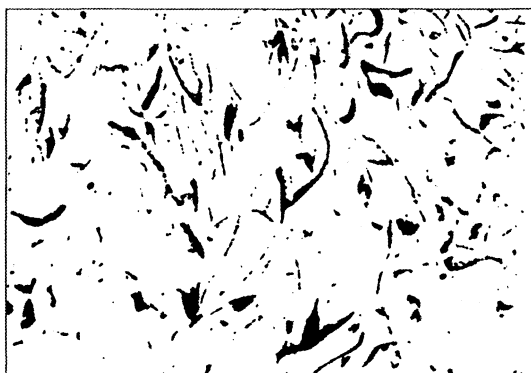
Таким образом, анализ кристалломорфологии графита и кремния в изолированном состоянии определяет общие закономерности их кристаллизации в сплавах.

Наиболее полно изучены процессы кристаллизации графита в чугунах и кремния в силуминах.

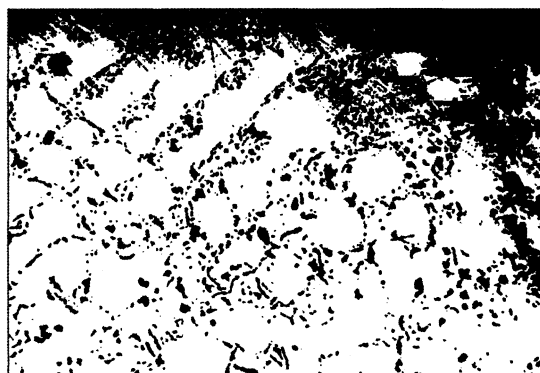
Бесспорным является факт кристаллических выделений этих элементов как структурных со-

ставляющих сплавов в пластинчатой форме. Общие закономерности наблюдаются при кристаллизации эвтектики Fe-Si-C и Al-Si. Характерной особенностью эвтектической кристаллизации является образование эвтектических колоний растущих из одного центра и имеющих кустоподобную или розеточную форму. По изменению направленности отдельных «кустов» можно определить границы зерен-колоний эвтектики. Отдельное зерно эвтектики формируется из одного центра. Ведущую роль при кристаллизации выполняет более тугоплавкий элемент (графит, кремний) [5, 6].

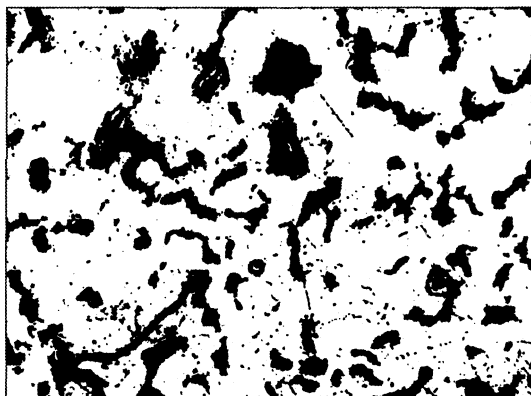
Общие закономерности сохраняются и при модифицировании чугуна магнием и силумина натрием. При увеличении добавки магния графит последовательно трансформируется с пластинчатого в междендритный, затем в вермикулярный и, наконец, происходит его сфероидизация (рис. 1). Аналогично происходит кристаллизация кремния в силуминах. Сфероидизация включений кремния происходит в заэвтектических силуминах, модифицированных натрием. Часто упоминается о явлении перемодифицирования эвтектического кремния в силуминах, связанного с потерей положительного действия присадки натрия, как и при производстве высокопрочного чугуна, модифицированного, например, магнием [7].



