

Al-24%Si 合金中五星柱状初生 Si 的生长机制

胡慧芳, 李华基

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030)

摘要: 研究 Al-24%Si 合金铸态组织中五星柱状初生 Si 的立体形貌及生长机制。结果表明: 混合酸腐蚀后, 五星柱状初生 Si 内部出现平行于表层晶面、层层堆叠的生长迹线, 与螺旋式生长线存在明显差别, 表明 Si 晶生长所依靠的台阶源并不是螺旋位错形成的; 层错堆垛在五角多面体 Si 晶核生长面{111}上产生高度分别为 $\delta(111)/3$ 和 $2\delta(111)/3$ 的亚台阶, 两类亚台阶交替产生的过程为 Si 晶的生长提供永不消失的台阶源; 萃取得到的五星柱状初生 Si 的完整形貌显示其生长终端界面形态与五角多面体晶核一致, 呈五角多面凹坑状; 八面体团簇五重凝并形成的五角多面体晶核, 以层错在各{111}生长面产生的两类亚台阶为生长台阶源, 层层堆砌长大形成五星柱状初生 Si。

关键词: 五星柱状初生 Si; 层状生长迹线; 亚台阶生长理论

中图分类号: TG146.2; TG 111.4

文献标志码: A

Growth mechanism of five-pyramid prismatic-shaped primary Si in hypereutectic Al-24%Si alloy

HU Hui-fang, LI Hua-ji

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 40030, China)

Abstract: The stereo-morphology and growth mechanism of five-pyramid prismatic-shaped primary Si in hypereutectic Al-24%Si alloy were investigated. The results show that the growth traces of the five-pyramid prismatic-shaped primary Si exists layer by layer, paralleling with the surface crystal plane. It is quite different from the growth trace of the screw dislocation growth. The growth step sources required for Si phase are supplied by $\delta(111)/3$ and $2\delta(111)/3$ sub-steps, which creates on {111} growth surface of silicon crystal by stacking faults. Two kinds of sub-steps created by turns can supply the lasting growth step sources for Si phase. The growth ending interface morphology of primary Si is five-pyramid polyhedron pit-shaped, which likes the nucleus coagulated by octahedrons. Therefore, the sub-step theory can explain the growth mechanism of the five-pyramid prismatic-shaped primary Si.

Key words: five-pyramid prismatic-shaped primary Si; layer growth trace; sub-step growth theory

在铸态下过共晶铝硅合金中存在多种形貌的初生硅, 如八面体、板状、五瓣星状及其他复杂形貌^[1-6]。在平衡凝固条件下, 具有面心立方金刚石型结构的 Si 晶由{111}面包围生长成为八面体形貌。在一般非平衡凝固条件下, 由于纯度和冷却速度等原因, 在 Si 晶内部总会形成一定数量的生长孪晶, Si 晶体依靠这些孪晶形成的凹角生长成板片状, 是孪晶凹角生长机制^[1]。KOBAYASHI 等^[3]和桂满昌等^[4]分别从结构和热力学

角度研究了五瓣星状初生硅及其五重孪晶凝并形核过程, 认为它是由预存在熔体中的 5 个四面体初生硅结合成一个十面体后发展形成的。本文作者在研究一般凝固条件下铸态 Al-24%(质量分数)Si 合金时发现, 组织中不仅存在上述多种形貌的初生硅, 还有一些初生硅具有特殊的五星柱状结构。王渠东等^[6]采用离心倾液法研究过共晶 Al-Si 合金时发现初晶硅存在位错台阶生长, 认为这种台阶生长机制能形成柱状结构的初

生硅。但目前为止,有关过共晶 Al-Si 合金中五星柱状初生硅的形成过程尚不清楚。本文作者针对这一问题,采用多种腐蚀、萃取手段和现代分析方法,探讨 Al-24%Si 合金中五星柱状初生 Si 的生长机制。

