

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА В СИСТЕМЕ «ГАЛЛИЙ-ИНДИЙ»

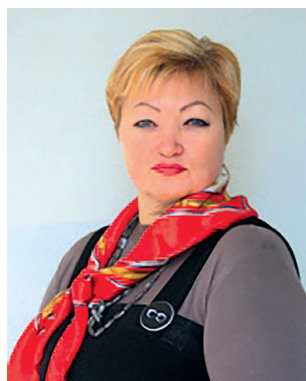
В. Д. Александров, д.х.н., проф.; С. А. Фролова, к.х.н., доцент; Д. А. Шкильнюк; Д. В. Мальцев
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

Аннотация. Методом циклического термического анализа исследовано влияние перегрева расплава эвтектического сплава Ga+14,2 мол.%In на величину предкристаллизационного переохлаждения на образцах массой 2 г. Установлено, что при перегревах жидкой эвтектики выше эвтектической температуры $T_9 = 288,3$ К и последующего охлаждения зависимость переохлаждения от перегрева имеет монотонно-возрастающий характер. Предельное значение переохлаждения составляет 25 К после предварительного прогрева расплава до 400 К. Установлено, что кристаллизация из переохлажденного состояния всегда носила «взрывной» характер со скоростью $\approx 40-45$ К/с. При этом на величину переохлаждения не влияли ни скорости охлаждения от 0,01 до 10 К/с, ни длительная (в течение нескольких часов) изотермическая выдержка расплава в перегретом и переохлажденном состояниях.

Ключевые слова: галлий, индий, эвтектический сплав, термический анализ, перегрев, предкристаллизационное переохлаждение, предельное переохлаждение.



**Александров
Валерий Дмитриевич**



**Фролова
Светлана Александровна**



**Шкильнюк
Давид Александрович**



**Мальцев
Дмитрий Валентинович**

Сплавы галлия с индием широко используются в различных областях техники. Так, эвтектические сплавы галлия с индием и оловом — для замены ртути в кварцевых термопарах, жидких растворах вакуумных аппаратов [1]. Низкотемпературные эвтектические сплавы с галлием используют для создания реперных температурных точек с целью градуировки средств измерения [2]. Особый интерес представляют сплавы с индием, особенно эвтектический, которые применяют для т.н. «холодной» пайки. Вместе с тем, галлий и его эвтектические сплавы с Sn, In и др. склонны к большим переохлаждениям и взрывной кристаллизации из этого состояния [3,4]. Т.к. для галлия [5] в зависимости от температуры прогрева жидкой фазы, а затем при охлаждении наблюдалось две разновидности кристаллизации — квазиравновесная (КРК) с практически отсутствием переохлаждения и неравновесно-взрывная (НКРК) с достаточно высоким переохлаждением (свыше 30 К), по-видимому, следовало ожидать таких же закономерностей и для эвтектического сплава Ga-In.

Диаграмма состояния Ga-In [6] (рис. 1) является диаграммой с односторонней ограниченной растворимостью со стороны In с максимальной растворимостью $\approx 2,5$ мол.% Sb. Согласно диаграмме, состав эвтектики — Ga+14,2 мол.% In, эвтектическая температура $T_9 = 288,3$ К. В заэвтектической области имеется β -твердый раствор на основе олова с ретроградным солидусом. Т.о., эвтектический сплав ниже температуры T_9 — это смесь кристаллов Ga и β -твердым раствором на основе In.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методом циклического термического анализа (ЦТА) [7] исследовано влияние величины перегрева ΔT^+ расплава эвтектического состава Ga + 14,2 мол.%

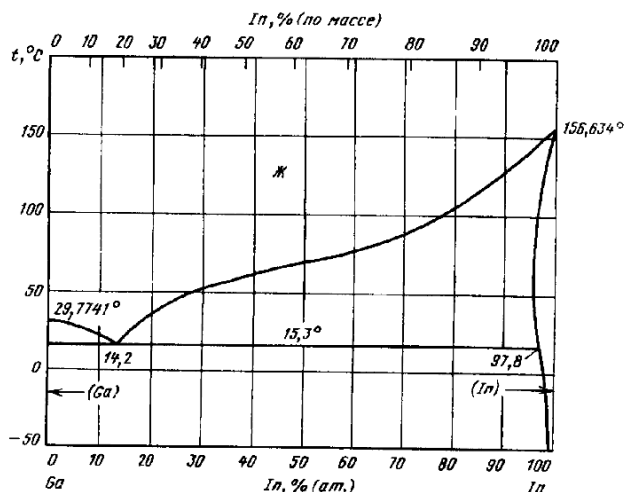


Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов в системе Ga-In

In ($\Delta T^+ = T - T_y$, $T > T_y$) относительно эвтектической температуры T_y на степень переохлаждения ΔT^- ($\Delta T^- = T_y - T_{min}$), где T_{min} – минимальная температура в области переохлаждения, при которой начинается кристаллизация).