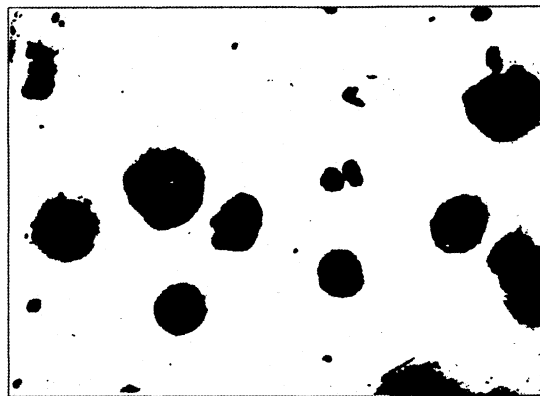
а



б



в



г

Рис. 1. Морфология графита в чугунах: а – пластинчатый; б – междендритный; в – вермикулярный; г – шаровидный.  $\times 100$

Следовательно, предполагаемый механизм сфероидизации одного из двух исследуемых элементов может быть отнесен и ко второму.

В работе предлагается рассматривать процесс формоизменения включений кремния в силуминах с учетом его кристаллического строения и межатомного взаимодействия с вводимыми модификаторами. Считалось, что введение в расплав примесей, атомы которых, растворяясь в растущем кристалле кремния, ослабляют ковалентную составляющую связь между его атомами и, тем самым, уменьшают ориентирующее действие кристалла на соприкасающуюся с ним жидкую фазу.

С целью изучения влияния примесей на размер и форму включений  $\beta_{Si}$ -фазы в заэвтектических силуминах использовали сплав алюминия с 20% Si, приготовленный из шихты высокой степени чистоты и модифицированный Na, Li, S, P. Микрорентгеноспектральный анализ образцов, выполненный на установке JXA-5A, показал наличие примесных атомов во включениях кремнистой  $\beta_{Si}$ -фазы (рис. 2).

Теоретическая часть работы включает модельные расчеты электронных энергетических спектров на основе самосогласованного поля Хартри-Фока-Слейтера в приближении сферических ячеек Вигнера-Зейтца с граничными условиями Блоха [8, 9]. В табл. 2 приведена характеристика энергетических спектров, а именно, заселенность  $N_n^*$  и энергия Ферми  $E_F$  атомов исследуемых материалов. Структура энергетических зон  $E_n(k)$  атомов кремния и примесей при радиусе ячейки Вигнера-Зейтца  $r_{Si} = 3,19a_0$  показана на рис. 3.

Из табл. 2 следует, что уровень Ферми у атомов P, S и Li, внедрившихся в кристаллическую решетку кремния, ниже, чем у атомов кремния. Следовательно, произойдет перераспределение электронной плотности в сторону повышения ее в ячейке примесных атомов. Это приведет к локальному ослаблению связи Si-Si вблизи примесного атома за счет уменьшения  $d$ -компоненты волновых функций кремния. Из рис. 3 видно, что валентные зоны примесных атомов располагаются энергетически глубже, чем валентная зона крем-