1 实验

在 SG2-5-12 型电阻坩埚炉中,首先采用 99.7% 铝、1# 结晶硅配制 Al-28%Si 二元合金,再加入电解铜、99.9% 镁、电解锰和 99.9% 锌等对其进行多元合金化处理,最终成分如下: 23%~25% (质量分数,下同)Si、1.0%~2.0%Cu、0.5%~1.0%Mg、0.2%~0.4%Mn、0.1%~0.3%Zn, 余量为 Al。720 °C 六氯乙烷除气精炼,静置后扒渣,800 °C 时浇入 $d12\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的圆柱状试棒模(金属型,预热温度 250 °C)中。金属试样从圆柱状试棒中部取得,按普通金相方法制成金相试样,根据不同要求采用表 1 中所示的方法进行腐蚀处理。在配有 OXFORD 能谱仪的 TESCAN 钨灯丝扫描电镜上对初生 Si 进行形貌观察及能谱分析。

表 1 腐蚀方法及试剂

Table 1 Etching methods and reagents

Use	Reagent	Time
Morphologies of primary Si	20%NaOH, 80 °C	90~120 s
Growth trace of primary Si	10 mLHF+10 mLHNO ₃ +40 mLCH ₃ COOH	60~120 s
Extract	35%HCl+30%H ₂ O ₂	30~60 min
Energy spectrum analysis	1%HF	30~45 s

2 结果与分析

2.1 五星柱状初生 Si 的形貌

图 1 所示为试样经 20%NaOH 深腐蚀后得到的两种五星柱状初生 Si 的断面形貌。从图 1 可知,初生 Si 被试样磨面纵向切开,横断面为五角星形状,具有规则的棱角,其空间形态是棱柱体;棱柱外表面是较平整光滑的平面,棱柱的五个棱角围绕中心均匀地分布,且相邻两个棱角面之间形成大约 141° 左右的夹角;20%NaOH 深腐蚀后部分初生 Si 断面存在孔洞(见图 1(b)),观察发现这些孔洞大都靠近五星柱状初生 Si 四角处,且孔洞处初生 Si 的内表面比较圆整光滑。

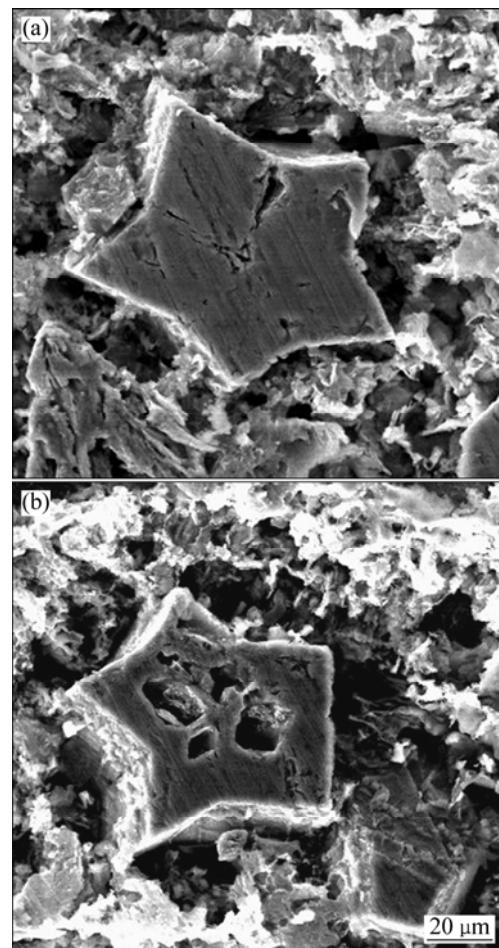


图 1 NaOH 深腐蚀后五星柱状初生 Si 的断面形貌

Fig.1 Cross-section morphologies of five-pyramidal prismatic-shaped primary Si etched by NaOH: (a) Without hole; (b) With hole

