

## TERMODINAMIČKI PRORAČUN FAZNOG DIJAGRAMA Al-Sn-Ga SISTEMA

### THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE Al-Sn-Ga PHASE DIAGRAM

Doc. dr. Ljubiša Balanović<sup>1</sup>, docent, prof. dr. sc. Dragana Živković<sup>1</sup>, redovni profesor,  
prof. dr. sc. Dragan Manasijević<sup>1</sup>, vanredni profesor,  
Prof. dr. Jožef Medved<sup>2</sup>, doc. dr. Maja Vončina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor  
Bor, Srbija

<sup>2</sup>University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering  
Ljubljana, Slovenia

**Ključne riječi:** termodinamičko predviđanje, ternerni sistem, Al-Sn-Ga legure

#### SAŽETAK

*Trojni fazni dijagram sistema Al-Ga-Sn je proračunat korišćenjem optimizovanih termodinamičkih podataka za sastavne binarne sisteme na osnovu CALPHAD metode. Proračunato je četiri vertikalna preseka i to: Ga<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>-Al, Al<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>-Ga, Al<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>-Sn, i Al<sub>0,9</sub>GaSn<sub>0,1</sub>-Ga. Takođe u radu je prezentovana likvidus projekcija i izotermalni preseci ternernog Al-Ga-Sn sistema na 25, 100, 200 i 300 °C. Poredjenje sa dostupnim literaturnim podacima pokazuje dobro međusobno slaganje.*

**Keywords:** thermodynamic prediction, ternary system, Al-Sn-Ga alloys

#### ABSTRACT

*Phase diagram of the Al-Sn-Ga ternary system was calculated using optimized thermodynamic parameters for binary sub-systems based on CALPHAD method. Four vertical sections were calculated: Ga<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>-Al, Al<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>-Ga, Al<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>-Sn, and Al<sub>0,9</sub>GaSn<sub>0,1</sub>-Ga. Calculated liquidus projection of the Al-Sn-Ga ternary system and isothermal sections at 25, 100, 200 i 300 °C were also presented. Comparison with available literature data was done, and good mutual agreement was noticed.*

#### 1. UVOD

Legure na bazi Al-Sn su našle široku primenu u industriji kao materijali za klizne ležajeve zbog dobrih triboloških i antifrikcionih osobina [1-3]. Dodatak niskotopivog galijuma omogućuje i njihovu aplikaciju kao kontaktne legure u proizvodnji poluprovodničkih elemenata [4, 5]. U literaturi nema puno podataka o termodinamici ovog sistema. Gaune i saradnici [5] izmerili su entalpije mešanja na 720°C koristeći visoko temperaturnu mikrokalorimetriju, a Hoch [6] je merenjem elektromotornih sila odredio parcijalnu slobodnu energiju, kao i parcijalne veličine za aluminijum koristeći Hoch-Arpshofen model. Yang i

saradnici [7] su proračunali entalpije formiranja koristeći model molekularne interakcije zapremine, dok su Straumal i saradnici [8] ispitivali uticaj granice zrna na osobine različitih legura. O faznom dijagramu sistema Al-Ga-Sn nema adekvatnih relevantnih podataka, izuzev postojećih, ali nepotpunih podataka za nekoliko sastavnih preseka [9, 10].

## 2. TEORIJSKE OSNOVE

CALPHAD (Calculation of Phase Diagram) pristup, utemeljen od strane Kaufmana [11] i Hilerta [12], zasniva se na činjenici da fazni dijagram predstavlja sliku termodinamičkih svojstava ispitivanog sistema. Razvoj CALPHAD metode je omogućio proračun faznih višekomponentnih sistema i bazira se na osnovnim termodinamičkim principima. Dakle, ako su termodinamičke osobine sastavnih binarnih sistema poznate, moguće je načiniti kalkulaciju višekomponentnog faznog dijagrama.

Početni korak u termodinamičkom modelovanju i optimizaciji na osnovu CALPHAD metode je sakupljanje i klasifikacija eksperimentalnih podataka o faznim ravnotežama i termodinamici ispitivanog sistema. Potrebno je da se za sve faze prisutne u sistemu definiše zavisnost Gibbsovih energija u funkciji temperature, pritiska i sastava.

