

Az alumínium-szilícium eutektikum módosítási mechanizmusa

A tipikus alumínium-szilícium ötvözeteknek két fontos mikroszerkezeti eleme van: a primer alumínium és az eutektikum. Amíg a primer alumínium keletkezése és növekedése, azaz a dendrites kristályosodás sokoldalúan és részletesen elemzett folyamat, addig az alumínium-szilícium eutektikum kialakulása máig nem tisztázott. A stronciumnak a mikroszerkezetre gyakorolt hatását több modell is bemutatja. A cikk a legfontosabb megállapításokat foglalja össze.

Bevezetés

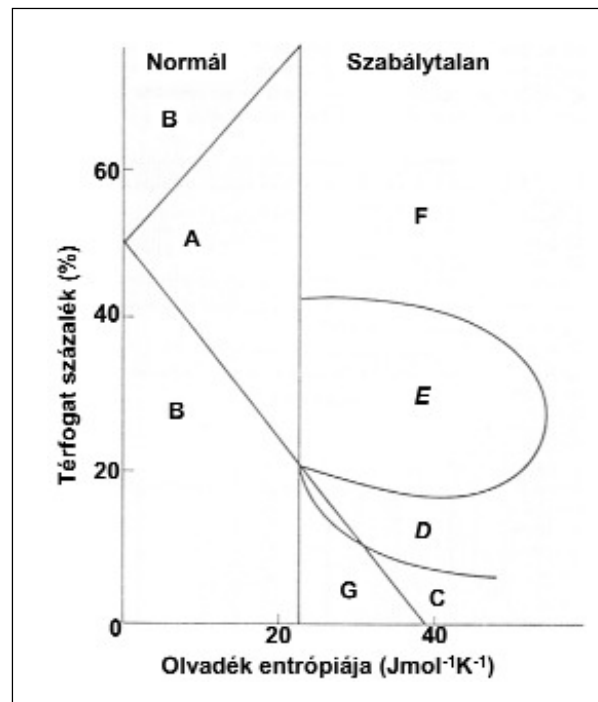
A hazai alumíniumöntvényekben a leggyakrabban használt ötvözetek az alábbiak: AISi10Mg, AISi9Cu3, AISi7Mg, AISi12 stb. Ezekre az alapanyagokra jellemző, hogy jó öntéstechnikai tulajdonságokkal – a réztartalmú ötvözet kivételével, ami csak részlegesen –, jó korrózióálló képességgel rendelkeznek, valamint bonyolult és vékonyfalú öntvények kialakítására kiválóan alkalmazhatóak.

Az ötvözetek módosítására azért van szükség, hogy elkerülhető legyen a nagy méretű sík lapok, tűk formájában kristályosodó szilícium, ami a mechanikai tulajdonságokra rendkívül előnytelen. Az üzemek döntő többsége ezért előmódosított, általában meghatározott mennyiségű módosító anyaggal rendelkező alapanyagot vásárol. Módosító anyagra példa az antimon, a nátrium, de a legelterjedtebb a stroncium. Ennek megfelelően az előmódosított ötvözetek általában 100-200 ppm közötti stronciumtartalmúak. Az öntvényekben bevett gyakorlat, hogy – attól függetlenül, hogy az alapanyag előmódosított – AISr10 segédötvözet-pálcák formájában további stronciumot adagolnak az olvadákhöz.

A tudományos életben a mai napig nincs egységes álláspont a módosító anyagok hatásmechanizmusával kapcsolatban. Az alumínium-szilícium eutektikum kristályosodását és növekedését, valamint azt, hogy az elmúlt közel száz évben pontosan milyen elméletek és elképzelések születtek a szilícium módosítási mechanizmusáról, cikkünkben bemutatjuk.

