

ПОСТРОЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ГАЛЛИЙ–ОЛОВО И ЕЕ АНАЛИЗ

© 2020 г. В.Д. Александров, А.П. Зозуля, С.А. Фролова

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (ДонНАСА),
г. Макеевка, Донецкая народная республика (ДНР)

Статья поступила в редакцию 05.01.19 г., доработана 12.05.19 г., подписана в печать 14.05.19 г.

Методами термического анализа изучены переохлаждения сплавов в системе галлий–олово в нормальных условиях. Для этого были исследованы следующие образцы: Ga (I); два доэвтектических сплава – 95 % Ga + 5 % Sn (II) и 90 % Ga + 10 % Sn (III); эвтектический сплав 96,3 % Ga + 13,7 % Sn (IV); пять заэвтектических сплавов с содержанием Sn 20 % (V), 35 % (VI), 50 % (VII), 80 % (VIII) и чистое олово (IX). Построена неравновесная диаграмма состояния этой системы. При этом состав эвтектики не меняется, а эвтектическая температура уменьшается до 5,5 °С, т.е. на 26 град ниже температуры трехфазного эвтектического равновесия. Эвтектическая температура практически не меняется при изменении скоростей охлаждения эвтектического сплава в пределах от 0,06 до 60 °С/мин. Установлено, что в доэвтектической области намечается небольшое понижение переохлаждений, тогда как в заэвтектической области – их увеличение при приближении состава сплава к эвтектическому. Рассчитаны активности и коэффициенты активностей компонентов на линиях равновесного и неравновесного ликвидуса. Показано, что активности компонентов как на линии равновесного, так и на линии неравновесного ликвидуса в целом закономерным образом уменьшаются, а коэффициенты активностей возрастают по мере приближения состава к эвтектическому. На диаграммах состояния показаны концентрационные пути равновесной и неравновесной кристаллизации.

Ключевые слова: галлий, олово, сплавы, диаграмма состояния, плавление, кристаллизация, термический анализ, ликвидус, солидус, эвтектика, переохлаждение, активности, пути кристаллизации.

Александров В.Д. – докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой физики и физического материаловедения ДонНАСА (286123, ДНР, г. Макеевка, ул. Державина, 2). E-mail: avd-crystal@mail.ru.

Зозуля А.П. – аспирант этой кафедры. E-mail: zozulyanastya@yandex.ua.

Фролова С.А. – канд. хим. наук, доцент этой кафедры. E-mail: primew65@mail.ru.

Для цитирования: Александров В.Д., Зозуля А.П., Фролова С.А. Построение неравновесной диаграммы состояния системы галлий–олово и ее анализ. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. № 1. С. 39–47.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-39-47.

Aleksandrov V.D., Zozulia A.P., Frolova S.A.

Construction of the nonequilibrium state diagram of the gallium-tin system and its analysis

Thermal analysis methods were used to study the supercooling of gallium-tin system alloys under normal conditions. For this, the following samples were investigated: Ga (I); two hypoeutectic alloys 95 % Ga + 5 % Sn (II), 90 % Ga + 10 % Sn (III); eutectic alloy 96.3 % Ga + 13.7 % Sn (IV); five hypereutectic alloy with a Sn content of 20 % (V), 35 % (VI), 50 % (VII), 80 % (VIII) and pure tin (IX). The nonequilibrium state diagram of this system was constructed. In this case, the eutectic composition does not change, and the eutectic temperature drops to 5.5 °C, i.e. 26 degrees below the temperature of three-phase eutectic equilibrium. The eutectic temperature practically does not change when the eutectic alloy cooling rates vary from 0.06 to 60 °C/min. It was established that a slight decrease in supercooling appears in the hypoeutectic region with an increase in supercooling observed the hypereutectic region as the alloy composition approaches the eutectic one. The activities and activity coefficients of components on equilibrium and nonequilibrium liquidus lines were calculated. It was shown that the activities of components both on equilibrium and nonequilibrium liquidus lines in general naturally decrease, and the activity coefficients increase as the composition approaches the eutectic one. State diagrams show the concentration paths of equilibrium and non-equilibrium crystallization.

Keywords: gallium, tin, alloys, state diagram, melting, crystallization, thermal analysis, liquidus, solidus, eutectic, supercooling, activity, crystallization paths.

Aleksandrov V.D. – Dr. Sci. (Chem.), prof., head of the Department of physics and physical materials science of Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture (DonCEA) (286123, Donetsk People’s Republic, Makeevka, Derzhavin str., 2). E-mail: avd-crystal@mail.ru.

Zozulia A.P. – postgraduate student of the Department of physics and physical materials science of DonCEA. E-mail: zozulyanastya@yandex.ua.

Frolova S.A. – Cand. Sci. (Chem.), associate prof. of the Department of physics and physical materials science of DonCEA. E-mail: primew65@mail.ru.

Citation: Aleksandrov V.D., Zozulia A.P., Frolova S.A. Construction of the nonequilibrium state diagram of the gallium-tin system and its analysis. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities’ Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 39–47 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-39-47.

