

**РАСЧЕТ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ Ga-Al И Ga-Sn  
В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ****М.А.Захаров****CALCULATION OF PHASE DIAGRAMS FOR BINARY SOLUTIONS Ga-Al AND Ga-Sn  
WITHIN THE FRAMEWORK OF THE GENERALIZED LATTICE MODEL****M.A.Zakharov***Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, Maxim.Zakharov@novsu.ru*

На основе обобщенной решеточной модели теоретически описаны моно- и невариантные фазовые равновесия в бинарных растворах эвтектического типа Ga-Al и Ga-Sn. Найдены параметры обобщенной решеточной модели для указанных систем, выполнен расчет концентрационных зависимостей кривых ликвидуса, солидуса и сольвуса данных бинарных растворов с учетом ограниченной растворимости одного из компонентов в твердом состоянии. Проведено согласованное моделирование диаграмм состояния бинарных растворов Ga-Al и Ga-Sn во всей области концентраций. Выполнено сравнение построенных диаграмм состояния с имеющимися экспериментальными данными, установлено их хорошее качественное соответствие. Разработанный термодинамический подход позволяет строить практически любые бинарные диаграммы состояния эвтектического типа с учетом ограниченной растворимости одного из компонентов в твердом состоянии.

**Ключевые слова:** диаграммы состояния, бинарные растворы, легкоплавкие сплавы, эвтектические системы, химическая термодинамика

**Для цитирования:** Захаров М.А. Расчет диаграмм состояния бинарных растворов Ga-Al и Ga-Sn в рамках обобщенной решеточной модели // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2021. №4(125). С.29-32. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).29-32](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).29-32)

In the framework of the generalized lattice model the mono- and nonvariant equilibria in the binary solutions Ga-Al and Ga-Sn are described. The parameters of the generalized lattice model for these systems are obtained, and the concentration dependences of the liquidus, solidus, and solvus curves of these binary solutions are calculated in the presence of solubility of one of the components in solid state. A consistent construction of the phase diagrams of binary solutions Ga-Al and Ga-Sn was derived for the whole concentration range. The comparison of the constructed phase diagrams with the available experimental data is performed, and their good qualitative correspondence is established. The developed thermodynamic approach makes it possible to construct almost any eutectic-type binary phase diagrams calculated in the presence of solubility of one of the components in solid state.

**Keywords:** phase diagrams, binary solutions, eutectic alloys, eutectic systems, chemical thermodynamics

**For citation:** Zakharov M.A. Calculation of phase diagrams for binary solutions Ga-Al and Ga-Sn within the framework of the generalized lattice model // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2021. №4(125). P.29-32. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).29-32](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).29-32)

## 1. Введение

Бинарные растворы Ga-Al и Ga-Sn, будучи легкоплавкими сплавами, находят широкое применение в различных областях современной промышленности. При этом основным востребованным свойством таких растворов является низкая температура плавления. Это свойство, в частности, используется для пайки микросхем, которые могут выйти из строя из-за перегрева при пайке традиционными припоями. Кроме того, перспективными областями применения легкоплавких сплавов Ga-Al и Ga-Sn являются производство жидкометаллических теплоносителей, системы раннего оповещения возгораний (датчики температуры), микроэлектроника (покрытия, припой), медицина (протезирование) и т.д. Этим обусловлено значительное количество работ по исследованию механических и физико-химических свойств растворов Ga-Al и Ga-Sn (см., напр., [1-3]). В связи с этим исследование фазовых равновесий в системах Ga-Al и Ga-Sn в широком интервале температур и концентраций представляет собой важную задачу физического

материаловедения и физико-химического анализа. При этом следует отметить, что большинство данных по фазовым равновесиям в указанных бинарных растворах являются преимущественно экспериментальными [4], что затрудняет прогнозирование механических и тепловых свойств сплавов Ga-Al и Ga-Sn при изменении их составов и/или температуры. Данная работа посвящена теоретическому построению фазовых диаграмм растворов Ga-Al и Ga-Sn в рамках обобщенной решеточной модели (см., напр., [5-7]).