Эвтектические сплавы готовили сплавлением компонентов галлия и олова (марки ОСЧ) соответствующего состава общей массой 0,5 г. При сплавлении компоненты нагревали в алундовом тигле до температуры 530 К, т.е. выше температур плавления In (428 К) и Ga (305 К) и перемешивали до полного растворения. Термоциклирование всех образцов (5 шт.) проводилось в одинаковых условиях в т.н. «безградиентной» печи сопротивления, специально сконструированной для метода ЦТА. Печь с образцом находилась в холодильной камере «Веко» с температурой 249 К. Температуру измеряли хромельалюмелевой (ХА) термопарой с помощью цифрового термометра UT325 с выходом на персональный компьютер. ХА-термопара через защитный тонкий кварцевый цилиндрический колпачок непосредственно опускалась в расплав. Погрешность измерения температуры составляла ~ 0,1 К. Нижнюю границу во всех циклах поддерживали постоянной (253-255 К), а верхнюю поэтапно увеличивали на 2-3 К относительно верхней границы предыдущего цикла. Скорость нагревания лежала в пределах 3-4 К/мин. При охлаждении температура печи (и образца) уменьшалась от 6,0 до 0,05 К/мин. по экспоненциальному закону $T = T_0 \exp(-\alpha t)$, где T_0 – температура на момент начала охлаждения, α – константа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате циклического нагревания и охлаждения эвтектического сплава Ga+14,2 мол.% In вблизи эвтектической температуры T_y удалось установить ряд эндо- и экзотермических эффектов и закономерностей.

На рис. 2 приведены некоторые кривые нагревания – охлаждения эвтектического сплава в координатах

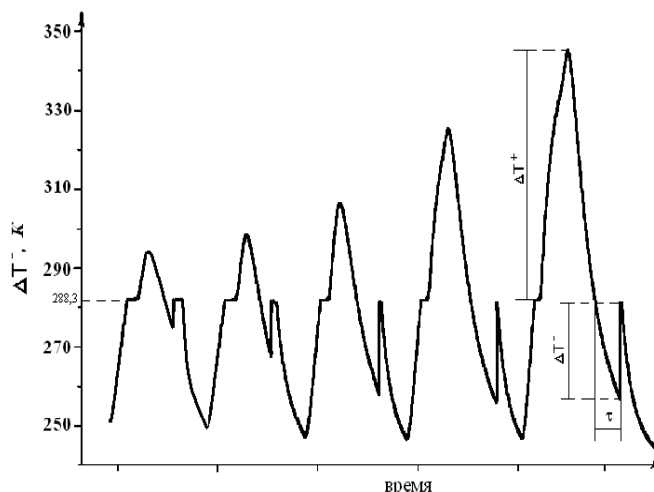


Рис. 2. Кривые нагревания-охлаждения эвтектического сплава Ga-In

температура T – время τ , показывающее увеличение предкристаллизационного переохлаждения ΔT^- в зависимости от перегрева ΔT^+ расплава.

Анализ термограмм на рис. 2 позволил установить наличие предкристаллизационных переохлаждений ΔT^- при любых перегревах эвтектического сплава. Переохлаждение отсутствовало только после предварительных слабых прогревов расплава до ~0,5 К. В этом случае имела место квазиравновесная кристаллизация при температуре T_y . При перегревах ΔT^+ расплава эвтектики относительно T_y и дальнейшего охлаждения наблюдалось увеличение величины переохлаждения ΔT^- до 25 К. Например, перегревам $\Delta T^+ = 9, 14, 17, 27, 30$ К соответствовали переохлаждения $\Delta T^- = 1, 3, 13, 23, 25$ К (рис. 2). Дальнейший перегрев жидкой эвтектики выше температуры T_y от 30 К до 100 К практически не влиял на средние переохлаждения $\langle \Delta T^- \rangle \approx 25$ К. Это переохлаждение можно считать предельным переохлаждением ΔT_{io}^- в условиях наших экспериментов.

Т.о., при нагреве жидкой эвтектики до любых температур выше T_y и последующем охлаждении кристаллизация всегда происходила с предкристаллизационным переохлаждением ΔT^- и носила неравновесно-взрывной характер на начальном этапе с быстрым подъемом температуры со скоростью 30-40 К/с. Последующая кристаллизация шла равновесно при температуре T_y .

На рис. 3 на основании ~100 термоциклов нагревания и охлаждения приведен обобщающий график зависимости ΔT_{y}^- от ΔT^+ для эвтектического сплава.

Для эвтектического сплава зависимость ΔT^- от ΔT^+ имеет вид:

$$\Delta T^- = \frac{\Delta T_{io}^-}{1 + \exp(-c(\Delta T^+ - d))}, \quad (3)$$

где $\Delta T_{io}^- = 25$ К, $c = 0,28$ К⁻¹, $d = 6,0$ К.