Az alumínium-szilícium eutektikum kristályosodása és növekedése

A módosítás folyamatának megisméréséhez mindenféleképpen szükséges áttekinteni az eutektikum kristályosodását és növekedését. Az eutektikum kristályosodása csíráképződéssel és növekedéssel megy végbe. A csíráképződés az eutektikus hőmérséklet alatt kezdődik el úgy, hogy az eutektikus fázisok egyike heterogén csíráként alakul ki az olvadékban, majd heterogén csíráképződéses folyamat során az első fázis

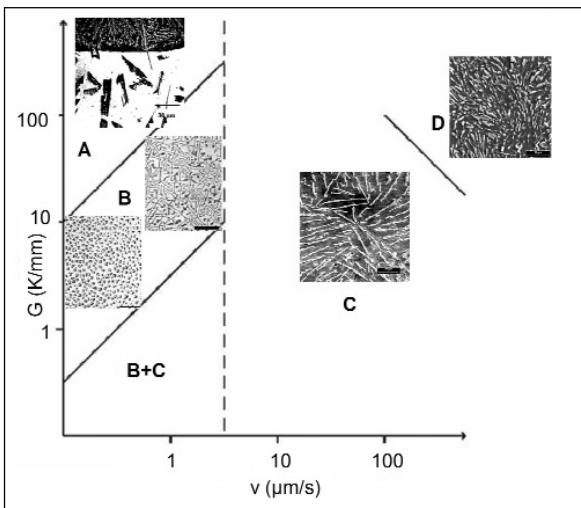


■ 1. ábra. Az eutektikus mikroszerkezetek osztályozása a térfogat% és az entrópia függvényében 5 $\mu\text{m/s}$ -os növekedési sebességnél. A: reguláris lamellás, B: reguláris rúd, C: irreguláris törött lamellás, D: irreguláris pehely, E: komplex irreguláris, F: kvázi-irreguláris, G: irreguláris szálak [2]

son megjelenik a második fázis. Az eutektikum kristályosodásának vizsgálatára a legalkalmasabb az irányított kristályosítási technika. Ilyen módszerrel készült vizsgálatok eredményeit szemlélteti az 1. ábra, ami az eutektikus mikroszerkezetek osztályozását mutatja be [1, 2]. A 23 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olvadék entrópia olyan határérték, mely különválasztja az atomosan sík felület kialakítására („facettálásra”) hajlamos fázisokat tartalmazó rendszereket, azaz a reguláris és irreguláris szerkezetű eutektikumokat. Reguláris eutektikumról akkor beszélünk, mikor egyik fázis sem sík atomosan, míg irreguláris eutektikumról akkor, ha a második fázis hajlamos az atomosan sík felület kialakítására. Az atomosan sík felülettel történő növekedés azt jelenti, hogy mindig alacsony Miller-indexű kristálylap alakul ki ép, betöltött formában, s határolja a kristályt. Ez mindig lassú kristálynö-

Dr. Gergely Gréta 2005-ben a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának anyagmérnöki szakán szerzett anyagtechnológia-hulladékgazdálkodás egyetemi, majd 2007-ben minőségbiztosítás területen kiegészítő diplomát. 2008-ban PhD-fokozatot szerzett. Jelenleg tudományos munkatársként az MTA Természettudományi és Kutatóközpontban dolgozik.

Dr. Gácsi Zoltán szakmai életrajzát lapunk 29. oldalán közöljük.



■ 2. ábra. Különböző morfológiájú szilícium régiók a G és v függvényében [2,4]

vekedést, nagy kinetikus túlhűlést ($\Delta T_K \sim 1-5$ °C) jelent. Az atomosan nem sík növekedés során a szilárd olvadék fázishatár alakját nem a kristálytani viszonyok, hanem a kristályosodás körülményei, gyakorlatilag a hőelvonás, illetve a diffúziós viszonyok befolyásolják. Ilyenkor az atomok beépülése a szilárd fázisba gyors, a kinetikus túlhűlés kicsi ($\Delta T_K \sim 0,01-0,05$ °C) [1]. Az alumínium-szilícium ötvözetek irreguláris eutektikumúak.

Day és Hellawell [2] az eutektikum növekedésének vizsgálatával kapcsolatban egy olyan kísérletet végeztek, melyben meghatározták az eutektikus szilícium különböző morfológiáját a „ G ” (hőmérséklet gradiens, K/mm) és a „ v ” (növekedési sebesség, $\mu\text{m/s}$) függvényében.