## 2. Модель

Согласно данным [4], диаграммы состояния бинарных растворов Ga-Al и Ga-Sn относятся к одному типу фазовых диаграмм эвтектического типа при наличии растворимости одного компонента в твердом состоянии (см.рис.1).

Метод расчета подобных диаграмм состояния в рамках обобщенной решеточной модели был предложен в работе [8]. Как видно из рис.1, данная эвтектическая диаграмма характеризуется ограниченной растворимостью одного компонента в твердом состоянии и

отсутствием растворимости в твердом состоянии второго компонента. При этом на диаграмме существует область гомогенности, отвечающая  $\alpha$ -твердому раствору. Границы области гомогенности определяются правыми ветвями солидуса и сольвуса и осью  $x = 1$ .

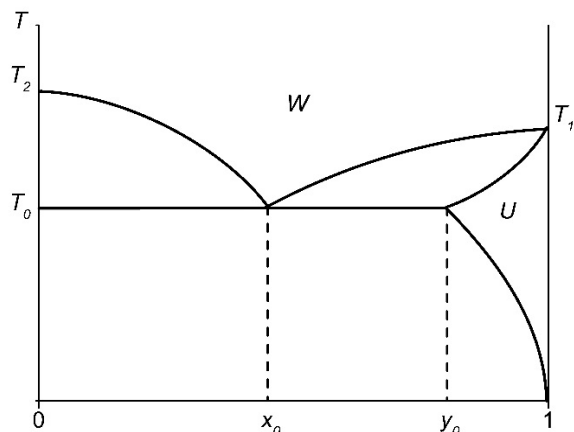


Рис.1. Диаграмма состояния эвтектического типа при наличии растворимости одного из компонентов в твердом состоянии

Расчет диаграммы состояния сводится к моделированию соответствующих двухфазных равновесий выше (или ниже) температуры эвтектики. Так, в частности, задача расчета кривых ликвидуса, солидуса и сольвуса распадается на три части [8-10]:

i. Равновесие жидкость— твердый  $\alpha$ -раствор ( $x > x_0, y > y_0, T > T_0$ ):

$$T(x, y) = \frac{q_1 T_1 + W_R \lambda \left( \frac{1-x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2 - U_R \lambda \left( \frac{1-y}{y + \lambda(1-y)} \right)^2}{q_1 - \ln \left( \frac{x}{y} \right)} = \frac{q_2 T_2 + W_R \left( \frac{x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2 - U_R \left( \frac{y}{y + \lambda(1-y)} \right)^2}{q_2 - \ln \left( \frac{1-x}{1-y} \right)}. \quad (1)$$

ii. Равновесие жидкость—твердый компонент B ( $x < x_0, T > T_0$ ):

$$q_2(T_2 - T(x)) + T \ln(1-x) + W_R \frac{x^2}{(x + \lambda(1-x))^2} = 0. \quad (2)$$

iii. Наконец, для двухфазного равновесия твердый  $\alpha$ -раствор—твердый компонент B ( $y > y_0, T < T_0$ ) имеем

$$T(y) \ln(1-y) + U_R \frac{y^2}{(y + \lambda(1-y))^2} = 0. \quad (3)$$

Здесь  $x$  и  $y$  — мольные доли первого (правого) компонента в жидкой фазе и в твердом  $\alpha$ -растворе соответственно,  $W$  и  $U$  — аналоги энергии смешения расплава и твердого  $\alpha$ -раствора ( $W_R = W/R$ ,  $U_R = U/R$ ,  $R$  — универсальная газовая постоянная),  $T$  — темпе-