Из рис. 3 видно, что зависимость ΔT^- от ΔT^+ для эвтектического сплава, как и у галлия, при увеличении перегрева ΔT^+ до 25 К носила монотонно-возрастающий

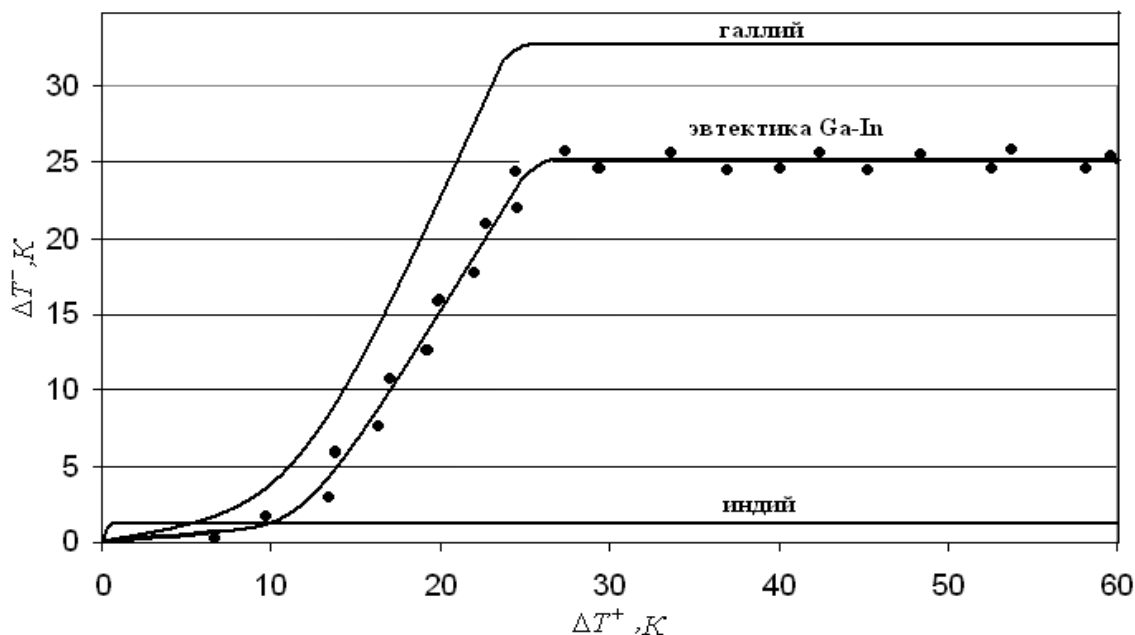


Рис. 3. График зависимости для эвтектического сплава Ga-In

характер, при дальнейших перегревах более 25 К величина ΔT^- практически не менялась. Кристаллизация индия носила квазиравновесный характер практически без переохлаждения.

Трактовать эти результаты возможно с точки зрения кластерно-коагуляционной структуры. Эвтектика Ga-In состоит из галлия, имеющего орторомбическую кристаллическую решетку [8-10], в узлах которой находится двухатомный Ga_2 , и твердого раствора на основе индия с тетрагональной решеткой [8-10]. В перегретом расплаве эвтектики сохраняются кристаллоподобные кластеры, концентрация которых зависит, видимо, от величины перегрева. При охлаждении эвтектического сплава от температур $0 \leq \Delta T^+ \leq 25$ К за время τ (рис. 2) т.н. инкубационного периода происходит зарождение кристаллов из кристаллоподобных кластеров, а далее их объединение в устойчивый зародыш, готовый к росту. Различная концентрация кристаллоподобных кластеров приводит к тому, что эвтектики, охлажденные от разных температур, имеют разную величину предкристаллизационного переохлаждения. Чем меньше перегрев расплава эвтектики, тем больше кристаллоподобных кластеров, сохраняется в расплаве. При температурах $\Delta T^+ > 25$ К разрушаются почти все кристаллоподобные кластеры, и кристаллизация такого расплава происходит с максимальным предкристаллизационным переохлаждением $\Delta T^- = 25$ К.

- Александров В.Д., Фролова С.А., Амерханова Ш.К. Особенности кристаллизации эвтектического сплава в системе галлий-олово // *Металлы*. – Москва. – 2016. – № 3. – С. 47-52.
- Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации // *Металлы*. – Москва, Россия. – 2014. – № 1. С. 19-24.
- Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn-Bi // *Расплавы*. – Москва. – 2003. – № 3. – С. 14-21.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем ред. Лякишева Н.П. *Машиностроение*, 1996-2000 г.
- Александров В.Д., Постніков В.А., Фролова С.О., Прокоф'єв С.В. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу // *Патент на винахід*. – 2008. – № 83721. – Бюл. № 15 від 11.08.2008р.
- Глазов В.М. *Основы физической химии. Учебное пособие для ВТУЗов*. – М.: Высшая школа, 1981. – 456 с.
- Свойства элементов // *Под ред. Дрица М.Е.* – М.: *Металлургия*. – 1985. – 672 с.
- Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. *Химическая термодинамика*. – М.: *Металлургия*. – 1974. – 256 с.

Список литературы

- Ченцов В.П., Шевченко В.Г., Мозговой А.Г., Покрасин М.А. Плотность и поверхностное натяжение тяжелых жидкометаллических теплоносителей. *Галлий и индий // Перспективные материалы*. – 2011, № 3. – С. 46-52.
- Яценко С.П. *Галлий. Взаимодействие с металлами*. – Москва: изд-во «Наука». – 1974. – С. 26-28.