Введение

Сплавы галлия с оловом широко используются при производстве полупроводниковых изделий, солнечных элементов источников света; для получения низкотемпературных припоев; для создания реперных точек, с целью градуировки средств измерения [1–5] и др. Эффективность применения этих сплавов определяется способом их приготовления и условиями затвер-

девания [6]. Для сплавов важно выявить условия тех или иных фазовых переходов на основе анализа равновесных и неравновесных диаграмм состояния.

Сплавы галлия с оловом образуют диаграмму эвтектического типа с двусторонней ограниченной растворимостью компонентов. На рис. 1 показана равновесная диаграмма Ga–Sn [6]. В доэвтектиче-

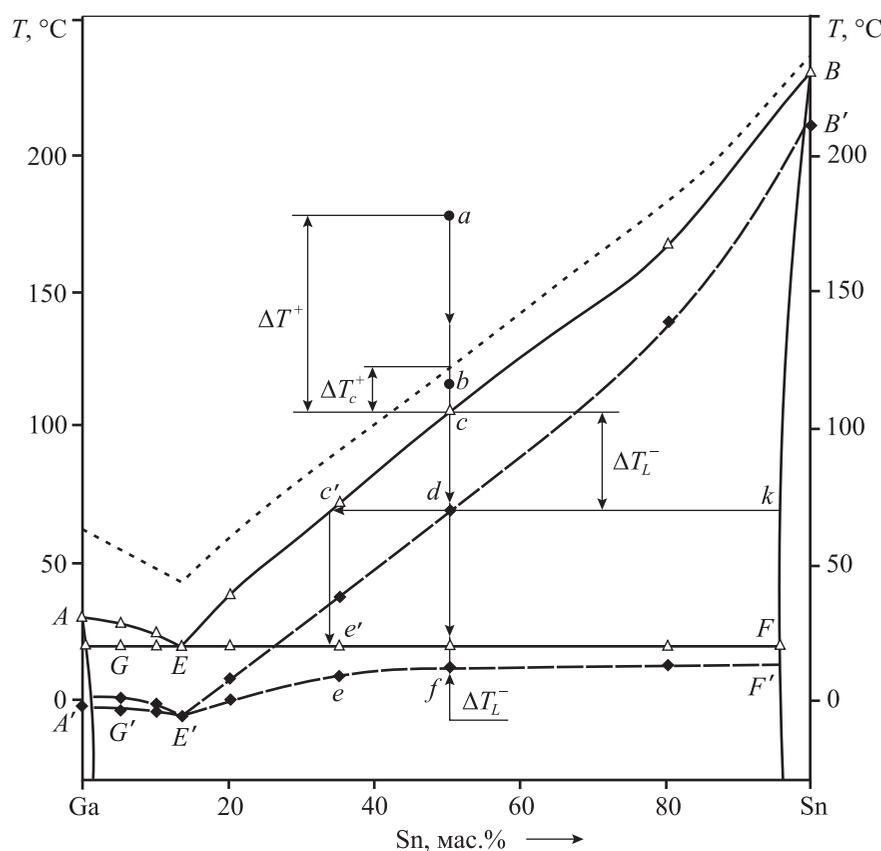


Рис. 1. Диаграмма состояния галлий–олово

Жирными линиями показана равновесная диаграмма [6]; штриховыми — неравновесная диаграмма, построенная по экспериментальным данным, приведенным в данной статье; пунктирной линией обозначена условная граница «критических» перегревов расплавов. Для сплава 50 мас.% Ga + 50 мас.% Sn показаны пути равновесной и неравновесной кристаллизации

ской области имеется α -твердый раствор на основе галлия, а в заэвтектической области — β -твердый раствор на основе олова. Таким образом, эвтектический сплав ниже температуры T_E — это смесь α - и β -твердых фаз.

По составу эвтектики в литературе приводятся разные данные. В соответствии с [6] это Ga + 8,5 мол.% Sn с эвтектической температурой $T_E = 20,5$ °C. Согласно [7] это Ga + 5 мол.% Sn и $T_E = 20,0$ °C, [8] — Ga + 8,5 мол.% Sn и $T_E = 20,6$ °C, [9] — Ga + 7,8 мол.% Sn и $T_E = 21,8$ °C.

Еще бóльшие разногочия в литературе встречаются при исследовании переохлаждений как галлия, так и олова в зависимости от скоростей охлаждения, термической предыстории расплава, массы образцов и пр. [10—13].

Целью данной работы является попытка построения неравновесной диаграммы состояния в системе галлий—олово относительно температур ликвидуса и ее сравнения с равновесной диаграммой.

Методика эксперимента

Для контурного изображения неравновесной диаграммы и ее сравнения с равновесной были выбраны следующие массовые составы: Ga (*I*); два доэвтектических сплава — 95 % Ga + 5 % Sn (*II*) и 90 % Ga + 10 % Sn (*III*); эвтектический сплав 96,3 % Ga + 13,7 % Sn (*IV*); пять заэвтектических сплавов с содержанием олова 20 % (*V*), 35 % (*VI*), 50 % (*VII*), 80 % (*VIII*) и чистое олово (*IX*).

