

COMPARATIVE PREDICTION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES FOR Ga-Sn-Zn SYSTEM

UPOREDNO PREDVIĐANJE TERMODINAMIČKIH SVOJSTAVA Ga-Sn-Zn SISTEMA

**Ljubiša Balanović¹, Dragana Živković¹, Dragan Manasijević¹, Diana Ćubela²,
Tamara Holjevac Grgurić³, Nada Štrbac¹, Aleksandra Mitovski¹**

¹ University of Belgrade, Technical faculty Bor, Serbia

² University of Zenica, Faculty of Metallurgy and Materials, Zenica, Bosnia and
Herzegovina

³ University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Sisak, Croatia

Kategorizacija rada: Originalni naučni rad

ABSTRACT

The results of the comparative prediction of thermodynamic properties for Ga-Zn-Sn system are presented in this paper. Two thermodynamic predicting models were used for the calculation – one symmetrical (Muggianu), one assymetrical (Toop) model and general solution model. The calculations were done for different sections in examined ternary system - from gallim, tin and zinc corner, in a wide temperature range 600-1000K. The excess Gibbs energies of mixing and activities of all componets in the Ga-Sn-Zn system were obtained and presented through iso-lines. Comparison with available literature data was done, showing good mutual agreement.

Keywords: thermodynamic predicting, ternary system, Ga-Sn-Zn alloys

SAŽETAK

U ovom radu prikazani su rezultati uporednog predviđanja termodinamičkih svojstava za Ga-Zn-Sn sistem. Korištena su dva termodinamička modela predviđanja za proračun svojstava - jedan simetrični (Muggianu), jednu asimetrični (Toop) model i opći model. Proračuni su provedeni za različite koncentracije ispitivanog ternarnog sistema - od uglova galiuma, kositra i cinka u širokom rasponu temperatura 600-1000 K. Gibbs-ova energije miješanja i aktiviteti svih komponenti u Ga-Sn-Zn sistema prezentirani su pomoću izo-linija. Izvršeno je poređenje sa dostupnim podacima iz literature što je pokazalo dobro podudaranje rezultata.

Ključne riječi: termodinamičko prediđanje, ternerni sistem, Ga-Sn-Zn legure

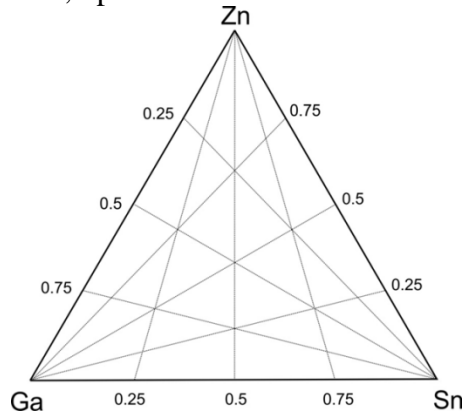
1. UVOD

Dvokomponentni sistem Zn-Sn je razmatran kao moguća alternativa u odnosu na klasične lemne materijale na bazi olova [1], ali njegove osobine kao što su slaba kvašljivost, sklonost ka oksidaciji i visoka tačka topljenja ograničavale su mogućnost njegove primene [2]. Međutim, dodatkom trećeg elementa (na primer Ag, Bi, Sb, Ga [3, 4] mogu se značajno poboljšati osobine ovog tipa legura. Literaturni podaci o termodinamici i faznom dijagramu trojnog sistema Ga-Sn-Zn nisu obimni [2, 5, 6]. Behera i Shamsuddin [2] izmjerili su aktivnost

cinka u trojnim Ga-Sn-Zn legurama u tečnom stanju u temperaturnom intervalu 450-550 °C duž tri pseudo-binarnе linije $Zn_x(Sn_yGa_{1-y})$ pri $y=0.75, 0.50, 0.25$. Živković i saradnici proračunali su analitički, primenom Chou-ovog opšteg modela rastvora, termodinamičke veličine u širokom intervalu temperatura 600-1000K, a takodje i eksperimentalnom metodom Oelsen-ove kalorimetrije na temperaturama 750, 850 i 950 K dobijene su aktivnosti, koeficijenti aktivnosti i parcijalne molarne veličine za Ga u $SnZn_{eut}$ -Ga sistemu sistemu na temperaturama 750, 850 i 950 K [6-9]. Istraživanje fazne ravnoteže trojnog Ga-Sn-Zn sistema izvršili su Zhang i saradnici [5] i odredili eutektičku temperaturu od 10 °C. U cilju potpunijeg termodinamičkog definisanja trokomponentnog sistema Ga-Sn-Zn, izvršeno je i termodinamičko predviđanje primenom modela Muggianu-a (simetričan) i modela Toop-a (asimeričan) i poredjenje sa podacima iz literature.