Gibbsova energija višekomponentne faze se prema CALPHAD metodi [12, 14], može izraziti sledećim izrazom:

$$G^f = \sum_i x_i {}^o G_i^f + \Delta G^{id} + \Delta G^E \quad ... (1)$$

gde je:  $G^f$  - molarna Gibbsova energija faze [J/mol],  $G_i^f$  - molarna Gibbsova energija čiste komponente i. (Zavisnosti molarnih Gibbsovih energija čistih elemenata od temperature u različitim kristalnim strukturama su definisane od strane SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)),  $x_i$  - molski udio komponente i u fazi,  $\Delta G^{id}$  - molarna Gibbsova energija mešanja idealnog rastvora [J/mol], definisana kao:

$$\Delta G^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad ... (2)$$

$\Delta G^E$  - molarna ekscesna Gibbsova energija mešanja [J/mol], koja se izražava na osnovu Redlich-Kister-Muggianu jednačine. U slučaju trojnog sistema ova jednačina ima sledeći oblik:

$$\Delta G_{i,j,k}^E = \Delta G_{i,j}^E + \Delta G_{j,k}^E + \Delta G_{k,i}^E + x_i x_j x_k L_{i,j,k} \quad ... (3)$$

gde je:  $\Delta G_{i,j}^E$  - molarna ekscesna Gibbsova energija za sastavni dvokomponentni sistem definisana Redlich-Kister jednačinom:

$$\Delta G_{i,j}^E = x_i x_j \left( \sum_{m=0}^n {}^m L_{i,j} (x_i - x_j)^m \right) \quad ... (4)$$

$L_{i,j}$  i  $L_{i,j,k}$  su dvokomponentni i trokomponentni temperaturno zavisni parametri koji se određuju u procesu termodinamičke optimizacije, na osnovu raspoloživih eksperimentalnih

termodinamičkih i podataka o faznoj ravnoteži ispitivanog sistema.

Termodinamički parametri čistih elemenata [15] i sastavnih binarnih sistema [16-18], korišćeni u ovom radu, su prikazani u tabelama 1. i 2.

*Tabela 1. Promena Gibbsove energije čistih elemenata u različitim kristalnim strukturama u odnosu na standardno referentno stanje (SER) - ( $G_{phase}^{\text{phase}} - G_{\text{SER}}^{\text{SER}}$ ) (Lattice stability) (J/mol) [15]*