2.2 五星柱状初生 Si 的形核与长大

关于过共晶 Al-Si 合金中初生硅的形核,目前,国内外许多研究者都认为^[7~14],在一般液态温度条件下,过共晶 Al-Si 合金熔体是微观不均匀的,熔体中存在 Si 原子的富集区(即 Si 原子集团),这些预存在的 Si 原子集团对初生硅的形核起作用。随过共晶铝硅合金熔体的冷却,熔体中的 Si 原子集团形成的原子团簇最有可能转变为初生硅晶胚。Si 晶是典型的金刚石立方型,属于小平面相,不同晶面的表面能不同,因此,Si 的晶胚应是由能量最低的 {111} 晶面组成,形成四面体和八面体两种简单形态。在过共晶 Al-24%Si 合金中发现了如图 2 所示的八面体初生 Si 的存在,说明在 Al-24%Si 合金熔体中预存着八面体 Si 原子团簇。研究者们^[4, 15~18]从热力学上探讨八面体 Si 晶胚五重孪晶凝并成核的过程,分析得出在过共晶 Al-Si 熔体中,八面体以五重孪晶关系凝并成五星多面体是一个自发

过程, 小于晶核尺寸的晶胚凝并后可能直接成为稳定的晶核。因此, 在过共晶 Al-24%Si 合金熔体中存在八面体原子团簇凝并形成的稳定五角多面体晶核, 模型如图 3 所示^[4], 该晶核具有完全生长成五星柱状初生硅的内在条件, 相邻两个八面体(111)晶面形成了 141° 的孪晶凹槽, 同时轴向前后各存在一个由(111)晶面构成的五面凹坑。

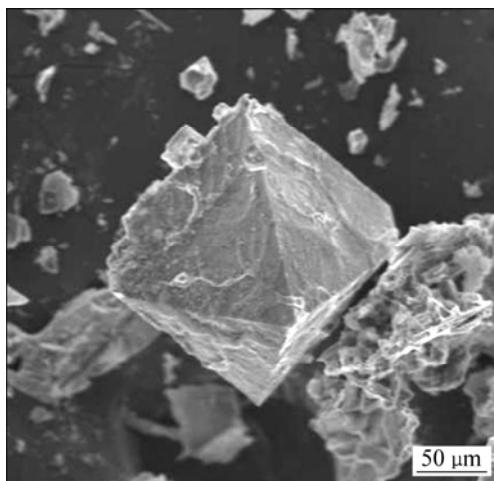


图 2 Al-24%Si 合金中萃取得到的八面体初生硅

Fig.2 Octahedral primary silicon extracted from Al-24%Si alloy

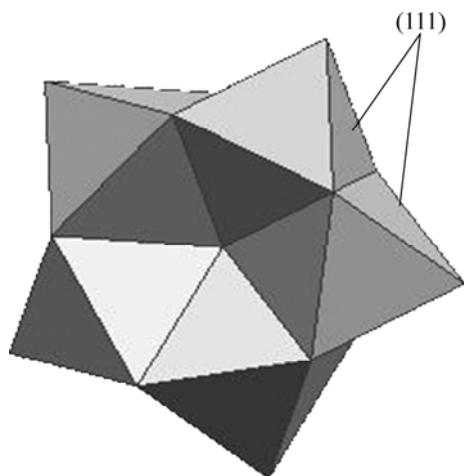


图 3 八面体团簇凝并形成的五角多面体晶核示意图

Fig.3 Schematic diagram of five-pyramid polyhedron coagulated by octahedrons

为了研究初生硅生长过程中界面形态及其演变过程, 对五星柱状初生 Si 的断面进行特殊腐蚀, 得到如图 4 所示的初生硅层状生长迹线, 这是 Si 晶在生长时留下的当时晶形轮廓的痕迹, 是在生长过程中由于 Si