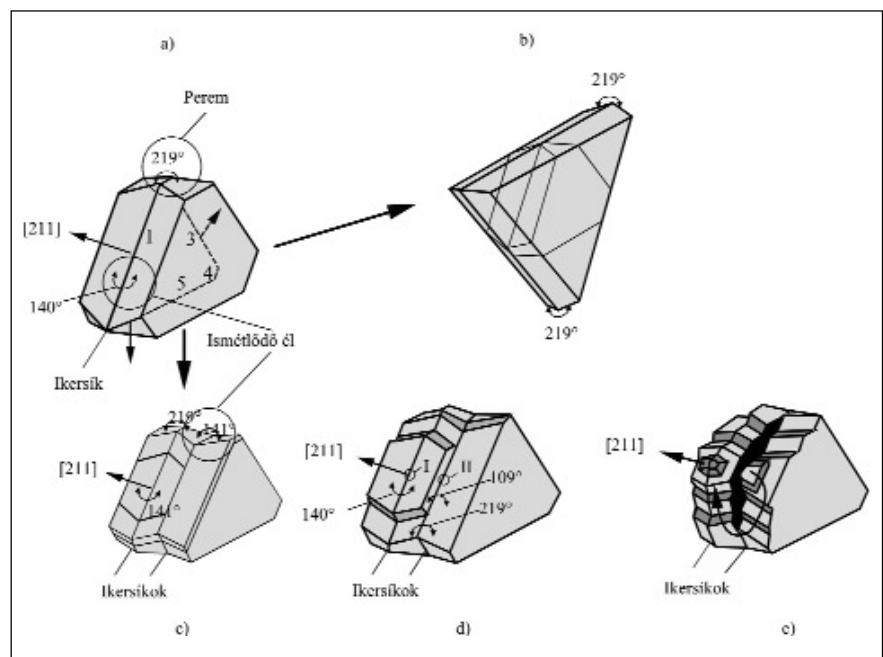
Irányítottan kristályosított Al-Si ötvözetet használtak és négy régiót különböztettek meg (2. ábra). Az „A” régió azzal jellemezhető, hogy nagy szilícium-részecskék nőnek hosszú távú diffúzióval, valamint a kristályosodási front sík [2, 3, 4]. A „B” régióban a hőmérséklet-gradiens nagyságának függvényében a Si különböző morfológiájú lehet. Nagy hőmérséklet-gradiens esetében a szerkezet hasonló az „A” régióhoz, viszont ha lecsökken a G/v arány, akkor a „C” régióhoz hasonló szilícium is kialakulhat [2, 3, 4]. A „C” régióba tartozik a hagyományos ötvözetek nagy része. Ebben a tartományban a szilícium-kristályok növekedése során nagy jelentőségű az ikersikképződés [2, 3, 4]. A „D” régióban nagyobb „ v ” és „ G ”

értéknél a Si morfológiája megváltozik, és nagy mértékben hasonlít ahhoz, amit nátrium és stroncium adagolással lehet elérni. Habár van egy nagy különbség közöttük: ez az ikersíkok számbeli különbsége – a módosított eutektikus szilícium több ikersíkot tartalmaz, mint a D régióra jellemző szálal morfológiájú szilícium [2, 3, 4, 5, 6].

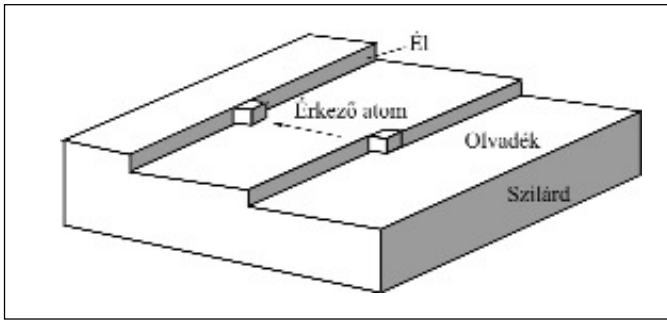
A „C” régióba sorolható a gyakorlatban kialakuló eutektikus szilícium, így a szilíciumszemcsékkel kapcsolatos növekedési elméletek megismerése rendkívül fontos. Két elfogadott modell létezik. Az egyik a TPRE (Twin Plane Re-entrant Edge – ismétlődő éllel végbemenő ikersikképződés) mechanizmus, amit először Hamilton és Seindensticker [7] vezetett be a germániumdendritek növekedésének értelmezéséhez, majd később ezt terjesztették ki a szilíciumra is.