Elemenat	Faza		Promena Gibbsove energije / Jmol <sup>-1</sup>	Opseg temperature / K
Sn	L	${}^oG_{Sn}^L - {}^oG_{Sn}^{bct}$	7103.092 - 14.087767 T + 147.031 x 10 <sup>-20</sup> T <sup>7</sup> 6971.586 - 13.814383 T + 123.07 x 10 <sup>23</sup> T <sup>-9</sup>	(100 < T < 505.078) (505.078 < T < 3000)
	(αSn)	${}^oG_{Sn}^{(\alpha Sn)} - {}^oG_{Sn}^{bct}$	-1621.091 - 8.757666 T + 2.886 T ln(T) - 8.6516 x 10 <sup>-3</sup> T <sup>2</sup> + 5.921567 x 10 <sup>-6</sup> T <sup>3</sup> + 7175 T <sup>-1</sup> -3724.473 + 48.56447 T - 7.011 T ln(T) + 10.73045 x 10 <sup>-3</sup> T <sup>2</sup> - 0.392367 x 10 <sup>-6</sup> T <sup>3</sup> + 87575 T <sup>-1</sup> -3207.866 + 39.403225 T - 5.6140771 T ln(T) + 10.294918 x 10 <sup>-3</sup> T <sup>2</sup> - 1.33672 x 10 <sup>-6</sup> T <sup>3</sup> + 59416 T <sup>-1</sup> -11587.725 + 100.841271 T - 13.3160285 T ln(T) + 8.239147 x 10 <sup>-3</sup> T <sup>2</sup> - 0.838684 x 10 <sup>-6</sup> T <sup>3</sup> + 1078700 T <sup>-1</sup> + 1.2307 x 10 <sup>25</sup> T <sup>-9</sup> -2652.392 + 8.399655 T + 123.07 X 1023 T <sup>-9</sup>	(100 < T < 250) (250 < T < 298.15) (298.15 < T < 505.078) (505.078 < T < 800) (800 < T < 3000)
	(Al)	${}^oG_{Sn}^{(Al)} - {}^oG_{Sn}^{bct}$	5510 - 8.46 T	(100 < T < 3000)
Al	L	${}^oG_{Al}^L - {}^oG_{Al}^{fcc}$	11005.045 - 11.84185 T + 79.34 x 10 <sup>-21</sup> T <sup>7</sup> 10482.37 - 11.253927 T + 1230.622 x 10 <sup>25</sup> T <sup>-9</sup>	(298.15 < T < 933.473) (933.473 < T < 2900)
	(αSn)	${}^oG_{Al}^{(\alpha Sn)} - {}^oG_{Al}^{fcc}$	30 T	(298.15 < T < 2900)
	(βSn)	${}^oG_{Al}^{(\beta Sn)} - {}^oG_{Al}^{fcc}$	10083 - 4.813 T	(298.15 < T < 2900)
Ga	L	${}^oG_{Ga}^L - {}^oG_{Ga}^{\text{orthorhomb}}$	5491.298 - 18.073995 T - 70.171 x 10 <sup>-18</sup> T <sup>7</sup> 5666.455 - 18.681147 T - 164.547 x 10 <sup>21</sup> T <sup>-9</sup>	(200 < T < 302.91) (302.91 < T < 4000)
	(αSn)	${}^oG_{Ga}^{(\alpha Sn)} - {}^oG_{Ga}^{\text{orthorhomb}}$	20900 - 2 T	(200 < T < 4000)
	(βSn)	${}^oG_{Ga}^{(\beta Sn)} - {}^oG_{Ga}^{\text{orthorhomb}}$	3846 - 9.8 T	(200 < T < 4000)
	(Al)	${}^oG_{Ga}^{(Al)} - {}^oG_{Ga}^{\text{orthorhomb}}$	3800 - 10.2 T	(200 < T < 4000)

Redlich-Kister parametri za sastavne dvokomponentne sisteme [16-19], su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Redlich-Kister (RK) parametri za sastavne dvokomponentne sisteme (J/mol) [16-19]

System $ij$		$L_{ij}^0(T)^*$			$L_{ij}^1(T)^*$			$L_{ij}^2(T)^*$			Ref
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	
Al-Sn	LIQUID	16329.85	- 4.98306	/	4111.97	- 1.15145		1765.43	- 0.5739	/	Fries i saradnika [16]
	$\beta$ (Sn)	14136.95	4.71231	/	/	/	/	/	/	/	
	(Al)	45297.84	8.39814								
Al-Ga	LIQUID	2613.3	- 2.94533	/	692.4	- 0.09271	/	319.5	/	/	Watson [17]
	(Al)	9195.8	8.18764	/	-7678.5	/	/	/	/	/	
	(Sn)	80	/	/	/	/	/	/	/	/	
Ga-Sn	LIQUID	3369.7	0.03854	/	528.9	-0.1145	/	/	/	/	Anderson, Ansara [18]
	$\beta$ (Sn)	6700	/	/	/	/	/	/	/	/	
	(Al)	6700	/								
	$\alpha$ (Sn)	80	/	/	/	/	/	/	/	/	