Сплавы готовили сплавлением галлия и олова (марки ОСЧ) соответствующего состава общей массой 0,5 г. При сплавлении компоненты нагревали в алундовом тигле до температуры 282 °C, т.е. выше температур плавления Sn (232 °C) и Ga (29,8 °C), и перемешивали до полного растворения. Нагрев и охлаждение образцов проводили в одинаковых условиях в так называемой «безградиентной» печи сопротивления. Печь с образцом находилась в холодильной камере «Веко» с температурой -30 °C. Температуру измеряли хромель-копелевой (ХК) термопарой с помощью цифрового термометра UT325 с выходом на персональный компьютер. Погрешность измерения температуры составляла $\sim 0,2$ °C. Скорости нагревания и охлаждения в основном находились в пределах 3—4 °C/мин. В отдельных случаях Ga, Sn и эвтектический сплав охлаждали также со скоростями 0,06 и 60 °C/мин. Всего изучено по 3 образца со-

ответствующего состава, на каждом из которых записывали по 5 термоциклов нагревания и охлаждения. Метод циклического термического анализа (ЦТА) заключается в том, что производится непрерывная запись термоциклов нагревания и охлаждения в координатах «температура (T) — время (τ)» в заданном интервале температур. Анализ термограмм проводили по методике [14, 15].

В работах [16—19] для галлия, олова и эвтектического сплава в системе Ga—Sn в зависимости от температуры прогрева жидкой фазы, а затем при охлаждении установлены две разновидности кристаллизации: равновесная (РК) без переохлаждения и неравновесно-взрывная (НРВК) с определенным для каждого металла переохлаждением. «Критические» перегревы (ΔT_c^+) перехода от РК к НРВК составили: $\sim 3+4$ °C для Sn, $\sim 20+22$ °C для Ga и $\sim 29+30$ °C для эвтектического сплава. По этим данным схематически была обозначена граница «критических» перегревов $T_c^+ = T_L + \Delta T_c^+$ для сплавов в системе Ga—Sn, показанная пунктирной линией на рис. 1. Подобная граница обусловлена также тем, что по данным [20, 21] в сплавах Ga—Sn в жидком состоянии «необходимый перегрев выше ликвидуса является гарантией того, что расплавленный сплав получит микрогомогенный раствор и сохранит его при любых скоростях охлаждения». Учитывая влияние перегрева на предкристаллизационное переохлаждение, термографирование всех образцов вели в интервале температур на 45 °C выше и на 40 °C ниже температуры плавления или температуры ликвидуса. Именно в этих условиях получались устойчивые переохлаждения, значения которых использовались для обозначения метастабильных областей и построения неравновесной диаграммы в системе Ga—Sn. Обработку полученных экспериментальных данных производили с помощью программы «Microsoft Office Excel».

Экспериментальная часть

В результате экспериментальных термографических исследований фиксировались следующие данные: при нагревании — температуры плавления Ga, Sn и эвтектики, температуры солидуса (T_E) и ликвидуса (T_L) сплавов; при охлаждении — минимальные температуры (T_m и T'_m) на начало кристаллизации переохлажденных расплавов относительно соответственно T_L и T_E .

За переохлаждение относительно T_L принималась разность $\Delta T_L^- = T_L - T_m$, а за переохлаждение относительно T_E — разность $\Delta T_E^- = T_E - T'_m$. В качестве примеров на рис. 2 приведены четыре термограммы нагревания и охлаждения галлия *а*), эвтектического сплава *б*), заэвтектического сплава *в*) и олова *г*). Следует отметить, что температуры плавления галлия, олова, эвтектического сплава, а также температуры ликвидуса и солидуса практически совпадали со справочными данными в пределах $\pm 0,5$ [6]. Эти данные приведены в табл. 1.

По точкам T_m и T'_m была построена граница метастабильности относительно температур ликвидуса и солидуса (штриховые линии на рис. 1). В результате вычерчивается неравновесная диаграмма, которая смещена вниз относительно равновесной. Видно, что линии неравновесного ликвидуса $A'E'$ и $E'B'$ смещены относительно линий равновесного ликвидуса AE и EB , а линии неравновесного солидуса $G'E'$ и $E'F'$ — относительно равновесного солидуса GE и EF . При этом состав эвтектики не меняется, а температура в точке E' становится на 26°C ниже температуры трехфазного равнове-