2. POLAZNI PODACI O ISPITIVANIM PRESECIMA

Termodinamička analiza primenom Chou-ovog opšteg modela rastvora, modela Muggianu-a i modela Toop-a rađena je u celom koncentracionom području trokomponentnog sistema Ga-Sn-Zn u temperaturnom opsegu 600 - 1000 K. Termodinamički proračuni su izvedeni za odabrane preseke duž linija konstantnog molskog odnosa Ga:Sn, Sn:Zn i Ga:Zn od 1:3, 1:1 i 3:1, za svaki presek pojedinačno, i pri molskom udelu treće komponente od 0 do 1 (Slika 1).



Slika 1. Šematski prikaz ispitivanih preseka u trokomponentnom sistemu Ga-Sn-Zn

Redlich-Kister-ovi parametri za sastavne dvokomponentne sisteme Sn-Zn [10], Ga-Zn [11] i Ga-Sn [12] i termodinamički parametri čistih elemenata Ga, Sn i Zn [13], korišćeni u ovom radu prikazani su u tabelama 1 i 2.

Tabela 1. Redlich-Kister (RK) parametri za sastavne dvokomponentne sisteme

System <i>ij</i>	$L_{ij}^0(T)^*$			$L_{ij}^1(T)^*$			$L_{ij}^2(T)^*$			Ref
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	
Sn-Zn	19314.64	-75.89949	8.751396	-5696.28	4.20198		1037.22	-0.98362		Fries, Lukas [10]
Ga-Zn	3662.8	27.28629	-4.2	-464.2	/	/	/	/	/	Dutkiewicz i saradnika [11]
Ga-Sn	3369.7	0.03854	/	528.9	-0.1145	/	/	/	/	Anderson, Ansara [12]

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

Tabela.2. Promena Gibbsove energije čistih elemenata u različitim kristalnim strukturama u odnosu na standardno referentno stanje (SER) - (Gphase-GSER) (Lattice stability) [13]

Element	Faza	Promena Gibbsove energije / Jmol ⁻¹	Opseg temperature / K
Sn	L	${}^oG_{Sn}^L - {}^oG_{Sn}^{bct}$	(100 < T < 505.078) (505.078 < T < 3000)
	(Sn)	${}^oG_{Sn}^{(\alpha Sn)} - {}^oG_{Sn}^{bct}$	(100 < T < 250) (250 < T < 298.15) (298.15 < T < 505.078) (505.078 < T < 800) (800 < T < 3000)
	(Zn)	${}^oG_{Sn}^{(Zn)} - {}^oG_{Sn}^{bct}$	3905 - 7.646 T
Zn	L	${}^oG_{Zn}^L - {}^oG_{Zn}^{hcp}$	(298.15 < T < 692.677) (692.677 < T < 1700)
	(Sn)	${}^oG_{Zn}^{(\alpha Sn)} - {}^oG_{Zn}^{hcp}$	(298.15 < T < 1700)
	(Sn)	${}^oG_{Zn}^{(\beta Sn)} - {}^oG_{Zn}^{hcp}$	(298.15 < T < 1700)
Ga	L	${}^oG_{Ga}^L - {}^oG_{Ga}^{orthorhomb}$	(200 < T < 302.91) (302.91 < T < 4000)
	(Sn)	${}^oG_{Ga}^{(\alpha Sn)} - {}^oG_{Ga}^{orthorhomb}$	(200 < T < 4000)
	(Sn)	${}^oG_{Ga}^{(\beta Sn)} - {}^oG_{Ga}^{orthorhomb}$	(200 < T < 4000)
	(Zn)	${}^oG_{Ga}^{(Zn)} - {}^oG_{Ga}^{orthorhomb}$	(200 < T < 4000)