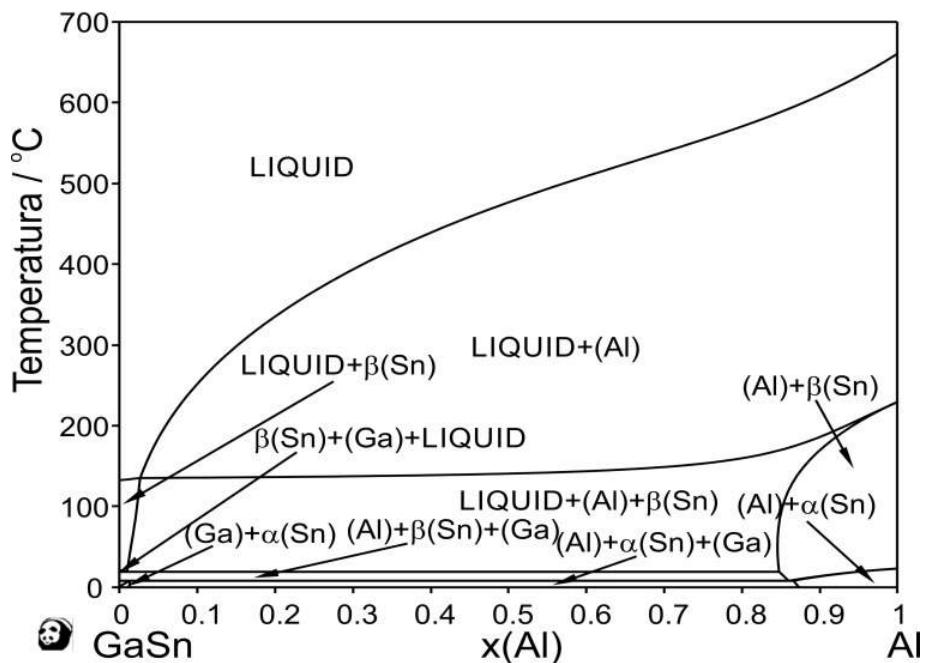
$$^* L = A + B * T + C * T * \ln T$$

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

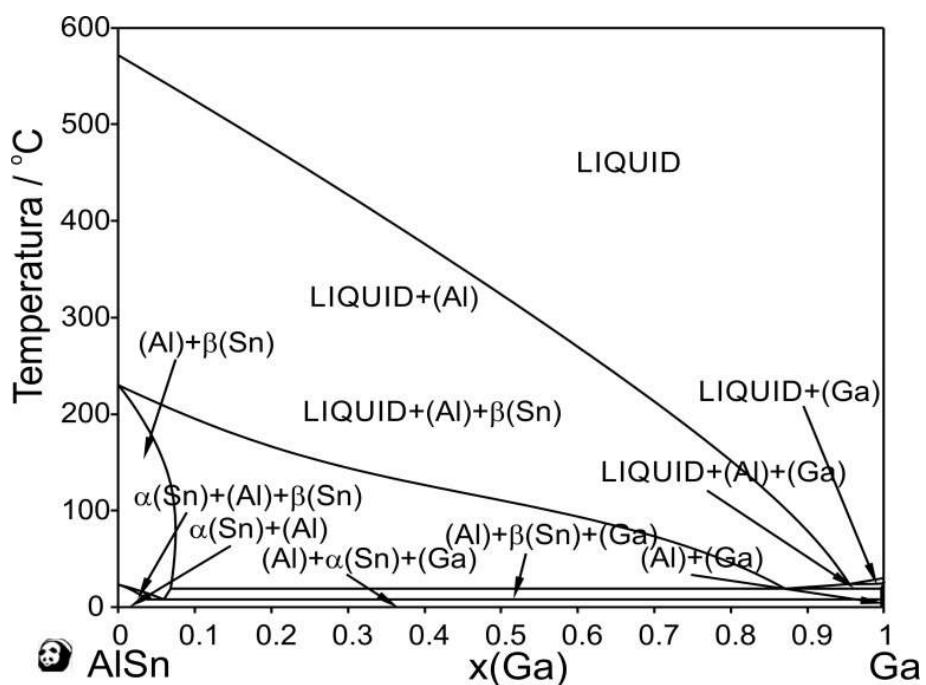
Na osnovu termodinamičkih parametara sastavnih binarnih sistema (Tabela 1. i 2.), korišćenjem CALPHAD metode i termodinamičkog softvera PANDAT, izvršen je proračun faznih dijagrama pomenutih vertikalnih preseka trokomponentnog sistema Al-Ga-Sn i identifikovana je trojna eutektička reakcija na 18.8°C (E1) (Tabela 3). Na datoj temperaturi u ravnoteži su tečna faza i čvrsti rastvori na bazi (Al), (Ga) i (Sn). Proračunati fazni dijagrami vertikalnih preseka Al-Ga-Sn prikazani su na slikama 1 - 4.