晶体周围局部温度和溶质浓度波动而产生的。图 4 中初生硅内部各组对应边都是相互平行的, 也平行于表层晶面, 这就证实了 Si 晶体在生长时各晶面是平行地向外推移的, 其中各组平行线之间的距离, 代表各组相应晶面在特定时间间隔由内向外生长的距离。从图 4(b)可以看出, 整个五星柱状 Si 晶基本上由一个生长中心所控制, 层状生长纹理很清楚地说明其生长是从该中心出发的。观察发现, 五星柱状初生 Si 生长迹线是层层堆砌形式, 而非螺旋形式, 由此可以推断, 五星柱状 Si 晶生长的液/固光滑界面生长所依靠的台阶源非螺旋位错形成的台阶。

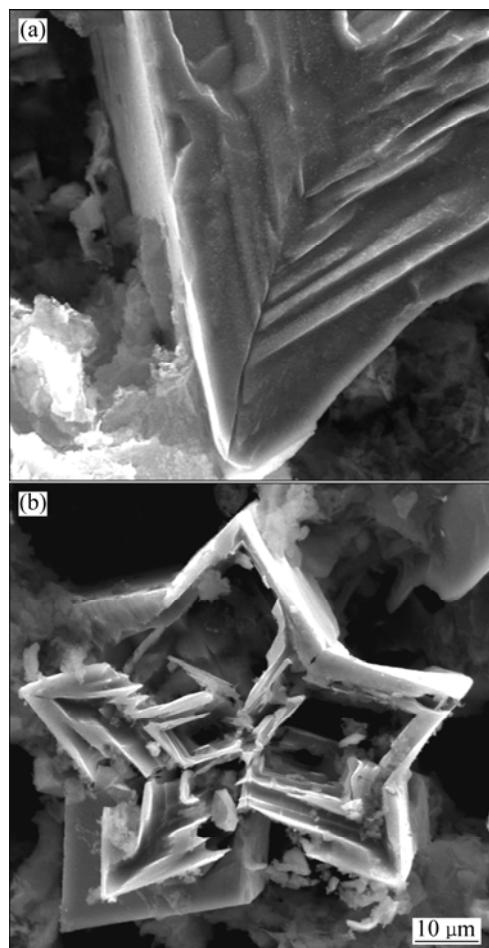


图 4 混合酸腐蚀时间不同时得到的初生 Si 层状生长迹线

Fig.4 Growth trace of five-pyramid prismatic-shaped primary Si with different etching times: (a) 60 s; (b) 120 s

在 Si 晶形核长大过程中, 由于热流的扰动, Si 晶粒彼此之间的碰撞几率非常高, 若两晶粒之间发生非弹性碰撞, Si 晶会发生跳跃式长大现象。以跳跃方式长大的晶粒通常在两晶粒的结合面处伴有晶体缺陷, 即层错堆垛产生。闵乃本等^[19-21]和王继杨^[22]在实际考察面心立方晶体的层错结构后, 提出 FCC 晶体中

的层错矢量为 $\langle 112 \rangle/6$ 和 $\langle 111 \rangle/3$ 的堆垛层错在生长面 $\{111\}$ 上的露头处产生了亚台阶, 从而在晶体生长表面 $\{111\}$ 上形成了永不消失的台阶源。Si 晶体是金刚石型, 晶胞是在面心立方晶格内多出 4 个原子, 可以看作是由两个 FCC 晶格套在一起构成的, 因此, 它的 $\{111\}$ 密排面是双重的, 其正常的堆垛次序见图 5(a) 所示为 $AA'、BB'、CC'、AA'$, \dots 。类似面心立方, 金刚石结构 Si 晶的层错面 $(1\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}11)$ 和 $(11\bar{1})$ 的层错与生长面 (111) 的交角为 70.53° ^[19], 因此, 在生长面 (111) 上就产生了图 5(b) 所示高度分别为 $1/3$ 和 $2/3$ 晶面间距 $\delta(111)$ 的两种类型亚台阶。