A szilícium egyensúlyi viselkedése a nyolc síklappal határolt oktaéderre $\{111\}$ alapul. A kettős kristály az

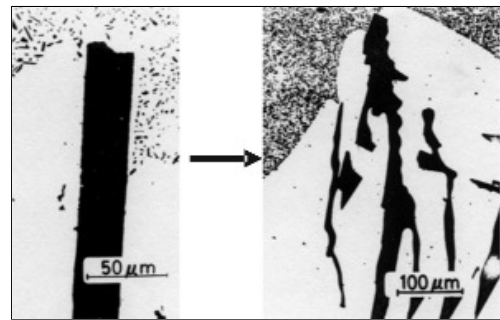
egyensúlyban lévő kristály felének a visszamaradó szilárd anyagon történő áttükrözéséből kapható, a kettős képződési síkra vetítve. Így a kettős szilícium kristály külső körvonala, az egymást metsző síkpárok $\{111\}$ hat éléből áll össze (3.a ábra). Ebben az esetben a határoló síkok külső szögei 141° és 219° . A 141° -os külső szöget bezáró határoló síkok egy ismétlődő éllel, míg a 219° -os külső szöget bezáró síkok egy peremet alkotnak. Tekintettel arra, hogy egy ismétlődő élhez kapcsolódó atom kedvezőbb kötéssel rendelkezik, mint egy peremhez csatlakozó, az éllel kedvezőbb helyek a csíranövekedés szempontjából, mint a peremek. Tehát egy ismétlődő él jelenléte gyors növekedéshez vezet a $[211]$ irányban. Ez a gyors növekedés viszont megáll, amikor egy háromszög alapú szilárd test keletkezik, amit kizárólag peremek vesznek körbe (3.b ábra). Azonban amikor a kristály egy helyett két ikersíkkal rendelkezik (3.c ábra), akkor annak hat ismétlődő éle lesz a $\langle 211 \rangle$ irány mentén. Az éleken bekövetkező növekedés további ismétlődő éllel kialakulását eredményezi (3.d ábra), így az újonnan képződött ismétlődő éllel feloldják a csíranövekedési blokádot, amit korábban a peremek



■ 3. ábra. Ismétlődő éllel végbemenő ikersikképződés: a) kristály egyetlen ikersíkkal, b) ikersík bezáródása a peremképződés következtében, c) kristály két ikersíkkal, d) további ismétlődő éllel képződése, I és II, e) kristály növekedése az ismétlődő éllelnek köszönhetően [7]



■ 4. ábra. Réteges növekedési mechanizmus sematikus ábrája [8]



■ 5. ábra. Nem módosított és módosított „A” régióba tartozó szilícium [12]

képződése okozott. A 3.e ábra egy olyan kristályt mutat be, ami egyidejűleg növekvő, több fokozatot ábrázol, amit az ismétlődő éllel történő növekedés vált ki.

A másik elfogadott elmélet a réteges növekedési modell. A nagy entropiájú anyagok, mint a szilícium, hajlamosak sima, egyenletes határfelületeket kialakítani. Így ha egy atom kilépve az olvadékból csatlakozni szeretne, megnöveli a határfelületi energiát. Ebben az esetben valószínűsíthető, hogy rögtön vissza is ugrik az olvadékba. Azonban ha a határfelület réteges, az atomok könnyen csatlakoznak a szilárd részekhez anélkül, hogy megnövelnék a határfelületi energiát (4. ábra). Hellawell [8, 9] és társai megállapították, hogy a szilícium valószínűleg ezzel a mechanizmussal nyeri el formáját, ugyanis a szerzők lemérték a lassan hűtött darabokban az ikersíkok távolságát. Megállapították, hogy a távolságok szélesebbek, mint az az ismétlődő éllel végbemenő ikersíkképződésnél (TPRE) elvárható.