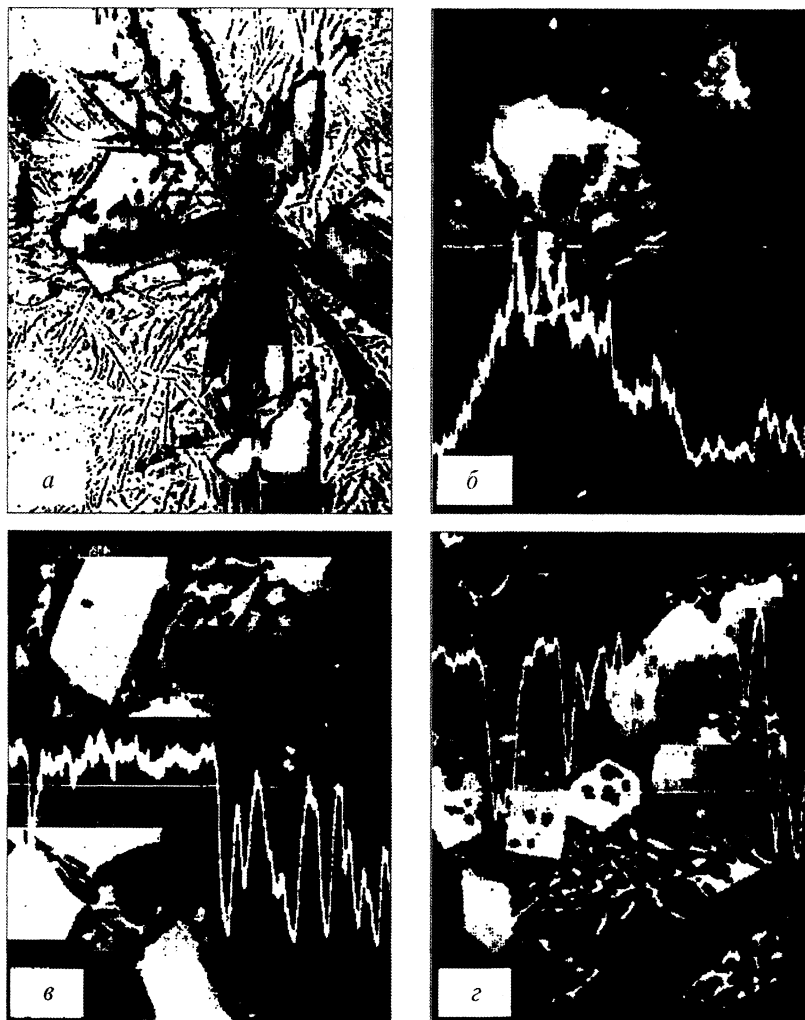


Рис. 2. Микроструктура исходного сплава Al-20%Si (а) и распределение примесных атомов по сечению  $\beta_{Si}$ -фазы; натрия (б); фосфора (в); серы (г).  $\times 200$