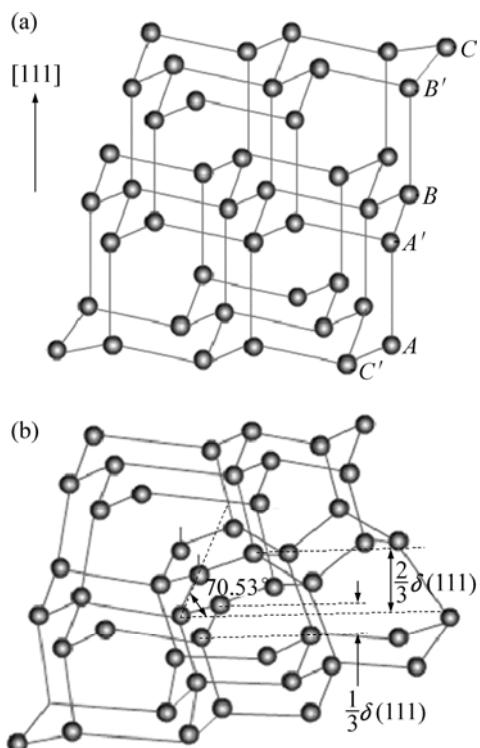


图 5 金刚石结构 Si 晶体原子堆垛顺序

Fig.5 Stacking order of crystal silicon with diamond structure:
(a) Regular arrangement of atoms; (b) Stacking fault arrangement of atoms

五角多面体 Si 晶核是由熔体中的八面体五重孪晶凝并形成, 各个裸露面都是 $\{111\}$ 生长面。根据闵氏亚台阶理论, 生长面 $\{111\}$ 上由于层错堆垛形成的亚台阶是优势长大位置。如果一列 Si 原子 1 沿图 6(a) 所示的第一类高度为 $\delta(111)/3$ 的亚台阶吸附, 则在左侧形成高度为 $2\delta(111)/3$ 的另一类亚台阶, 在右侧形成全台阶(见图 6(b)), 此时吸附于第一类亚台阶的原子具有 4 个近邻位, 即在该原子周围形成了 3 个全台阶和 1 个亚台阶, 在一定生长条件下, 全台阶绕着亚台阶的端点旋转生长; 当原子 2 吸附于另一类亚台阶时, 第一

类亚台阶重新出现, 同时继续产生全台阶(见图 6(c)), 吸附于另一类亚台阶上的原子仍然具有 4 个近邻位, 产生的全台阶仍然绕着亚台阶生长, 因此, 两种类型亚台阶虽然具有不同的高度, 但吸附于其上的原子具有相同的近邻数, 说明两类亚台阶的生长动力学性质是相同的。生长台阶交替产生的过程不断重复, 于是层错露头处在 Si 晶体生长表面形成永不消失的台阶源(见图 6(d))^[20-21]。在 Si 晶体长大的过程中, 每一个生长面上的生长台阶都是交替地产生于层错两侧, 当分别产生于层错两侧的一对全台阶绕亚台阶端点旋转长大、相遇时, 就形成了一个新的平台层, 当这一过程不断重复时, 晶体就不断地以层状堆叠方式长大。这种层状堆叠长大机制使得五角多面体 Si 晶核轴向上能以台阶移动方式长大, 形成柱状晶; 径向上沿着 10 个孪晶面层层长大, 保持各晶面间的夹角, 呈现出五角星外形。同时在 Si 晶体断面形成闭合的台阶圈即图 4 所示的层状生长迹线, 并不具有螺旋位错机制产生的螺旋生长圈线特征。

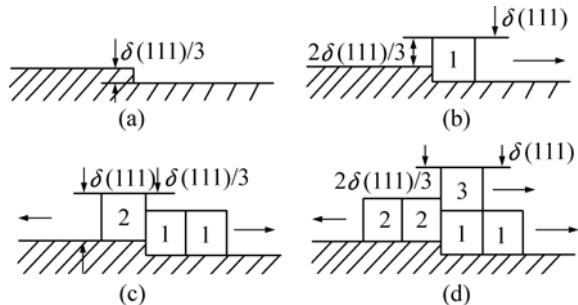


图 6 Si 晶 (111) 生长面上亚台阶的交替产生过程

Fig.6 Sub-steps produced by stacking fault on growth face (111) of crystal silicon: (a) $\delta(111)/3$ sub-step; (b) $2\delta(111)/3$ and $\delta(111)$ steps; (c) $\delta(111)$ and $\delta(111)/3$ steps; (d) $2\delta(111)/3$ and $\delta(111)$ steps