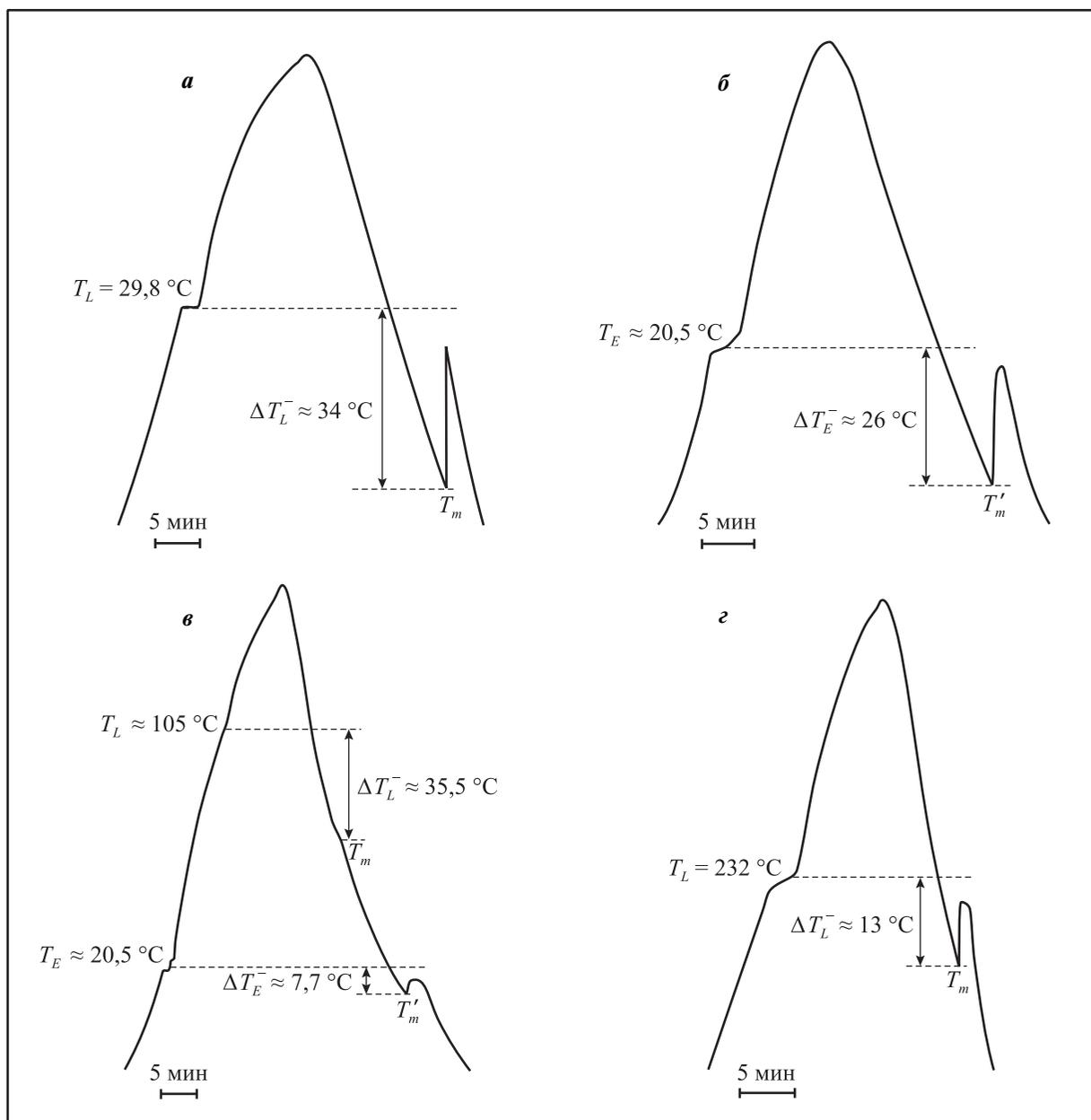


Рис. 2. Термограммы нагревания и охлаждения
а — галлий; *б* — эвтектический сплав *IV*; *в* — сплав *VII*; *г* — олово

Таблица 1

Температуры ликвидуса, солидуса и соответствующие переохлаждения сплавов в системе Ga—Sn

№ сплава	Состав сплава		$T_L, ^\circ\text{C}$	$T_S, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T'_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_L^-, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_S^-, ^\circ\text{C}$
	мас.%	мол.%						
<i>I</i>	100 Ga	100 Ga	29,8		−4,2		34,0	
<i>II</i>	Ga + 5,0 Sn	Ga + 3,0 Sn	25,2	20,5	1,6	−1,1	23,6	21,6
<i>III</i>	Ga + 10,0 Sn	Ga + 6,1 Sn	24,0	20,5	0,3	−3,9	23,7	24,4
<i>IV</i> (Э)	Ga + 13,7 Sn	Ga + 8,5 Sn	20,5		−5,5		26,0	
<i>V</i>	Ga + 20,0 Sn	Ga + 12,8 Sn	37,5	20,5	10,1	10,4	27,4	20,9
<i>VI</i>	Ga + 35,0 Sn	Ga + 24,0 Sn	78,0	20,5	43,9	10,3	34,1	10,2
<i>VII</i>	Ga + 50,0 Sn	Ga + 37,0 Sn	105,1	20,5	69,6	12,8	35,5	7,7
<i>VIII</i>	Ga + 80,0 Sn	Ga + 70,1 Sn	166,2	20,5	135,9	13,0	30,3	7,5
<i>IX</i>	100 Sn	100 Sn	232,0		219,0		13,0	

сия в точке *E*. В доэвтектической области намечается небольшое понижение переохлаждений, тогда как в заэвтектической области — их увеличение при приближении состава сплава к эвтектическому. Это, возможно, объясняется тем, что галлий склонен к большим переохлаждениям, чем олово. Эксперименты на Ga, Sn и эвтектическом сплаве *IV* с использованием скоростей охлаждения 0,06 и 60 °C/мин показали, что при изменении скоростей охлаждения в этих пределах среднее переохлаждение относительно соответствующих температур плавления практически не менялось.