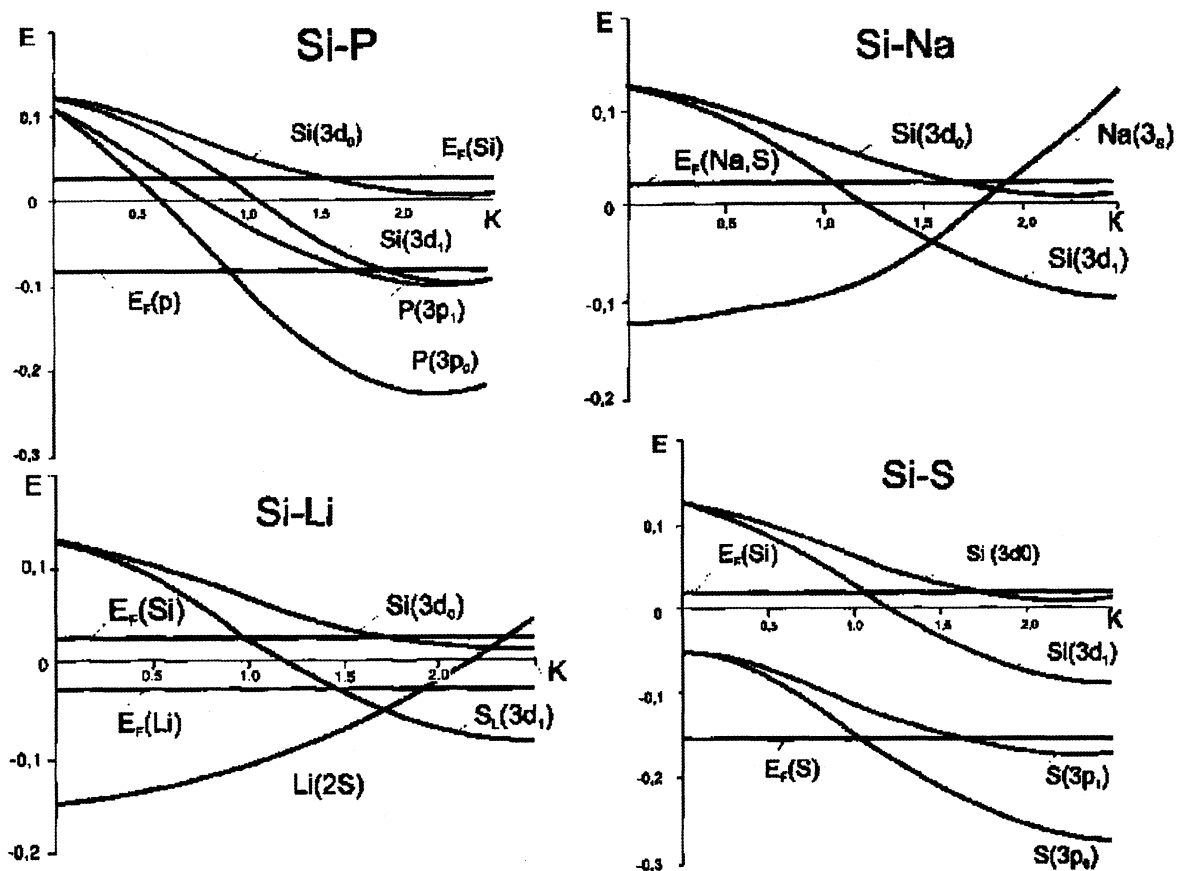


Рис. 3. Энергетические спектры Si, Na, P и S при радиусе ячейки Вигнера–Зейтца  $r_{Si} = 3,19a_0$

ния, причем глубже всех расположена зона  $3p$ -состояния серы. Чем больше энергетическое разделение между взаимодействующими атомами, тем меньше степень гибридизации их волновых функций и меньше ковалентная составляющая их химической связи. Из всех исследованных элементов наименьшая степень гибридизации будет у атомов кремния и серы, что приведет к большому вкладу ионной компоненты в химическую связь.

Т а б л и ц а 2. Характеристика энергетических спектров элементов

Элемент	$r$	$n^*$	$N(n^*)$	$E_F$
Si	3,19	$3s$	2	0,023
		$3d^0$	1,88	
		$3d^1$	0,12	
Na	3,19	$3s$	1	0,02
		$2p^0$	2	
		$2p^1$	4	
Li	3,19	$2s$	1	-0,03
P	3,19	$3s$	2	-0,08
		$3p^0$	1,89	
		$3p^1$	1,11	
S	3,19	$3s$	2	-0,16
		$3p^0$	1,92	
		$3p^1$	2,08	

При внедрении атомов Na в кристаллическую решетку кремния уровни Ферми примесного ато-

ма и атомов кремния приблизительно совпадают, т. е. вблизи уровня Ферми кроме  $3d$ -зоны кремния находится  $3s$ -зона натрия, в которой электроны находятся в антисвязывающем состоянии (нормальное давление электронов  $p = 0,00045 > 0$ ). Наличие делокализованных электронов  $s$ -симметрии свидетельствует о металлической составляющей связи в локальных объемах решетки кремния, содержащих натрий. На металлизацию межатомных связей Si–Si в силуминах, модифицированных натрием, указывают и авторы работ [10, 11].

В зависимости от природы примесей в решетке кремния могут возникать отличные от ковалентной виды связи, что оказывает влияние на физические и механические свойства кремния.

Известно [1], что металлическая связь является ненаправленной в отличие от ковалентной, которая характеризуется своей направленностью. Следствием этого является большая компактность кристаллических структур металлов по сравнению с ковалентными кристаллами. Наличие металлической связи в решетке кремния с примесями натрия обусловило большую компактность структуры включения по сравнению с чистым кремнием и другими рассматриваемыми добавками. Повышенная доля ионной компоненты связи в решетке кремния с примесями серы по