Tabela 3. Reakcije koje se odvijaju u trokomponentnom Al-Ga-Sn sistemu

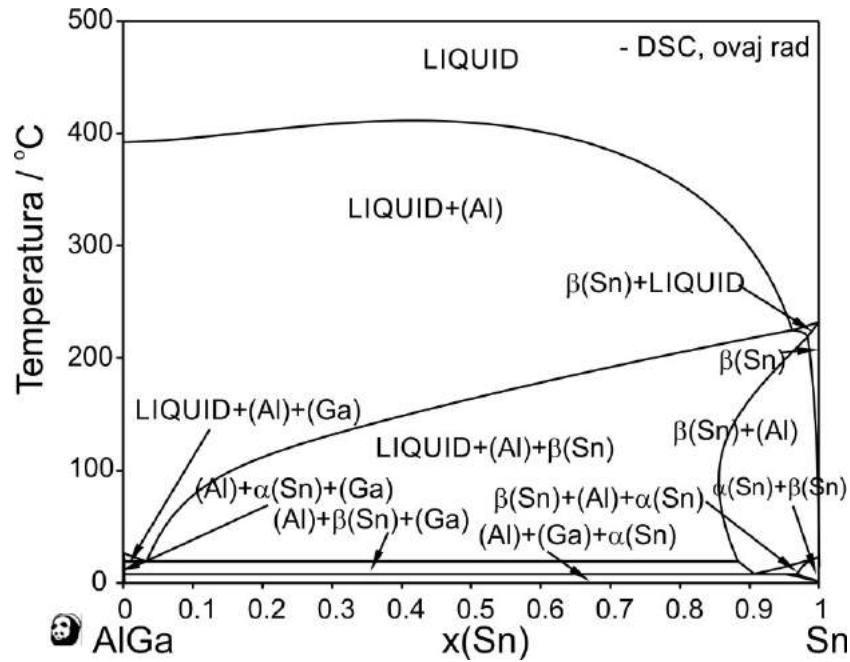
T (°C)	Reakcija	Tip	Faze	Sastav faza (at. %)		
				Al	Ga	Sn
18.8	$L \leftrightarrow (Al)+(Ga)+(Sn)$	E1	L	2	91	7
			(Al)	~92	~8	0
			(Ga)	0	100	0
			(Sn)	0	~6	94



Slika 1. Proračunat fazni dijagram vertikalnog preseka za odnos  $\text{Ga:Sn}=1:1$