Ввиду того, что равновесная кристаллизация сплавов начинается при температуре ликвидус T_L , а неравновесная — при температуре T_m , представляет интерес анализ активностей компонентов при этих температурах.

Для расчета коэффициентов активностей и энергий активации как в равновесных условиях, так и в метастабильных необходимо было оценить эвтектическую составляющую и твердых α -, β -растворов в сплавах с эвтектикой. Для этого рассчитывали массовое содержание этих составляющих в сплавах.

Приведем пример расчета для сплава *VII* (50 Sn + 50 Ga, мас.%). Количество каждого из металлов в 0,5 г жидкого сплава — по 0,25 г. Так как содержание галлия в сплаве меньше, чем содержание его в эвтектике, то весь галлий расходуется на образование эвтектики. Определим массу эвтектического сплава. В 0,5 г сплава эвтектики должно содержаться 0,432 г Ga (эвт. 13,7 мас.% Sn + 86,3 мас.% Ga). При расчетах следует учитывать, что диаграм-

ма состояния Ga—Sn имеет растворимость Sn в Ga (α -твердый раствор — 0,029 мас.%) и Ga в Sn (β -твердый раствор — 4,297 мас.%), а следовательно, эвтектическая горизонталь будет равна не 100 мас.%, а 95,67 мас.%. При учете полученных данных пропорция примет вид $0,863/0,25 = 0,957/X$, откуда $X = (0,957 \cdot 0,25)/0,863 = 0,277$ г (эвт.), т.е. в сплаве 50 мас.% Sn + 50 мас.% Ga массой 0,5 г — 0,277 г эвтектики, а остальное (0,223 г) — β -твердый раствор.

Полученные значения эвтектической составляющей сплавов пересчитывали в относительные массовые и мольные концентрации и заносили в табл. 2. При расчете коэффициентов активностей и энергий активации для доэвтектических сплавов использовали мольный состав α -фазы (Y_i^α), а для заэвтектических сплавов — мольный состав β -фазы (Y_i^β).

Активности галлия (a_i^{Ga}) и олова (a_i^{Sn}) в жидком расплаве на момент начала равновесной кристаллизации при температуре T_L (т.е. в отсутствие переохлаждения) рассчитывали по уравнению Шредера [12]:

— для доэвтектических сплавов

$$a_i^{\text{Ga}} = \exp \left[\frac{\Delta H_L^{\text{Ga}}}{R} \left(\frac{1}{T_L^{\text{Ga}}} - \frac{1}{T_L} \right) \right], \quad (1)$$

— для заэвтектических сплавов

$$a_i^{\text{Sn}} = \exp \left[\frac{\Delta H_L^{\text{Sn}}}{R} \left(\frac{1}{T_L^{\text{Sn}}} - \frac{1}{T_L} \right) \right], \quad (2)$$

где ΔH_L^{Ga} и ΔH_L^{Sn} — энтальпии плавления галлия (5,59 кДж/моль) и олова (7,07 кДж/моль) [13]; T_L^{Ga}

Таблица 2

Относительное содержание в сплавах с эвтектикой эвтектики и α -, β -фаз

№ сплава	Относительное содержание в сплавах с эвтектикой			
	эвтектики		α - и β -фаз (Y_i)	
	массовое	мольное	массовое	мольное
II	0,349	0,452	0,651	0,548 (α)
III	0,699	0,780	0,301	0,220 (α)
IV(Э)	1,0		1,0	
V	0,887	0,923	0,113	0,770 (β)
VI	0,721	0,797	0,279	0,203 (β)
VII	0,554	0,656	0,446	0,344 (β)
VIII	0,222	0,305	0,778	0,695 (β)

и T_L^{Sn} — температуры плавления галлия и олова; $R = 8,31$ Дж/(моль·К). В расчетах использовали разности температур в градусах Кельвина (К).

Коэффициенты активности галлия (g_i^{Ga}) и олова (g_i^{Sn}) в тех же условиях находили из отношений активностей к концентрациям компонентов в соответствующих сплавах (Y_i^α, Y_i^β):

$$g_i^{Ga} = a_i^{Ga} / Y_i^\alpha, \quad g_i^{Sn} = a_i^{Sn} / Y_i^\beta. \quad (3)$$

Значения активностей и коэффициентов активностей в сплавах приведены в табл. 3.