图 7 所示为通过萃取手段得到的五星柱状初生硅的完整形貌。由图 7 可见, 在五星柱状初生硅长大完全后晶体最终界面形态不是中心凸起的多面体晶面, 而是与晶核基本一致呈五角多面体凹坑形态, 也说明晶体是以亚台阶层状堆叠长大而成。当然在实际熔体凝固过程中随着 Si 晶体的长大, 各生长前沿液相中 Si 原子的浓度分布并不均匀, 且受其他条件如温度和浓度的干扰, 这种生长规律性将会受到破坏, 最终形成如图 1(b) 所示的初生硅各角不均匀长大或图 7(b) 所示初生硅部分异常长大等多种形貌。

2.3 初生 Si 内部孔洞的形成

对金相试样中五星柱状初生 Si 内部包裹体进行

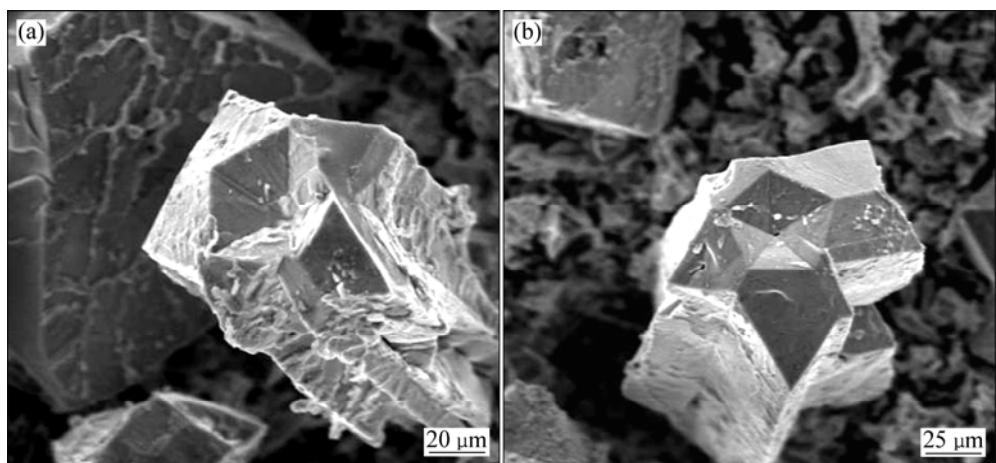


图 7 Al-24%Si 合金中萃取得到的五星柱状初生 Si 完整立体形貌

Fig.7 Stereo-morphologies of five-pyramidal prismatic-shaped primary Si extracted from Al-24%Si alloy: (a) Normal growth; (b) Abnormal growth