Az alumínium-szilícium eutektikum módosítása

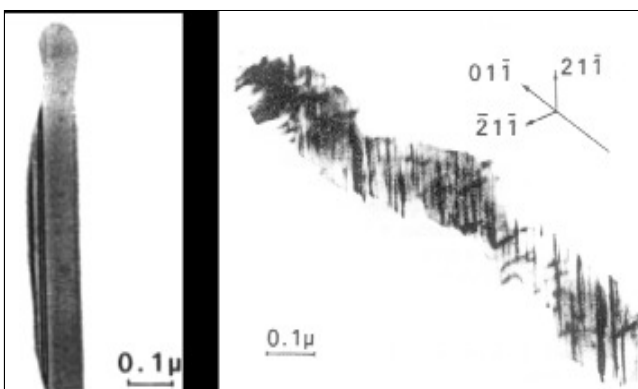
Módosítás során az eutektikus szerkezet „finomabbá” válik, így hozzájárul a nagyobb szakítószilárdsághoz, nyúláshoz és a nagyobb alakíthatósághoz. Ha a módosítóelemektől eltekintünk, a szilíciumszemcsék finomodása akkor is bekövetkezik, ha nagy hűtési sebességet alkalmazunk. Azonban teljes módosítás nem hozható létre csak a hűtési sebesség növelésével, szükség van a módosítóanyagok hozzáadására is [10, 11]. A módosítóanyagok a Day és Hellawell [2] által az alumínium-szilícium növekedésével kapcsolatos vizsgálatok eredményeit összefoglaló diagram (1. ábra) régióit a következőképpen változtatják meg. Az „A” régióra jellemző síklapok helyett irreguláris szilícium jelenik meg (5. ábra). Major és társai [12] irányítottan kristályosítottak mintákat stronciummal és nélküle az „A” régióban. Azt találták, hogy 0,03% stronciumot adagolva – ami bőven elég a „C” régió módosítására – nem változott meg a szilícium morfológiája. 0,3% stronciumot kellett

felhasználniuk ahhoz, hogy az 5. ábrán látható szilícium „finomodást” elérjék. A szilícium morfológiája a „B” régióban a módosítóanyag esetében is változatlan maradt. A „C” régióban a szilícium morfológiája kicsi nagytávolságban már gömbszerűnek látszik.

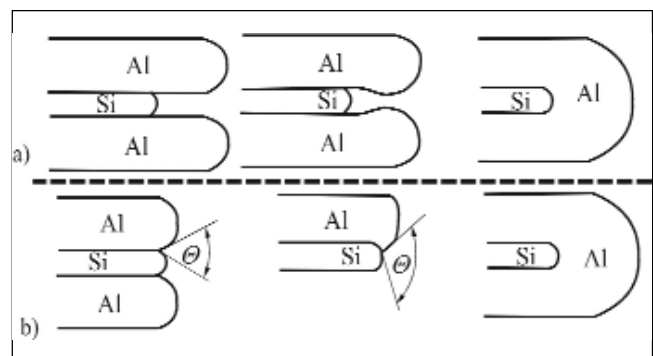
A „D” régióban kimutatható, hogy az egyébként sima, egyenletes felületű szilícium, a módosítóanyagok hatására érdessé válik (6. ábra). A fontos változás, ami a stroncium hozzáadásából adódik, az ikrek számával van kapcsolatban. Normál esetben az ikersíkok száma nagyon kicsi, viszont stronciumot adagolva az ikrek (twinek) száma megnő, így érve el a teljesen módosított állapotot [9].

A magyar származású Pacz Aladár 1921-es szabadalma óta, mely szerint az eutektikus szilícium morfológiája módosítható, számos kutató figyelmét felkeltve több, különböző elmélet is napvilágot látott a stroncium lehetséges hatásmechanizmusával kapcsolatban, melyeket a következőkben tárgyalunk.

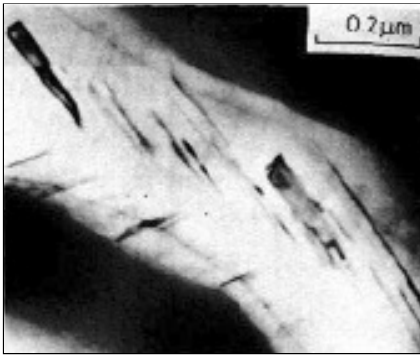
A csiraképződést gátló elméletet 1922-ben Guillet [13] és Search [14] terjesztették el, akik szerint az



■ 6. ábra. Nem módosított és módosított „D” régióba tartozó szilícium [12]



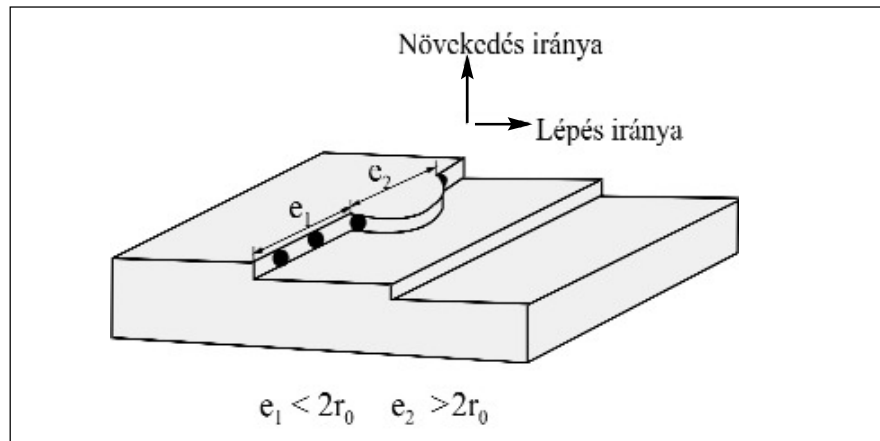
■ 7. ábra. Felületi energiával kapcsolatos mechanizmus: a) nem módosított, kokillában hűtött ötvözet esetében, b) nátriummal módosított ötvözetnél [17]