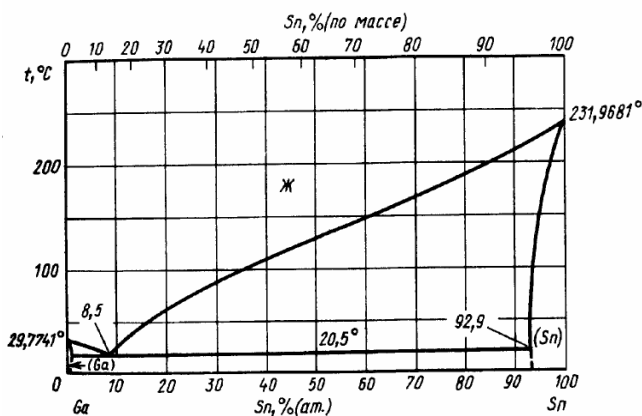
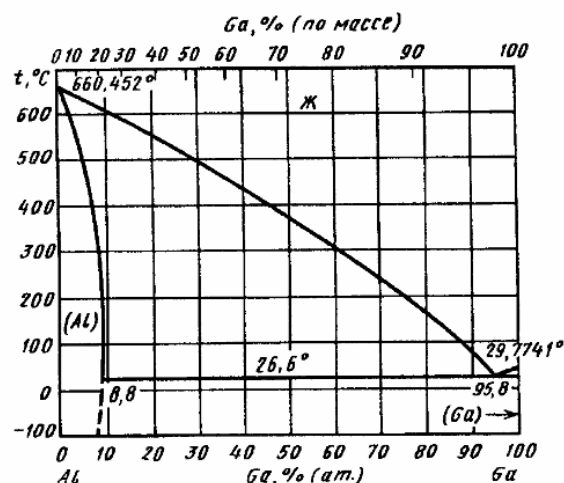
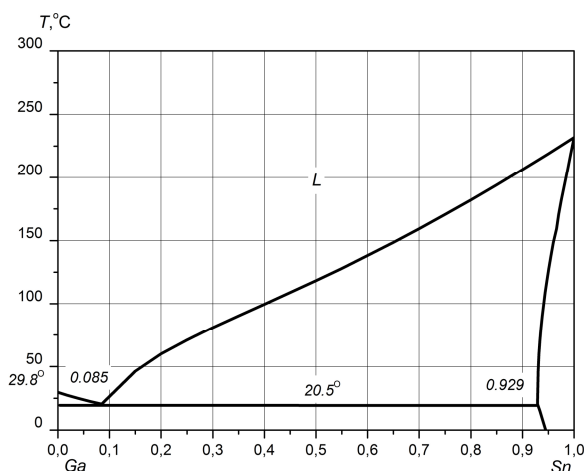
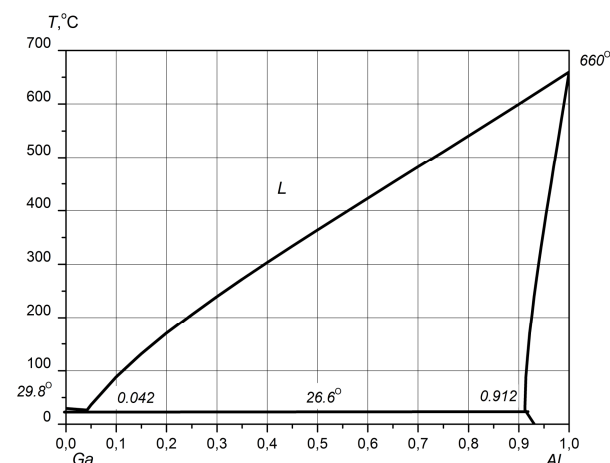


Рис.2. Результаты моделирования диаграмм состояния Ga-Al, Ga-Sn (слева) и экспериментальные диаграммы состояния [4] (справа)

ратура в энергетических единицах, приведенные к абсолютной шкале,  $\lambda = \omega_2 / \omega_1$ , здесь  $\omega_i$  — «собственный» размер атомов  $i$ -го компонента.