3. TEORIJSKE OSNOVE KORIŠĆENIH METODA

3.1. Model Muggianu-a

Iz grupe simetričnih modela, za predviđanje termodinamičkih izabran je model Muggianu-a [14], čija osnovna jednačina za trokomponentni sistem glasi:

$$\Delta G^E = \frac{4x_1x_2}{(1+x_1-x_2)(1+x_2-x_1)} \Delta G_{12}^E \left(\frac{1+x_1-x_2}{2}; \frac{1+x_2-x_1}{2} \right) +$$

$$+ \frac{4x_2x_3}{(1+x_2-x_3)(1+x_3-x_2)} \Delta G_{23}^E \left(\frac{1+x_2-x_3}{2}; \frac{1+x_3-x_2}{2} \right) + \dots \dots \dots (1)$$

$$+ \frac{4x_3x_1}{(1+x_3-x_1)(1+x_1-x_3)} \Delta G_{31}^E \left(\frac{1+x_3-x_1}{2}; \frac{1+x_1-x_3}{2} \right)$$

3.2. Model Toop-a

Za predviđanje termodinamičkih veličina ispitivanih sistema, među raspoloživim asimetričnim modelima, izabran je model Toop-a [15], čija je osnovna jednačina za trokomponentni sistem:

$$\Delta G^E = \frac{x_2}{1-x_1} \Delta G_{12}^E(x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} \Delta G_{13}^E(x_1; 1-x_1) + (x_2 + x_3) \Delta G_{23}^E\left(\frac{x_2}{x_2+x_3}; \frac{x_3}{x_2+x_3}\right) \dots \dots \dots (2)$$

ΔG^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:

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

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

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

$L_{i,j}$ 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.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

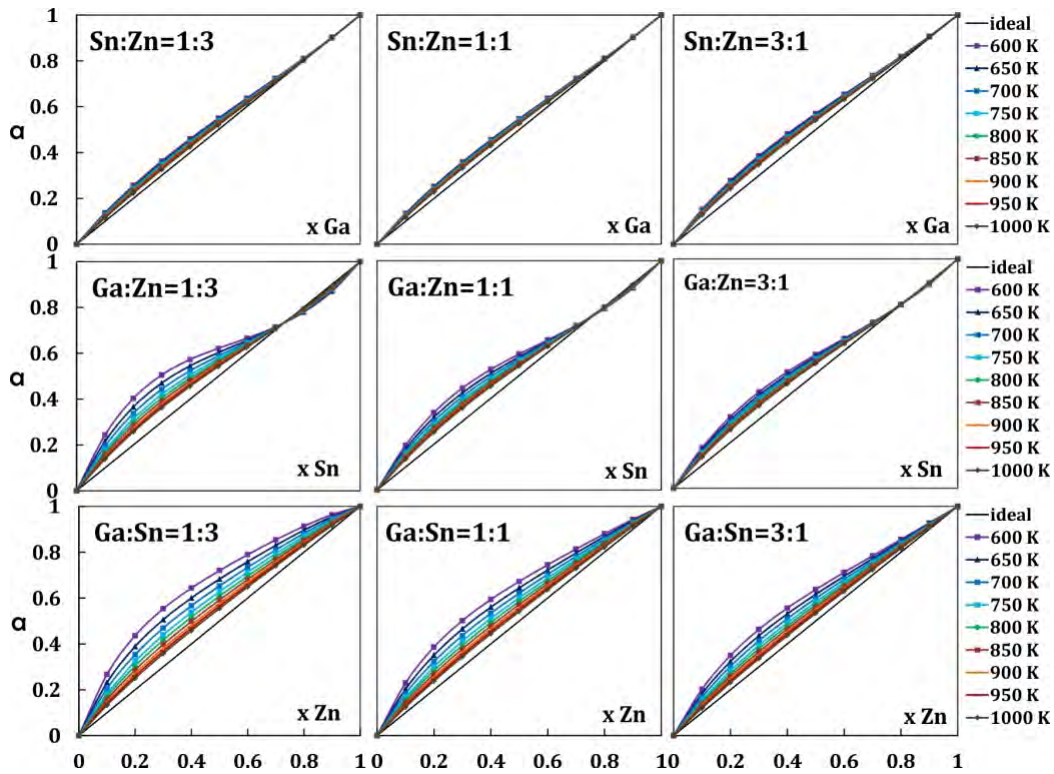
U ovom poglavlju su predstavljeni rezultati ispitivanog trokomponentnog sistema Ga-Sn-Zn, i to uporednom termodinamičkom analizom primenom modela Muggianu-a, Toop-a.