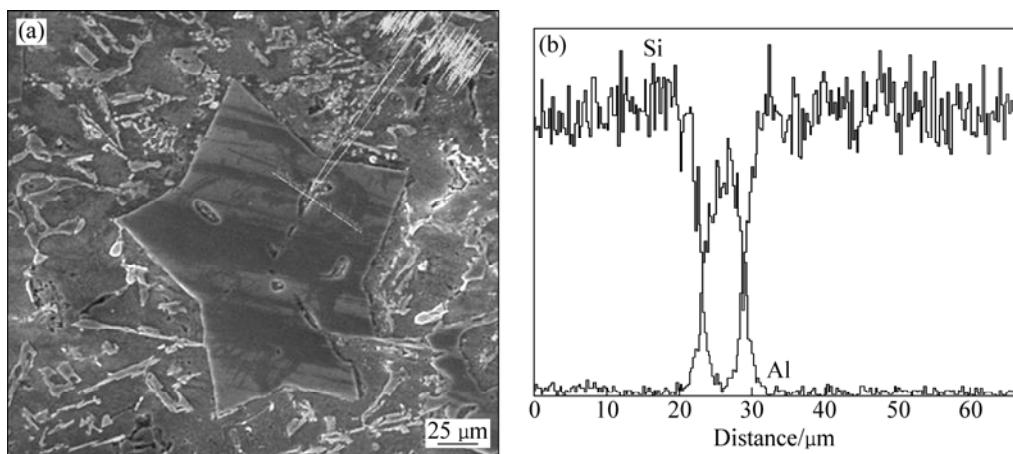


图 8 Al-24%Si 合金初生硅的 SEM 像及元素线扫描能谱分析

Fig.8 SEM image of primary Si (a) and line scanning analysis of elements Si and Al (b) in Al-24%Si alloy

线扫描能谱分析(见图 8)后发现, 包裹体内部 Al 元素含量很高, 可见初生 Si 内部包裹体合金组织是铝硅共晶组织。试样经 20%NaOH 深腐蚀掉共晶相后, 就在初生 Si 内部留下孔洞(见图 1(b))。在 Si 晶体长大过程中, Si 相生长前沿液相中的 Al 原子不断富集在初生 Si 的生长表面。其中富集在初生 Si 棱边尖角处的 Al 原子很容易扩散到远处的熔体中, 而富集在初生 Si 141°凹角处的 Al 原子很难扩散到远处的熔体中, 于是就不断地堆积在此, 当 Al 原子富集到一定程度时, 该处初生 Si 的生长停止, 在随后的凝固过程中, 该处的合金将凝固形成共晶组织, 于是在整个固液界面前沿又恢复了原始成分, 初生 Si 继续生长将共晶组织包裹其中^[6, 23]。因此, 孔洞是五星柱状初生 Si 在生长过程中留下来的。

3 结论

1) 采用混合酸对五星柱状初生 Si 相进行特殊腐蚀, 得到平行于表层晶面、层层堆砌形式的生长迹线, 说明初生 Si 是以晶核出发平行向外推移长大的。层状生长迹线有别于螺旋式生长线, 因此, 五星柱状初生 Si 生长所依靠的台阶源并不是螺旋位错形成的台阶。

2) Si 晶体生长过程中形成的层错在生长面{111}上产生了高度分别为 $\delta(111)/3$ 和 $2\delta(111)/3$ 的亚台阶。两类生长台阶不断交替产生的过程, 各{111}生长面就不断地层层堆叠长大, 使得初生 Si 生长成为棱柱状且保持了五星形外貌。五星柱状初生 Si 是以亚台阶层叠生长机制长大形成的。