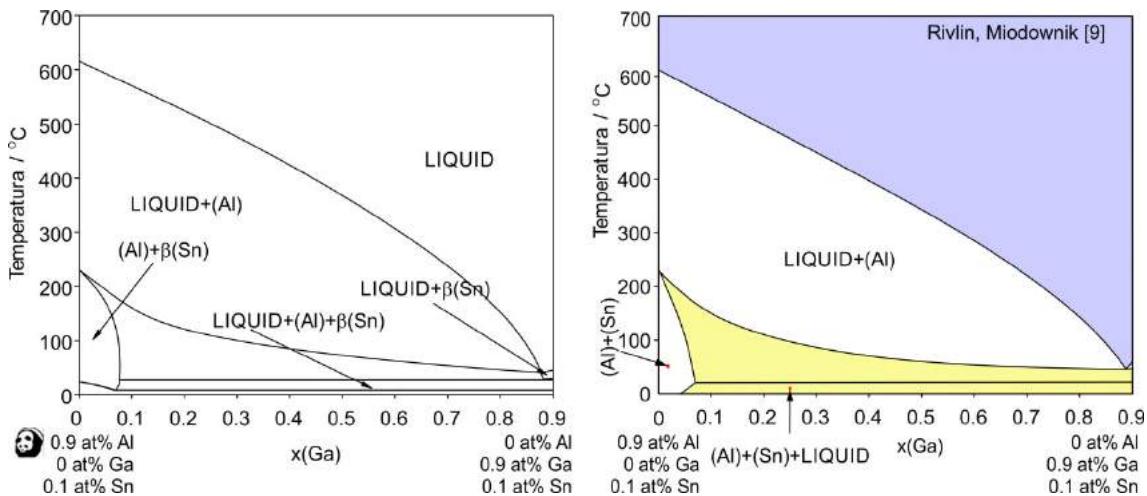


Slika 2. Proračunat fazni dijagram vertikalnog preseka za odnos  $\text{Al:Sn}=1:1$



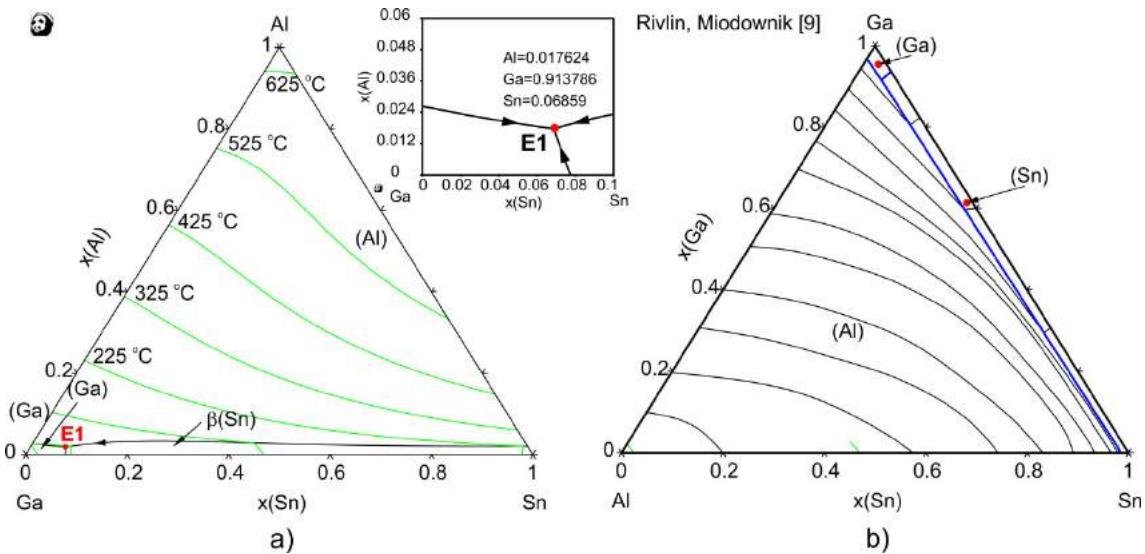
Slika 3. Proračunat fazni dijagram vertikalnog preseka za odnos Al:Ga=1:1

Takođe, radi poređenja sa jedinim dostupnim literaturnim podatkom o ovom sistemu [9], proračunat je fazni dijagram vertikalnog preseka sa konstantnim sadržajem od 0.1 at % Sn i sadržajem aluminijuma i galijuma od 0.1 do 0.9 at%, pri čemu je dobijeno dobro međusobno slaganje (Slika 4).