4.1. Model Muggianu-a

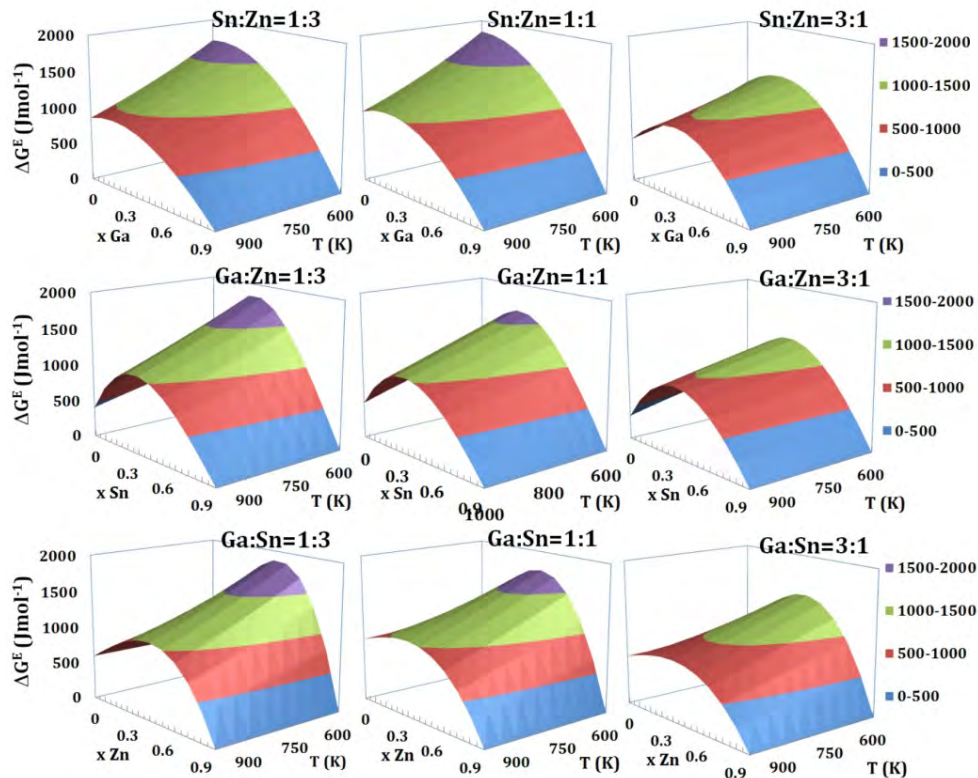
Predviđanje termodinamičkih osobina trokomponentnog sistema Ga-Sn-Zn izvršeno je i korišćenjem modela Muggianu-a, kao što je prikazano na slikama 2 i 3.

Aktivnost galijuma u temperaturnom opsegu 600-1000 K (Slika 2.), za sve ispitivane preseke, pokazuju slabo pozitivno odstupanje od Rault-ovog zakona. Kod aktivnosti cinka i kalaja takođe je izraženo pozitivno odstupanje od Rault-ovog zakona.

Proračunate vrednosti integralne molarne ekscesne Gibbove energije za trokomponentni sistem Ga-Sn-Zn u temperaturnom intervalu 600-1000 K (Slika 3.), za sve ispitivane preseke, kreću se u rasponu od minimalne vrednosti 0 J/mol do maksimalno 2kJ/mol.



Slika 2. Aktivnost Ga, Sn i Zn u sistemu Ga-Sn-Zn u opsegu 600-1000 K prema metodi Muggianu-a