■ 8. ábra. Módosított szilícium-TPRE gátlás [20]

eutektikus szerkezet változása a nátrium-fluorid és kálium-fluorid hozzáadásával a szennyezők és oxidok eltávolítása következtében – mint például az alumínium-oxid, szilícium-oxid komponensek kivonásával – megy végbe. Curran azonban [15] megcáfolta ezt a gondolatmenetet és bebizonyította, hogy ez az eljárás nem játszik szerepet a módosításkor, viszont egyéb csírák, mint például a fel nem oldódó szilícium, az alumínium-foszfid és a szilícium-hidrid már lehetnek a potenciális csírái a szilíciumnak. Crosley és társai 1966-ban [16] megfigyelték, hogy a nátrium gátolja az alumínium-foszfidok csíráit, így eredményezve a szilícium módosítását.

1949-ben Chalmers és Thall [17] a felületi energiához kötődő elméletük lényegét az alábbi módon foglalták össze. A határfelület előrehaladása függ a hőáramnak az olvadékból a szilárd határfelületre történő áramlásának, és az olvadáshőnek (ami a kristályosodás során felszabadul) az egyensúlyától. A tiszta alumínium és szilícium hővezető képessége a 220,98 és 85,51 W/mK, ezek látens hői: 400 és 1656,4 KJ/kg. A hővezető képesség és a látens hő közötti különbsége a tiszta alumíniumnak és szilíciumnak nagy, így az alumínium jóval gyorsabban fog kristályosodni, mint a szilícium, ezáltal az alumínium növekedése a vezető szerep az eutektikum kristályosodása során. Ahogy nő a hűtés sebessége, az alumínium növekedése úgy múlja felül a szilíciumét, amit ezáltal „becsomagol” (7.a ábra). Úgy vélték, hogy nagy hűtési sebességeknél ez lehet a magyarázata a módosított eutektikum kialakulásának. Kémiai módosítás



■ 9. ábra. Sematikus ábra, mely bemutatja a réteges növekedési mechanizmussal növekvő szilícium esetében a szennyező atomok által indukált ikersikképződést (Impurity Induced twinning-IIT) [9]

során lecsökken a felületi energia az alumínium-szilícium szilárd határfelületen, minek hatására a kémiai módosítóanyag megnöveli a felületi θ szöveget (7.b ábra). Ezáltal elfojtja a szilíciumkristály növekedését, így az eutektikus szerkezet módosítását és túlhűlését okozza.

Tzumura és társai [19] a múlt század közepén bemutatott elmélete azon alapszik, hogy a nátrium oldhatósága a szilárd alumíniumban és szilíciumban alacsony. Így a nátrium szegregálódik a növekvő határfelület előtt, ami korlátozza a szilícium diffúzióját az olvadékból. Diffúzióval kapcsolatos kísérleteik rávilágítottak, hogy a nátrium csökkenti a szilícium diffúziós sebességét, minek következtében megváltozik a szemcsék morfológiája. Ezt a mechanizmust azonban ki lehet zárni Davies és West nagyon alapos 1964-es tanulmánya után [18]. A szerzők nem módosított eutektikus ötvözetet kristályosítottak „lépcsős hőmérséklet gradiensű kemencében”, alacsony hűtési sebességgel, hogy a szilíciumnak legyen elég ideje a diffúzióra. Nátriumgőzt adtak hozzá, minek következtében a mikroszerkezet teljes módosítást mutatott. Ez alapján azt a következtetést vonták le, hogy a diffúzió csökkentésével nem lehet módosítást létrehozni.