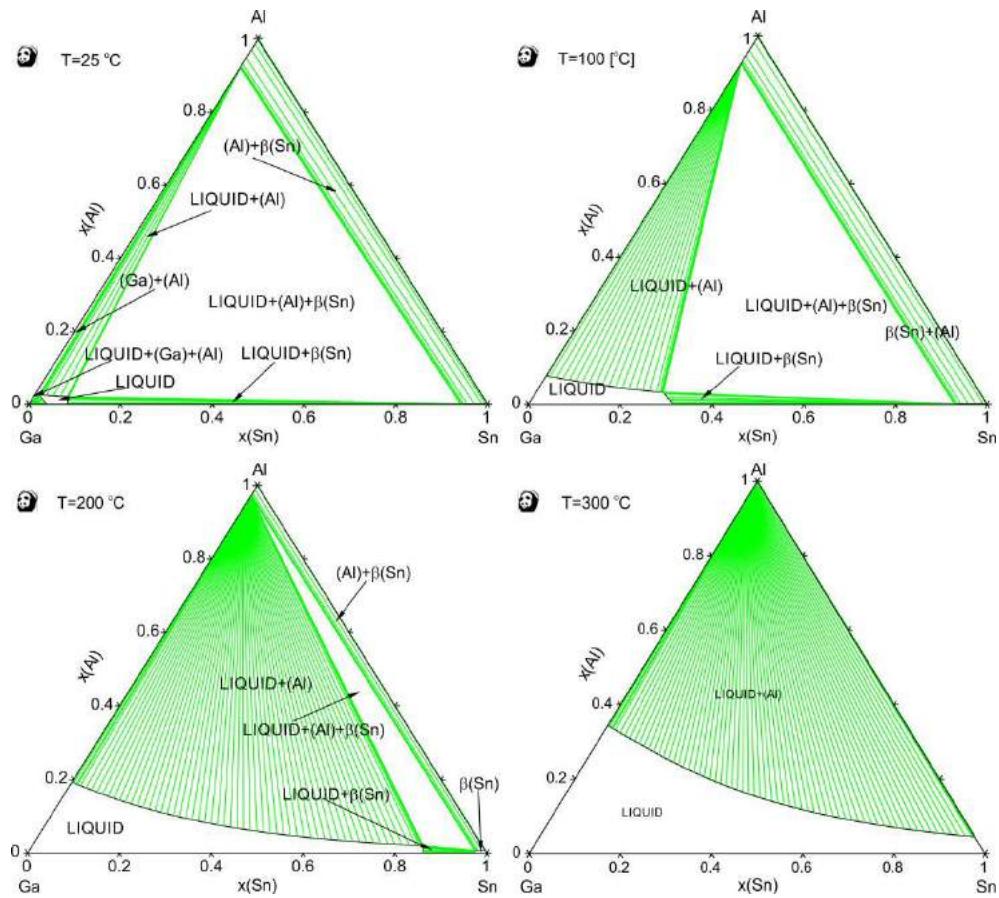
Slika 4. Proračunat fazni dijagram ispitivanog vertikalnog preseka Al-Ga-Sn i poređenje sa literaturnim podacima [9]

Na osnovu datih termodinamičkih parametara (Tabela 1. i 2.), korišćenjem CALPHAD metode, izvršen je i proračun likvidus projekcija trokomponentnog sistema Al-Ga-Sn i izvršeno je poređenje sa literaturnim podacima [9] (Slika 5). Uočeno je dobro međusobno slaganje, koje ukazuje na tačnost proračuna likvidus temperature u ovom sistemu. Sa dijagrama se vidi da najveće područje primarne kristalizacije čvstom rastvoru na bazi aluminijuma. Položaj trojne eutektičke tačke (E1) je vrlo blizu dvojnoj eutektičkoj tački binarnog Ga-Sn sistemu.



Slika 5. Proračunata likvidus projekcija Al-Ga-Sn sistema i poređenje sa literaturnim podacima [9]

Na slici 6. predstavljeni su proračunati izotermalni preseci CALPHAD metodom na nekoliko ispitivanih temperatura: 25, 100, 200 i 300°C.



Slika 6. Proračunati izotermalni preseci u Al-Ga-Sn sistemu na različitim temperaturama

Vidljivo je da se sa sniženjem temperature područje stabilnost tečne faze smanjuje ali je u velikom koncentracijskom opsegu i na temperaturi od 25°C i dalje delimično prisutna i tečna faza.

#### **4. ZAKLJUČAK**

Na osnovu termodinamičkih podataka za sastavne binarne sisteme izvršen je proračun faznih dijagrama trojnog Al-Ga-Sn sistema. Likvidus projekcija, četri vertikalna preseka i izotermalni preseci na različitim temperaturama predstavljeni su u ovom radu. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je ovo jednostavan trojni eutektički sistem bez intermetalnih jedinjenja. Identifikovana je trojna eutektička reakcija na 18.8°C (E1), sa sastavom tečne faze: 2 at.% Al, 91 at.% Ga i 7 at.% Sn. Rezultati dobijeni termodinamičkim proračunom su u dobrom slaganju sa literaturom.