Далее оценивались (см. табл. 3) энергии активации — как в доэвтектических сплавах (W_i^{Ga}), так и в заэвтектических (W_i^{Sn}) — из следующих выражений [14]:

$$W_i^{Ga} = \frac{\Delta H_L^{Ga} (1 - T_L / T_L^{Ga}) + RT_L \ln Y_i^\alpha}{(1 - Y_i^\alpha)^2}, \quad (4)$$

$$W_i^{Sn} = \frac{\Delta H_L^{Sn} (1 - T_L / T_L^{Sn}) + RT_L \ln Y_i^\beta}{(1 - Y_i^\beta)^2}. \quad (5)$$

Энергии W_i^{Ga} и W_i^{Sn} были использованы для проверки значений коэффициентов активностей (g_i^{Ga} и g_i^{Sn}) по методике [14]:

$$g_i^{Ga} = \exp[-(1 - Y_i^\alpha)^2 W_i^{Ga} / (RT_L)], \quad (6)$$

$$g_i^{Sn} = \exp[-(1 - Y_i^\beta)^2 W_i^{Sn} / (RT_L)]. \quad (7)$$

Данные для g_i^{Ga} и g_i^{Sn} , полученные из формул (6), (7), полностью совпадают с числовыми значениями этих величин, найденными из выражений (3).

Особый интерес представляет анализ перечисленных выше параметров в переохлажденной метастабильной области на момент начала кри-

сталлизации сплавов. Обозначим активности на границе метастабильности в сплаве как δ_i^{Ga} , δ_i^{Sn} , коэффициенты активности — как γ_i^{Ga} , γ_i^{Sn} , а энергии активации — ω_i^{Ga} , ω_i^{Sn} . Для адаптации уравнений (1), (2), (4), (5) к расчету перечисленных параметров для границы метастабильности сплавов следует учитывать и границы метастабильности галлия и олова. Поскольку в данной работе галлий, олово и исследуемые сплавы в системе кристаллизовались в одних и тех же условиях, то, соответственно, можно получить граничные температуры $T_m^{Ga} = T_L^{Ga} - \Delta T_m^{Ga}$, $T_m^{Sn} = T_L^{Sn} - \Delta T_m^{Sn}$, $T_m^i = T_L^i - \Delta T_L^-$.

В данном случае «работает» логарифмика Шредера [15] и уравнения (1), (2), (4), (5) примут следующий вид:

$$\delta_i^{Ga} = \exp \left[\frac{\Delta H_L^{Ga}}{R} \left(\frac{1}{T_m^{Ga}} - \frac{1}{T_m^i} \right) \right], \quad (8)$$

$$\delta_i^{Sn} = \exp \left[\frac{\Delta H_L^{Sn}}{R} \left(\frac{1}{T_m^{Sn}} - \frac{1}{T_m^i} \right) \right], \quad (9)$$

$$\omega_i^{Ga} = \frac{\Delta H_L^{Ga} (1 - T_m^i / T_m^{Ga}) + RT_m^i \ln Y_i^\alpha}{(1 - Y_i^\alpha)^2}, \quad (10)$$

$$\omega_i^{Sn} = \frac{\Delta H_L^{Sn} (1 - T_m^i / T_m^{Sn}) + RT_m^i \ln Y_i^\beta}{(1 - Y_i^\beta)^2}. \quad (11)$$

Коэффициенты активности галлия (γ_i^{Ga}) и олова (γ_i^{Sn}) в метастабильной области находили по формуле, аналогичной формуле (3):

$$\gamma_i^{Ga} = \delta_i^{Ga} / Y_i^\alpha, \quad \gamma_i^{Sn} = \delta_i^{Sn} / Y_i^\beta. \quad (12)$$

Числовые значения δ_i^{Ga} , δ_i^{Sn} , ω_i^{Ga} , ω_i^{Sn} , γ_i^{Ga} , γ_i^{Sn} также приведены в табл. 3.

Таблица 3

Активности, коэффициенты активностей и энергии активации для чистых Ga, Sn и их сплавов на линиях равновесного (a, g, W) и неравновесного (δ, γ, ω) ликвидуса

№ сплава	Без переохлаждения			С учетом переохлаждения		
	a	g	W , кДж/моль	δ	γ	ω , кДж/моль
<i>II</i>	0,9663	1,7639	-6,88	1,0233	1,9245	-7,31
<i>III</i>	0,9575	4,3433	-5,96	1,0439	4,7266	-5,81
<i>IV</i> $\left(\frac{\text{Ga}}{\text{Sn}}\right)$	0,9320	1,0186	-6,22	0,9879	1,0797	-23,59
	0,2970	3,4941	-3,64	0,2343	2,7562	-2,69
<i>V</i>	0,3481	4,5054	-4,56	0,2792	3,6132	-3,55
<i>VI</i>	0,4775	2,3577	-3,93	0,3846	1,8991	-2,66
<i>VII</i>	0,5681	1,6504	-3,66	0,4704	1,3667	-2,07
<i>VIII</i>	0,7769	1,1184	-4,38	0,7037	1,0130	-0,47

Из табл. 3 следует, что активности компонентов как на линии равновесного, так и на линии неравновесного ликвидуса в целом закономерным образом уменьшаются, а коэффициенты активностей возрастают по мере приближения состава к эвтектическому.