Mcleod és társai már egy sokkal szélesebb körben elfogadott elméletet mutattak be. Ez az ismétlődő éllel végbemenő ikersíkú növekedés (TPRE) gátlása. Ebben az esetben a módosítóanyagok gátolják az

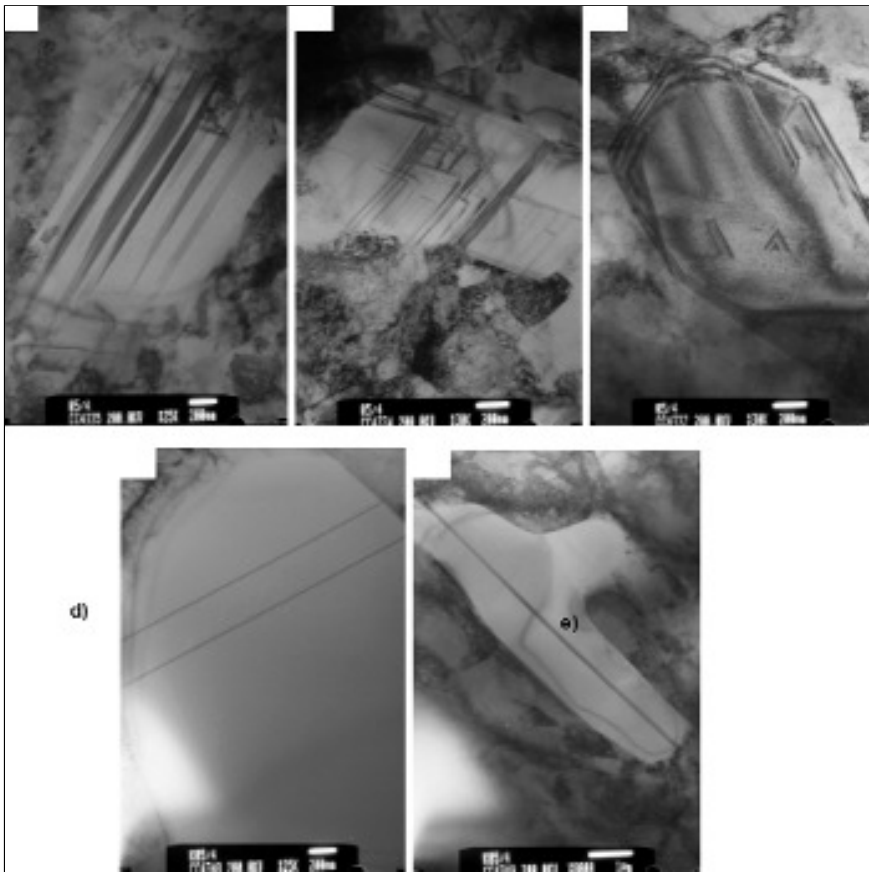
ismétlődő éleket, azaz a TPRE-féle növekedési mechanizmust gátolják. A szennyező atomok akadályozása miatt a szál növekedésében irányváltás megy végbe (8. ábra), minek a következtében kialakul a szilícium módosított morfológiája [20, 21].

Shu-zu-lu és Hellawell [9] szintén egy olyan módszert mutattak be, ami ma már széles körben ismert. Ennek értelmében a módosítók (nátrium, stroncium) gátló szerepet játszanak az atomi rétegek növekedése során. A szennyezők a felületre abszorbeálódnak, így akadályozva meg újabb atomok vagy molekulák felülethez való csatlakozását (9. ábra). Ezek a szennyező atomok képesek ikersikképződést gerjeszteni azáltal, hogy megváltoztatják az atomi rétegek beépülési sorrendjét azért, hogy a szennyezőket körülönjék.

Nogita és Dahle [22] röntgenfluoreszcens berendezéssel készült vizsgálatai kimutatták, hogy a stroncium az eutektikus szilíciumszemcsékben jelent meg, az eutektikus alumíniumban pedig csak egészen elenyésző mértékű volt a koncentrációja. Kísérleteik során arra is fény derült, hogy a stroncium a szilícium részecskék szélein jelent meg, morfológiailag teljes mértékben a szilíciumkristályok részeként.