В формулах (1) и (2) введены обозначения  $q_i = \Delta H_i / RT_i$ , где  $\Delta H_i$  — скрытые теплоты перехода жидкость–твердое тело в чистых компонентах,  $T_i$  — температуры плавления чистых компонентов.

Решение уравнения (1) определяет правую ветвь ликвидуса и правую ветвь солидуса рассматриваемой диаграммы состояния. Решение уравнения (2) позволяет определить левую ветвь ликвидуса и левую ветвь солидуса. Наконец, решение уравнения (3) определяет левую и правую ветви сольвуса данной диаграммы. При этом параметры обобщенной решеточной модели для данного типа фазовой диаграммы ( $\tilde{W}, \tilde{U}, \lambda$ ) находятся из условий невариантного эвтектического равновесия с учетом того, что в силу отсутствия растворимости  $A$  в  $B$  в твердом состоянии химический потенциал компонента  $B$  в твердой фазе не должен иметь концентрационной зависимости, совпадая тем самым со своим стандартным значением [8].

Перейдем теперь к расчету фазовых равновесий в бинарных растворах Ga-Al и Ga-Sn.

### 3. Моделирование фазовых диаграмм Ga-Al и Ga-Sn

На основе предложенной модели были теоретически рассчитаны диаграммы состояния эвтектического типа Ga-Al и Ga-Sn с учетом растворимости одного из компонентов в твердом состоянии. В таблице приведены результаты расчета параметров обобщенной решеточной модели для данных растворов. При нахождении параметров  $q_i$  использовались справочные данные по скрытым теплотам перехода жидкость–твердое тело [11]. На основании решения системы (1)–(3) получены соответствующие диаграммы состояния (см. рис.2). Отметим, что результаты теоретических расчетов согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными [4].

Параметры обобщенной решеточной модели для Ga-Al и Ga-Sn

| $A-B$ | $q_1$ | $q_2$ | $\lambda$ | $(\tilde{W}, K)$ | $(\tilde{U}, K)$ |
|-------|-------|-------|-----------|------------------|------------------|
| Ga-Al | 1,379 | 2,218 | 0,016     | 11               | 731              |
| Ga-Sn | 1,684 | 2,218 | 0,551     | 263              | 844              |

### 4. Заключение

Диаграммы состояния, полученные методом, описанным в работе [6], хорошо согласуются с обобщенными диаграммами бинарных систем Ga-Al и Ga-Sn, представленными в [4]. При этом наблюдается практически полное соответствие расчетных и экспериментальных кривых ликвидуса, солидуса и сольвуса. В заключение сформулируем основные результаты работы. В рамках обобщенной решеточной модели были выполнен расчет диаграмм состояния бинарных растворов Ga-Al и Ga-Sn во всей области concentra-

ций, а также проведено качественное сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Отметим также, что обобщенная решеточная модель может быть применена для построения фазовых диаграмм практически любых реальных бинарных растворов рассмотренного типа.