В заключение рассмотрим пути равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов. На диаграмме (см. рис. 1) в качестве примера показаны пути кристаллизации для сплава *VII* (Ga + 50 мас.% Sn). В методической части отмечалось, что в зависимости от величины прогрева расплавов и при дальнейшем охлаждении имеют место два вида кристаллизации: равновесная, если охлаждать, например, из точки b , и неравновесно-взрывная при охлаждении из точки a . В первом случае, согласно [22], путь кристаллизации проходит через точки $b \rightarrow c \rightarrow c' \rightarrow E$, так как начало кристаллизации приходится на температуру ликвидуса (т.е. на точку c). При этом начинают выпадать кристаллы β -твердого раствора на основе олова. Поскольку расплав обедняется атомами Sn, то, соответственно, жидкая фаза обогащается атомами Ga, а ее состав относительно точки d будет смещаться от точки c' до эвтектической точки E . Изменение же температуры при охлаждении проходит через точки $b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$.

Схематический путь неравновесной кристаллизации зависит от ее вида. Рассмотрим вариант кристаллизации, которая может начаться в фигуративной точке d , т.е. из области переохлаждения. Если скорость тепловыделения будет значительно превышать скорость теплоотвода, то температура

(в идеале) будет изменяться по точкам $a \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow e$, тогда как концентрационный путь кристаллизации будет иметь вид $a \rightarrow d \rightarrow c' \rightarrow E$. Здесь вблизи точки d в переохлажденном состоянии состав жидкой фазы такой же, как и в точках a и c , а термодинамическая степень свободы i , по правилу фаз Гиббса, будет равна $i = 2 - 1 + 1 = 2$. Если же расплав в точке d или по мере подъема температуры от d до c частично закристаллизуется, то состав жидкой фазы в любой точке между d и c будет соответствовать составу в точке c' . При этом число степеней свободы i , как и в случае равновесной кристаллизации, будет равно $i = 2 - 2 + 1 = 1$, т.е. система одновариантная и двухфазная, а по конноде $c'k$ можно находить составы жидкой (α_L) и твердой (α_S) фаз: $\alpha_L = dk/c'k$, $\alpha_S = c'd/c'k$. По конноде же EF (как было раньше показано) можно определять содержание эвтектики в точке e : eF/EF , либо состав в заэвтектической области: eE/EF .

Имеется и другой вариант обозначения путей кристаллизации. Согласно кластерно-коагуляционной модели [11], образование зародышей кристаллов должно происходить в переохлажденной области, поскольку движущая сила кристаллизации, как раз для свободных энергий Гиббса между жидкой и твердой фазами, является функцией от переохлаждения. Следовательно, по мере охлаждения от точки c до точки d в расплаве накапливается определенное количество зародышей, а состав жидкости, как и в случае равновесной кристаллизации, будет меняться по линии cc' , а путь кристаллизации — по точкам $a \rightarrow c \rightarrow c' \rightarrow e$.

Заключение

Впервые для сплавов в системе Ga—Sn методами термического анализа построена неравновесная диаграмма состояния. Данная диаграмма строилась по величинам переохлаждения соответствующих расплавов, получаемых в нормальных условиях. По сравнению с равновесной диаграммой линии неравновесного ликвидуса и солидуса смещаются. При этом эвтектическая температура понижается на ~26 °С.

Предложена методика определения активностей и коэффициентов активностей компонентов на момент начала неравновесной кристаллизации из области метастабильного состояния.