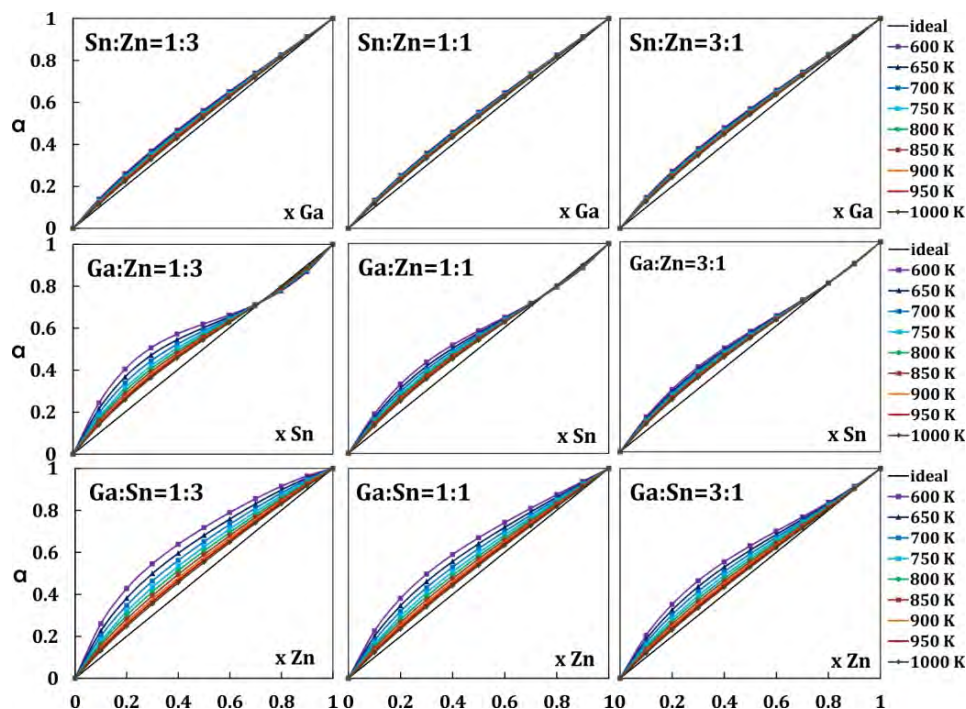


Slika 3. Integralna molarna ekscesna Gibbsova energija u sistemu Ga-Sn-Zn u opsegu 600-1000 K prema metodi Muggianu-a

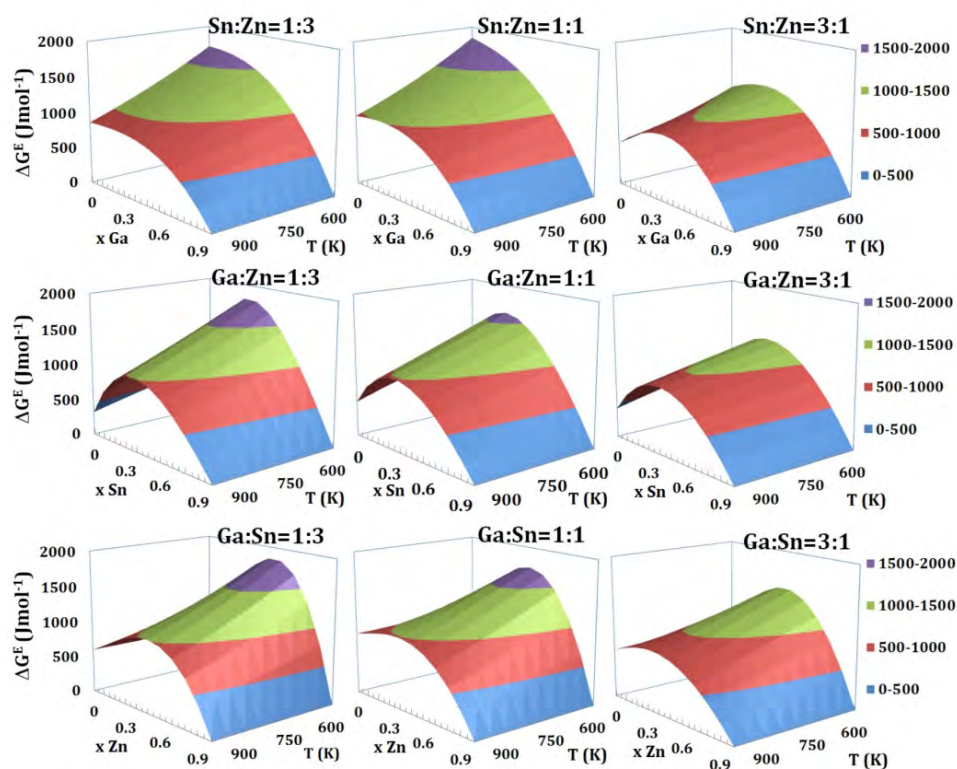
4.2. Model Toop-a

Predviđanje termodinamičkih osobina trokomponentnog sistema Ga-Sn-Zn izvršeno je i primenom modela po Toop-u. Aktivnosti galijuma u temperaturnom opsegu 600-1000 K

(Slika 4.) pokazuju slabo pozitivno odstupanje od idealnog ponašanja, dok aktivnosti cinka i kalaja karakteriše značajnije izraženo pozitivno odstupanje od Rault-ovog zakona, koje se sa povećanjem koncentracije galijuma smanjuje. Vrednosti integralne molarne ekscesne Gibbsove energije za trokomponentni sistem Ga-Sn-Zn u temperaturnom intervalu 600-1000 K (Slika 5.), za sve ispitivane preseke, kreću se u rasponu od 0-2kJ/mol.