Saját kísérletek

Különböző kísérleteket végeztünk A356-os ötvözet felhasználásával és a stronciumos módosítás hatásmechanizmusát vizsgáltuk. A mérések



■ 10. ábra. TEM-felvételek Si-kristályokról: a) ikersík-sokszorozódás, b) szennyezők által okozott ikersíkképződés (IIT), c) ismétlődő éllel végbemenő ikersíkképződés (TPRE-gátlás), d) és e) egy-két ikersíkkal rendelkező Si-kristály (A felvételeket dr. Daróczi Lajos készítette.)

leírása és az eredmények részletes ismertetése a [23]-as irodalomban megtalálható, illetve a Miskolci Egyetemi Közleményekben fog megjelenni. Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a „C” és „D” régiókba tartozó mintáinkban módosító anyag hatására ikersík-sokszorozódás következett be és megfigyelhető volt a réteges növekedési és az ismétlődő éllel végbemenő ikersíkképződési (TPRE) mechanizmus és a gátlásuk, míg nem módosított esetben a szilícium-kristályokban csak egy-két ikersík jelent meg (10. ábra).

Összefoglalás

Napjainkban a módosítási mechanizmusok közül a szennyezők által okozott ikersíkképződésnek (IIT) tulajdonítanak nagy jelentőséget, de az is általánosan elfogadott tény, hogy emellett párhuzamosan esetleg más mechanizmusok is szerepet játsza-

nak. Itt elsősorban az ismétlődő éllel gátlásával (TPRE gátlás) kapcsolatos elméletet emelik ki, mint lehetséges módosítást kiváltó folyamatot. Saját kísérleteink alapján is arra jutottunk, hogy a módosítás az a szennyezők által okozott ikersíkképződési és az ismétlődő éllel végbemenő ikersíkképződés gátlási mechanizmusokkal meg végbe, amit az atomosan oldott stroncium vált ki.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás megvalósításához támogatást nyújtott a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 és a MICAST ESA-MAP AO-99-031 program.

Irodalom

- [1] Nehézipari Műszaki Egyetem: Úrtechnológiai kutatások IV. Kutatási jelentés, Miskolc 1987
- [2] Day, M.G.; A. Hellawell: Proc.

- Roy. Soc. A. p.473. 1968
- [3] R. Elliott: Eutectic Solidification Processing. Butterworths, London, 1983.
- [4] M. M. Makhlof, H. V. Guthy: J. of Lig. Met. 1, pp 199–218. 2001.
- [5] F. Yilmaz, O. A. Atasoy, R. Elliott: J. Crys. Gro. 118, pp 377–384. 1992
- [6] R. Elliott: Mat. Sci. and Eng. 65, pp. 85–92. 1984
- [7] Hamilton, D. R., R., G. Seidensticker: J. appl. phy., 31, pp 1165–1168. 1960
- [8] Shu-zu-lu, A. Hellawell: J. Cryst. Growth, p 316. 1985
- [9] Shu-zu-lu, A. Hellawell: Met. Trans 18A, pp 1721–1733. 1987
- [10] S. S. Sreeja Kumari, R. M. Pillai, B. C. Pai: Mat. Sci. and Eng. A 460–461, pp 561–573. 2007.
- [11] M. Lebyodkin, A. Deschamps, Y. Bréchet: Mat. Sci. and Eng. A 234–236, pp 481–484. 1997.
- [12] Major, J. F.: A Study of ultra-low growth rates of the effects of chemical additons on the solid/liquid interface of the Al/Si interface. 1989, University of Toronto
- [13] Guillet. Rev. Mét. 1922
- [14] Search, R. E.: Metal industry. 1922
- [15] Curran, J. J.: Chem. And Met. Engg. 27(8), p 860. 1922
- [16] Crosley, P. B. Mondolfo L. F: Modern Castings 49, pp 89–100. 1966
- [17] Thall B. M., B. Chalmers: J. Inst. Metals 78, p 79. 1949.
- [18] Davies V. d. L., J. M. West: J. inst. Metals 92, p 175. 1963-64
- [19] Tzumura Y.: Nippon Kinzoku Gakkasi, p 69. 1957
- [20] Mcleod A. J, L.M. Hogan: J. Crsyt. Growth, p 61. 1971
- [21] Mcleod A. J, L. M. Hogan, C. M. Adam: J. Cryst. Growth, p 301. 1973
- [22] K. Nogita, H. Yasuda, K. Yoshida, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki and A. K. Dahle. Scri. Mat. 55, pp. 787–790. 2006
- [23] G. Gergely, Z. Gács, O. Bánhidí, J. Kovács, A. Rónaföldi: Mat. Sci. For. Vol. 589. (2010), pp. 305–310.