Литература/References

1. Liang Zhao, Yuming Xing Ze, Wang Xin Liu. The passive thermal management system for electronic device using low-melting-point alloy as phase change material. *Appl. Therm. Eng.* 2017. Vol. 125. P. 317—327. DOI: doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.07.004.
2. Краюхин В.И. Состав материалов для приготовления упрочняющих паст: Пат. С09К3/10 (РФ). 2009. *Krayukhin V.I.* The composition of materials for the preparation of hardening pastes: Pat. C09K3 / 10 (RF). 2009 (In Russ.).
3. Roy Ch.K., Bhavnani S., Hamilton M.C., Wayne J.R., Knight R.W., Harris D.K. Thermal performance of low melting temperature alloys at the interface between dissimilar materials. *Appl. Therm. Eng.* 2016. Vol. 99. P. 72—79. DOI: doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.036.
4. Ченцов В.П., Шевченко В.Г., Мозговой А.Г., Покрасин М.А. Плотность и поверхностное натяжение тяжелых жидкометаллических теплоносителей. *Галлий и индий. Персп. материалы.* 2011. No. 3. С. 46—52. *Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgovoï A.G., Pokrasin M.A.* Density and surface tension of heavy liquid metal coolants. *Gallii i indii. Perspektivnyye materialy.* 2011. No. 3. P. 46—52 (In Russ.).
5. Иванова А.Г., Герасимов С.Ф. Зависимость температуры фазовых переходов эвтектического сплава Ga—Zn от его морфологии. *Измер. техника.* 2009. No. 1. С. 34—37. *Ivanova A.G., Gerasimov S.F.* Dependence of the phase transition temperature of the eutectic alloy Ga—Zn on its morphology. *Izmeritel'naya tekhnika.* 2009. No. 1. P. 34—37 (In Russ.).
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 2. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. С. 657—658. *Diagrams of the state of double metallic systems: Reference. Vol. 2. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1997. P. 657—658 (In Russ.).*
7. Puschin N.A., Stepanovič S., Stajič V. Über die Legierungen des Galliums mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und Aluminium. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1932. Vol. 209. Iss. 3. P. 329.
8. Predel B. Zustandsdiagramm und eigenschaften von Gallium-Zinn-Legierungen. *J. Less Common Metals.* 1964. Vol. 7. Iss. 5. P. 347—355.
9. Требухов А.А., Сармурзина Р.К., Сокольский Д.В. Исследование физико-химических свойств системы галлий—олово. *Журн. физ. химии.* 1985. No. 8. С. 2065—2067. *Trebuhov A.A., Sarmurzina R.K., Sokolskii D.V.* Study of the physicochemical properties of the gallium-tin system. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 1985. No. 8. P. 2065—2067 (In Russ.).
10. Брехаря Г.П. Влияние скорости охлаждения на переохлаждения металлов и сплавов и структурообразование: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск: ДГУ, 1976. *Brekharya G.P.* Influence of the cooling rate on supercooling of metals and alloys and structure formation: Abstract of the dissertation of PhD. Dnepropetrovsk: DGU, 1976 (In Russ.).
11. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. Донецк: Донбасс, 2011. *Aleksandrov V.D.* Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous media. Donetsk: Donbass, 2011 (In Russ.).
12. Александров В.Д., Постников В.А., Фролова С.О., Прокофьев С.В. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу: Пат. 83721 (Україна). 2008. *Aleksandrov V.D., Postnikov VA, Frolova S.O., Prokof'ev S.V.* Method of compatible cyclic and differential thermal analysis: Pat. 83721 (Ukraine). 2008 (In Ukr.).
13. Perepezko J.H. Nucleation in undercooled liquids. *Mater. Sci. Eng.* 1984. Vol. 65. Iss. 1. P. 125—135.
14. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. *Shestak Ya.* Theory of thermal analysis. Moscow: Mir, 1987 (In Russ.).
15. ГОСТ P532933-2009. Идентификация веществ и материалов (кривые нагревания и охлаждения по ТА, ДТА, ДСК, ТГА).

- GOST P532933-2009. Identification of substances and materials (heating and cooling curves for TA, DTA, DSC, TGA) (In Russ.).
16. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации. *Металлы*. 2014. No. 1. С. 19–24.
Aleksandrov V.D., Frolova S.A. Effect of the overheating of the gallium melt on its supercooling during solidification. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2014. No. 1. P. 14–19. DOI: 10.1134/S0036029514010042.
17. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn—Bi. *Расплавы*. 2003. No. 3. С. 14–21.
Aleksandrov V.D., Frolova S.A. The effect of thermal processing of the liquid phase on the crystallization of alloys in the Sn—Bi system. *Rasplavy*. 2003. No. 3. P. 14–21 (In Russ.).
18. Александров В.Д., Баранников В.Д. Исследование влияния термической предыстории капель олова и свинца на их кристаллизацию методом циклического термического анализа. *Хим. физика*. 1998. Т. 17. No. 10. С. 140–147.
Aleksandrov V.D., Barannikov V.D. Study of the influence of thermal history of tin and lead drops on their crystallization by cyclic thermal analysis. *Khimicheskaya fizika*. 1998. Vol. 17. No. 10. P. 140–147 (In Russ.).
19. Александров В.Д., Фролова С.А., Амерханова Ш.К. Особенности кристаллизации эвтектического сплава в системе галлий—олово. *Металлы*. 2016. No. 3. С. 47–52.
Aleksandrov V.D., Frolova S.A., Amerkhanova Sh.K. Solidification of the eutectic Ga—Sn alloy. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. No. 5. P. 437–442. DOI: 10.1134/S0036029516050025.
20. Er-Guang Jia, Ai-Qing Wu, Li-Jun Guo, C.S. Liu, Wen-Jun Shan, Zhen-Gang Zhu. Experimental evidence of the transformation from microheterogeneous to microhomogeneous states in Ga—Sn melts. *Phys. Lett. A*. 2007. Vol. 364. Iss. 6. P. 505–509. DOI: doi.org/10.1016/j.physleta.2006.12.048.
21. Zhao Xiaolin, Bian Xiufang, Wang Changchun, Li Yunfang. The evolution of coordination structure in liquid GaSn alloy. *Chinese J. Phys.* 2018. Vol. 56. Iss. 6. P. 2684–2688. DOI: doi.org/10.1016/j.cjph.2018.10.025.
22. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1973.
Stromberg A.G., Semchenko D.P. Physical chemistry. Moscow: Vysshaya shkola, 1973 (In Russ.).