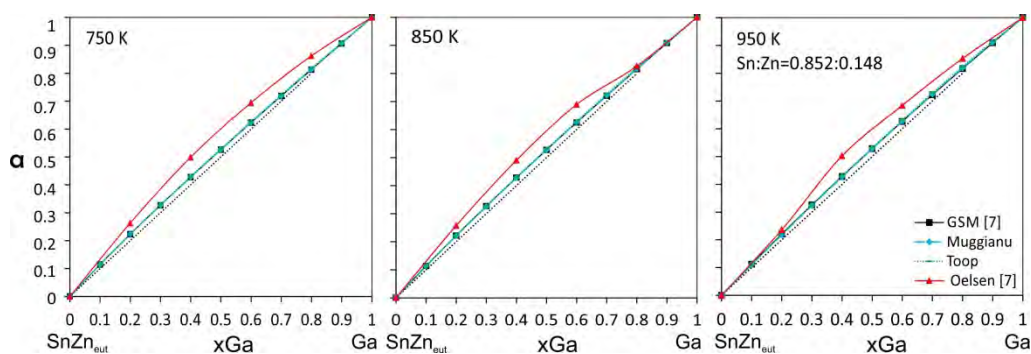


Slika 4. Aktivnost Ga, Sn i Zn u sistemu Ga-Sn-Zn u opsegu 600-1000 K prema metodi Toop-a

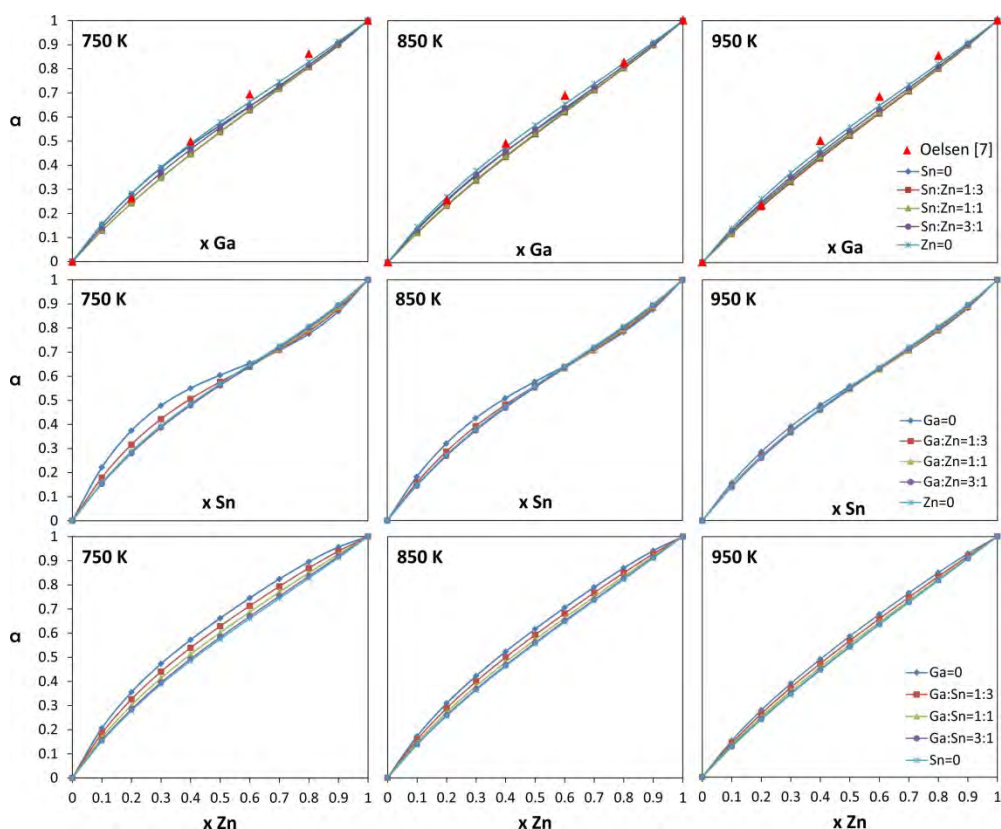


Slika 5. Integralna molarna ekscesna Gibbsova energija u sistemu Ga-Sn-Zn u opsegu 600-1000 K prema metodi Toop-a

Vrednosti za aktivnost galijuma u trokomponentnom Ga-Sn-Zn sistemu na 750, 850 i 950 K (Slika 6. i 7.), dobijene eksperimentalnim putem (Oelsenova kalorimetrija) [7] i korišćenjem različitih metoda predviđanja, pokazuju dobro međusobno slaganje, pri čemu je kod eksperimentalnih vrednosti za aktivnost galijuma prisutniji nešto pozitivniji trend na svim temperaturama u odnosu na aktivnosti galijuma dobijene predviđanjem. Dalje, uočena je bitna ujednačenost aktivnosti dobijenih korišćenjem različitih metoda predviđanja (opšti model rastvora [7], simetrični - Muggianu i asimetrični - Toop model), što se može objasniti jednostavnošću sastavnih dvokomponentnih sistema.