1. Магомедов А.М. Исследование строения расплавов эвтектической системы галлий-олово // ТБТ. 1984. Т.22. Вып.6. С.1212–1214.
2. Glickman E.E. Fast penetration of Ga in Al: liquid metal embrittlement near the threshold of grain boundary wetting // Zeitschrift fur Metallkunde. 2005. Vol.96. №10. P.1204–1210.
3. Сарычев К.Ю., Мясникова В.И., Волошина М.С. и др. Реализация эффекта Ребиндера в системе алюминий–галлий по бинарной схеме // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т.322. №2. С.140–142.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3-х тт. / Под ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000.
5. Zakharov A.Yu., Zakharov M.A., Loginova O.V. Connection between generalized lattice model of multicomponent systems and Ginzburg-Landau theory // Int. J. Quant. Chem. 2004. Vol.100. P.435–441.
6. Zakharov A.Yu., Zakharov M.A., Lebedev V.V. Generalized lattice model of multicomponent equilibrium and non-equilibrium systems // Int. J. Quant. Chem. 2005. Vol.104. P.126–132.
7. Zakharov M.A. Statistical thermodynamics of ternary solid solutions with interdependent components // Russ. J. Phys. Chem. 2001. Vol.75. P.S113–S117.
8. Захаров М.А. Расчет основных типов диаграмм состояния бинарных растворов в рамках обобщенной решеточной модели // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки 2016. №7(98). С.22–26.
9. Корзун Е.Л., Терехов С.В. Расчет термодинамических свойств жидких растворов // ЖФХ. 1987. Т.61. №5. С.1186–1189.
10. Терехов С.В., Радченко В.Н. Функции смешения двойных растворов тугоплавких металлов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1990. №3. С.8–11.
11. Таблицы физических величин / Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

### References

1. Magomedov A.M. Issledovanie stroeniya rasplavov evtekicheskoy sistemy gallij-olovo [Investigation of the structure of melts of the eutectic gallium-tin system]. Teplofizika Vysokikh Temperatur – Thermophysics of High Temperatures, 1984, v. 22., no. 6, pp. 1212–1214.
2. Glickman E.E. Fast penetration of Ga in Al: liquid metal embrittlement near the threshold of grain boundary wetting. Zeitschrift fur Metallkunde, 2005, v. 96, no. 10, pp. 1204–1210.
3. Sarychev K.Yu., Myasnikova V.I., Voloshina M.S., Kononov S.V., Gromov V.E. Realizaciya effekta Rebintera v sisteme alyuminij–gallij po binarnoj skheme [Implementation of the Rebinder effect in the aluminum-gallium system according to the binary scheme]. Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, 2013, v. 322, no. 2, pp. 140–142.
4. Liakishev N.P., ed. Diagrammy sostoianiia dvoynkh metallicheskih sistem [Phase diagrams of binary metal systems]. In 3 vols. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996–2000.
5. Zakharov A.Yu., Zakharov M.A., Loginova O.V. Connection between generalized lattice model of multicomponent systems and Ginzburg-Landau theory. Int. J. Quant. Chem., 2004, vol. 100, pp. 435–441.
6. Zakharov A.Yu., Zakharov M.A., Lebedev V.V. Generalized lattice model of multicomponent equilibrium and non-equilibrium systems. Int. J. Quant. Chem., 2005, vol. 104, pp. 126–132.

7. Zakharov M.A. Statistical thermodynamics of ternary solid solutions with interdependent components. Russ. J. Phys. Chem., 2001, vol. 75, pp. S113-S117.
8. Zakharov M.A. Raschet osnovnyh tipov diagramm sostoyaniya binarnykh rastvorov v ramkah obobshchennoj reshetchnoj modeli [Calculation the basic types of binary phase diagrams in the framework of the generalized lattice model]. Vestnik Novgorodskogo gosudarstvennogo universiteta – Vestnik NovSU, 2016, no. 7(98), pp. 22-26.
9. Korzun E.L., Terekhov S.V. Raschet termodinamicheskikh svoystv zhidkikh rastvorov [Assessment of thermodynamic properties of liquid solutions]. Zhurnal fizicheskoi khimii – Journal of Physical Chemistry, 1987, vol. 61, no. 5, pp. 1186-1189.
10. Terekhov S.V., Radchenko V.N. Funktsii smesheniia dvoynykh rastvorov tugoplavkikh metallov [Mixture functions of binary solutions of high-melting metals]. Izvestiia vuzov: Chernaia metallurgiya – Izvestiya. Ferrous Metallurgy, 1990, no. 3, pp. 8-11.
11. Kikoin I.K., ed. Tablicy fizicheskikh velichin [Tables of physical quantities]. Moscow, Atomizdat Publ, 1976. 1008 p.