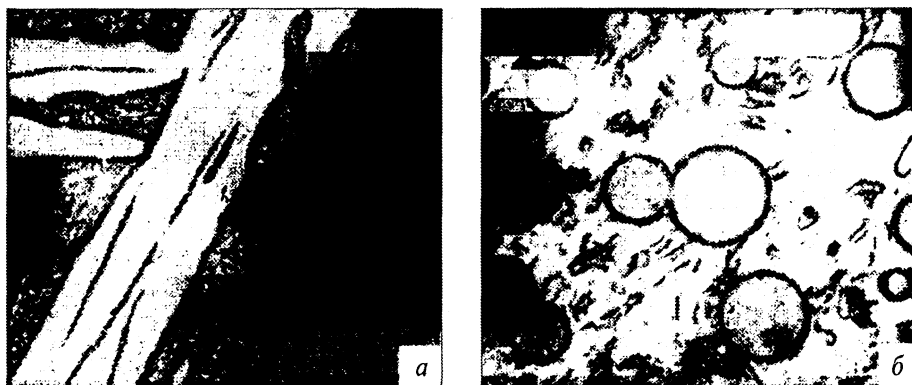


Рис. 4. Микроструктура сплава Sn–15%Ge: а – исходный; б – модифицированный 0,3% Na.  $\times 100$

сравнению с литием и фосфором будет способствовать большей компактности структуры при модифицировании заэвтектических силуминов серой при сохранении гранных форм роста.

Данный вывод подтверждается измерением параметра решетки и пикнометрической плотности кремния с приведенными выше примесями (табл. 3).

Таблица 3. Влияние модифицирования на кристаллическую структуру первичного кремния

Элемент	Добавка, %	Параметр решетки, нм	Пикнометрическая плотность, кг/м <sup>3</sup>
Si	–	5,043035	2330
Na	Исходный	5,4329	2252
Li	0,05	5,3289	2629
	0,10	5,4292	2340
	0,20	5,4292	2368
P	0,05	5,4296	2333
	0,10	5,4305	2244
	0,20	5,4310	2235
S	0,05	5,4301	2427
	0,10	5,4305	2347
	0,20	5,4306	2323

Как было показано выше, при внедрении примеси в решетку кремния происходит ослабление ковалентной связи в локальных объемах в результате появления металлической или ионной составляющих связи, которые слабее ковалентной.

Кроме того, наличие металлической составляющей связи в решетке кремния с примесями натрия уменьшает анизотропию силовых полей валентных электронов в образующемся зародыше и способствует более высокой симметрии кристаллизующейся фазы.

Предложенная физическая модель подтверждается расчетами энергетических спектров элементов-модификаторов для системы олово–германий, в которой подобно кремнию в силуминах выделяются кристаллы германия с преобладанием ковалентного типа связи [1]. Из рис. 4 видно, что в немодифицированном сплаве Sn–Ge, содержащем 15% германия, его первичные выделения имеют вид пластин. Добавка в сплав 0,2–0,3% Na обеспечивает полную сфероидизацию первичных включений германия, при этом атомы примеси натрия концентрируются во включениях растущей фазы [12]. Следует отметить, что подобный результат получен впервые в практике литейного производства.

Таким образом, на основании теоретических исследований и практических результатов установлена общая тенденция сферолитной кристаллизации графита в чугунах, кремния в силуминах и германия в сплавах Sn–Ge, при этом C, Si, Ge имеют ковалентный характер связи в изолированном состоянии.

### Литература

1. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1975.
3. Бокй Г. Б. Введение в кристаллохимию. М.: Металлургия, 1954.
4. Реньян В. Р. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1969.
5. Таран Ю. Н., Мазур В. И. Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1978.
6. Комаров О. С. Термокинетические основы кристаллизации чугуна. Мн.: Наука и техника, 1982.
7. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1964.
8. Воропинов А. И., Гандельман Г. М., Подвальный В. Г. Электронные энергетические спектры и уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах // УФН. 1970. Т. 100. № 2. С. 193–224.
9. Slater J. C. A simplification of a Hartree-Fock method // Phys. Rev. 1951. Vol. 81. N 3, P. 385–390.
10. Hiraki J. Metallic state of Si in rapidly quenched Si-noble metal alloys. – Material science and Engrs. 1976. Vol. 23.
11. Bell J. A. E., Winigard W. C. Interconnection of silicon in modified Al–Si eutectic // Nature. 1965. Vol. 208. P. 177–178.
12. Худокормов Д. Н., Галушко А. М. Возможный механизм сферолитной кристаллизации графита // Изв. вузов. Черная металлургия. 1988. № 11. С. 119–124.