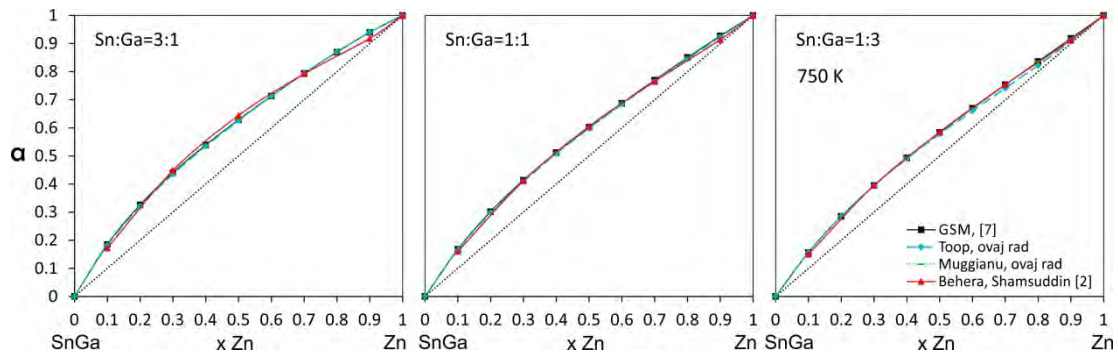
Slika 6. Zavisnosti aktivnosti galijuma u SnZneut-Ga preseku na 750, 850 i 950 K dobijenih Oelsenovom kalorimetrijom [7] i korišćenjem različitih metoda predviđanja, GSM model [7] i prema modela Muggianu-a i Toop-a



Slika 7. Zavisnost aktivnosti Ga, Sn, Zn od sastava za karakteristične preseke proračunate prema modela Muggianu-a i poređenje sa aktivnostima Ga po Oelsen-ovoj kalorimetrijom [7]

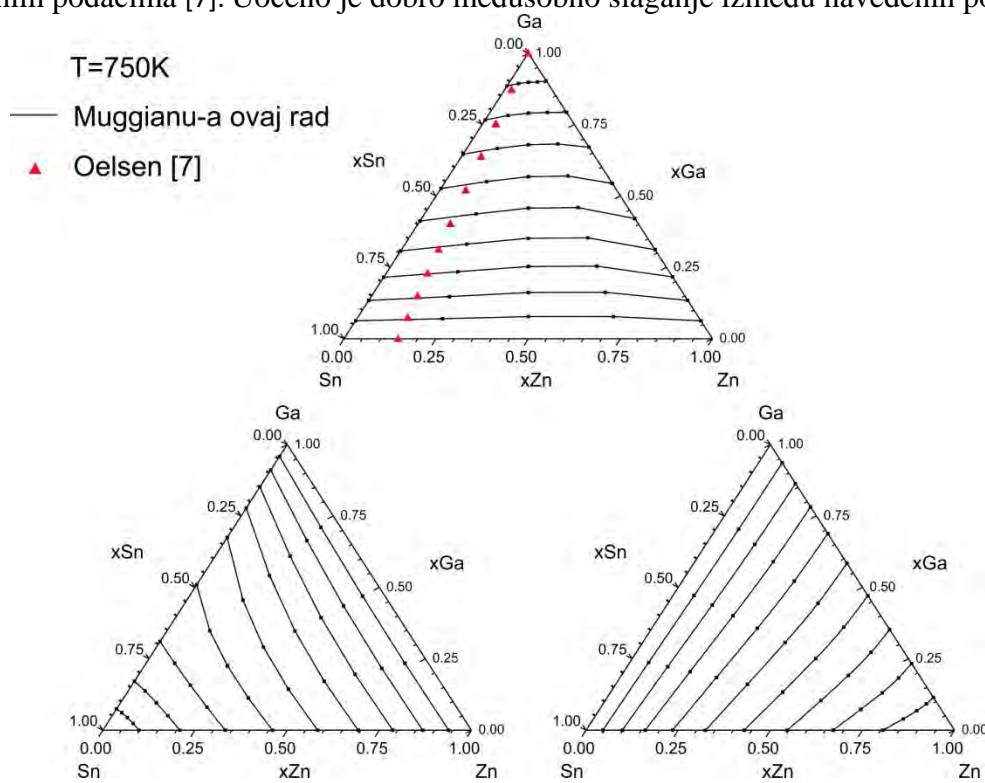
U okviru komparativne analize dobijenih rezultata, izvršeno je poređenje vrednosti aktivnosti cinka za karakteristične preseke na 750 K dobijenih korišćenjem različitih metoda predviđanja