#### **Zahvalnica**

*Rezultati su dobijeni kao deo istraživanja u okviru projekta OI 172037 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

#### **5. REFERENCE**

- [1] Yuan G., Zhang X., Lou Y., Li Z.: Tribological characteristics of new series of Al-Sn-Si alloys, Trans Nonferrous Met Soc China, 13 (4) (2003) 774-780.,
- [2] Abis S., Onofrio G.: New bearing aluminum-based alloys In proceedings of advanced materials, Milano, Italy, (1989) 511-513.,
- [3] Abis S., Barucca G., Mengucci P.: Electron microscope characterization of Al-Sn metal-metal matrix composites, J Alloy Compd, 215 (11) (1994) 309-314.,
- [4] Ansara I., Bros J. P., Gambino M.: Thermodynamic Analysis of the Germanium-Based Ternary Systems Al-Ga-Ge, Al-Ge-Sn, Ga-Ge-Sn, Calphad, 3 (1979) 225–239.,
- [5] Gaune J. L., Gambino M., Bros J. P., Martin-Garin R., Ansara I.: Contribution à l'étude thermodynamique du système ternaire aluminium-gallium-étain, Thermochimica Acta, 18 (2) (1977) 217-228.,
- [6] Hoch, M.: Thermodynamics of the liquid aluminum-gallium-tin system, Thermochimica Acta, 122 (2) (1987) 395-401.,
- [7] Yang H. W., Yuan Q. M., Tao D. P.: Predicting enthalpies of formation of Al-Ga-In, Al-Ga-Sn, Cd-Ga-Sn and Ga-Sn-Zn liquid alloys by molecular interaction volume model, Materials Technology, 27 (1) (2012) 15-17.,
- [8] Straumal B. B., Zięba P., Gust W.: Grain boundary phase transitions and phase diagrams, International Journal of Inorganic Materials, 3 (8) (2001) 1113-1115.,
- [9] Rivlin V. G., Miodownik P.: Aluminium-Gallium-Tin, in: Ternary Alloys, VCH 5, pp. 614-623, 1992.,
- [10] Trebukhov A. A., K. L.F.: The physicochemical properties of the Aluminium-Gallium-Tin system, Russ. J. Phys. Chem., 55 (1981) 598-599.,
- [11] Kaufman L., Bernstein H.: Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals, Academic press, New York, 1970.,
- [12] Hillert, M.: Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations: Their thermodynamic basis, Cambridge University Press, Cambridge, 2008. (9780521853514),
- [13] Calphad, [www.calphad.org](http://www.calphad.org), Accessed on: 5 February 2013.,
- [14] Saunders N., Miodownik A. P.: CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams): A comprehensive guide, Pergamon, New York, 1998.,
- [15] Dinsdale, A.T.: SGTE data for pure elements, NPL Materials Centre, Division of Industry and Innovation, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, TW11 0LW, UK, 1991. (03645916 (ISSN)),
- [16] Fries S. G, Lukas H. L., Kuang S., Effenberg G.: Calculation of the Al-Zn-Sn Ternary System, International Conference Held at the Joint Research Centre, 25-27 June 1991, Petten,

Netherlands, Proceedings Book: User Aspects of Phase Diagrams, (Ed. by F. Hayes), The Institute of Metals, London, pp. 280-286, (1991).,

- [17] Watson, A.: Re-assessment of phase diagram and thermodynamic properties of the Al-Ga system, *Calphad*, 16 (2) (1992) 207-217.,
- [18] Anderson T. J., Ansara I.: The Ga-Sn (gallium-tin) system, *Journal of Phase Equilibria*, 13 (2) (1992) 181-189.,
- [19] Fries S., Lukas H. L.: System Sn-Zn, COST 507, Thermochemical Database for Light Metal Alloys, 2 (1998) 288-289.