REFERENCES

- [1] KOBAYASHI K, HOGAN L M. The crystal growth of silicon in Al-Si alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1985, 20: 1961-1975.
- [2] DONG Liang, BAYRAKTAR Y, MOIR S A, BARHUDAROV M, JONES H. Primary silicon segregation during isothermal holding of hypereutectic Al-18.3wt%Si alloy in the freezing range[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 31(4): 363-367.
- [3] KOBAYASHI K, HOGAN L M. Fivefold twinned silicon crystal in an Al-16%Si melt[J]. *Philosophical Magazine A*, 1979, 40: 399-407.
- [4] 桂满昌, 贾均, 李庆春. 五瓣星状初晶硅形核机制[J]. *金属学报*, 1996, 32(11): 1177-1183.
- GUI Man-chang, JIA Jun, LI Qing-chun. Nucleating mechanism of five petal star-shaped primary silicon[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1996, 32(11): 1177-1183.
- [5] 许长林. 变质对过共晶铝硅合金中初生硅的影响及其作用机制[D]. 吉林: 吉林大学, 2007.
- XU Chang-lin. Effect of modification on primary silicon in hypereutectic Al-Si alloys and modified mechanism[D]. Jilin: Jilin University, 2007.
- [6] 王渠东, 丁文江, 翟春泉, 徐小平, 金俊泽. Al-Si合金中初晶Si的台阶生长[J]. *上海交通大学学报*, 1999, 33(2): 142-145.
- WANG Qu-dong, DING Wen-jiang, ZHAI Chun-quan, XU Xiao-ping, JIN Jun-ze. Step growth of primary silicon in Al-Si alloy[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 1999, 33(2): 142-145.
- [7] HELLA WELL A. Growth and structure of eutectics with silicon and germanium[J]. *Progress in Materials Science*, 1970, 15: 3.
- [8] WANG W M, BIAN X F, QIN J Y, SYLIUSARENKO S I. Atomic-structure changes in Al-16pct Si alloy above the liquidus[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31: 2163-2168.
- [9] BIAN X F, WANG W M. Thermal-rate treatment and structure transformation of Al-13wt.%Si alloy melt[J]. *Materials Letters*, 2000, 44: 54-58.
- [10] SINGH M J, KUMAR R. Structure of liquid aluminum-silicon alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1973, 8: 317-323.
- [11] ROBLES H, EZ F C, SOKOLOWSKI J H. Thermal analysis and microscopical characterization of Al-Si hypereutectic alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 419: 180-190.
- [12] ROBLES H, EZ F C, SOKOLOWSKI J H. Identification of silicon agglomerates in quenched Al-Si hypereutectic alloys from liquid state[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7: 1037-1043.
- [13] XU C L, JIANG Q C. Morphologies of primary silicon in hypereutectic Al-Si alloys with melt overheating temperature and cooling rate[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 437(2): 451-455.
- [14] DONG Liang, BAYRAKTAR Y, JONES H. Formation and segregation of primary silicon in Bridgman solidified Al-18.3wt% Si alloy[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(2): 579-585.
- [15] MAKHLOUF M M, GUTHY H V. The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography[J]. *Journal of Light Metals*, 2001, 1: 199-218.
- [16] LUS Z, HELLA WELL A. Growth mechanisms of silicon in Al-Si alloys[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 73: 316-328.
- [17] SHAMSUZZOHA M, HOGAN L M. The crystal morphology of fibrous silicon in strontium-modified Al-Si eutectic[J]. *Philosophical Magazine A*, 1986, 54: 459-477.
- [18] CAHN J W, HILLIG W B, SEARS G W. The molecular of solidification[J]. *Acta Metall*, 1964, 12: 1421-1439.
- [19] 闵乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
- MIN Nai-ben. Physical basis of crystal growth[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1982.
- [20] 闵乃本, 砂川一郎, 濑本胜男. 晶体生长层错机制及其生长动力学[J]. *物理学报*, 1988, 37(5): 789-795.
- MIN Nai-ben, SUNAGAWAKI I, SUKAMOTO T. The stacking fault growth mechanism and its kinetics[J]. *Acta Physica Sinica*, 1988, 37(5): 789-795.
- [21] 闵乃本. 实际晶体的生长机制[J]. *人工晶体学报*, 1992, 21(3): 217-229.
- MIN Nai-ben. Growth mechanisms in real crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystal*, 1992, 21(3): 217-229.
- [22] 王继杨. 晶体生长的缺陷机制[J]. *物理*, 2001, 30(6): 332-339.
- WANG Ji-yang. Defect mechanism of crystal growth[J]. *Physics*, 2001, 30(6): 332-339.
- [23] 王渠东, 于文江, 金俊泽. 离心倾液法与初晶Si的生长[J]. *人工晶体学报*, 1998, 27(1): 94-99.
- WANG Qu-dong, YU Wen-jiang, JIN Jun-ze. Decantation during centrifugal casting and the growth of primary silicon[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1998, 27(1): 94-99.

(编辑 龙怀中)