sa literaturnim podacima [2] (Slika 8.) i primetno je jako dobro slaganje između predviđanja i literature [2, 7].



Slika 8. Poređenje aktivnosti cinka za karakteristične preseke na 750 K dobijene primenom različitih metoda predviđanja sa literaturnim podacima [2, 7]

Konstruisane su i izoaktivne linije galijuma, kalaja i cinka u sistemu Ga-Sn-Zn na 750 K (Slika 9.) dobijene termodinamičkim predviđanjem prema modelu Muggianu-a, što je upoređeno sa vrednostima aktivnosti galijuma dobijenim Oelsenovom kalorimetrijom i sa literaturnim podacima [7]. Uočeno je dobro međusobno slaganje između navedenih podataka.



Slika 9. Poređenje izoaktivnih linija za Al, Ga i Sn u sistemu Al-Ga-Sn na 750K određenih korišćenjem modela Muggianu-a sa aktivnostima Ga dobijenim Oelsenovom kalorimetrijom [7]

5. ZAKLJUČAK

Komparativnom termodinamičkom analizom ispitivanog višekomponentnog sistema Ga-Sn-Zn, došlo se do sledećih najvažnijih zaključaka:

- u ispitivanom Ga-Sn-Zn sistemu dobijeno je pozitivno odstupanje aktivnosti Ga, Sn, i Zn;

- vrednosti aktivnosti Zn pokazuju najizraženije pozitivno odstupanje od idealnog stanja, dok se vrednosti aktivnosti Ga beleže blago pozitivno odstupanje, skoro približavaju Raoultovoj liniji idealnog stanja;
- sa povećanjem sadržaja Ga u ispitivanim presecima smanjuje se pozitivno odstupanje aktivnosti ostalih komponenti u odnosu na idealno ponašanje;
- proračunate izoaktivne linije komponenta u trojnom sistemu Ga-Sn-Zn, dobijene termodinamičkim predviđanjem prema modela Muggianu-a, u dobrom su slaganju sa vrednostima aktivnosti dobijenim ekperimentalnim putem, korišćenjem Oelsenove kalorimetrije;

Termodinamički podaci dobijeni u okviru sprovedenih istraživanja upotpunjavanju i kompletiranju termodinamički seta podataka o ispitivanom Ga-Sn-Zn sistemu.

Acknowledgements

The authors of this study acknowledge the financial support of Ministry of Education and Science, Technological development of the Republic of Serbia under the projects OI172037

6. REFERENCES

- [1] H. Ipsier, European cost action 531: Basic research on lead-free soldering, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 43 (2) (2007) 109-112.
- [2] C.K. Behera, M. Shamsuddin, Thermodynamic investigations of Sn-Zn-Ga liquid solutions, *Thermochimica Acta*, 487 (1-2) (2009) 18-25.
- [3] M. Abtew, G. Selvaduray, Lead-free solders in microelectronics, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 27 (5) (2000) 95-141.
- [4] H. Mavoori, J. Chin, S. Vaynman, B. Moran, L. Keer, M. Fine, Creep, stress relaxation, and plastic deformation in Sn-Ag and Sn-Zn eutectic solders, *Journal of Electronic Materials*, 26 (7) (1997) 783-790.
- [5] Y. Zhang, T. Liang, M.A. Jusheng, Phase diagram calculation on Sn-Zn-Ga solders, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336 (2) (2004) 153-156.
- [6] D. Živković, T. Holjevac-Grgurić, D. Ćubela, D. Manasijević, L. Balanović, A. Mitovski, Thermodynamic study and characterization of some alloys in Ga-Sn-Zn system, 9th International Conference on Advanced Manufacturing Systems and Technology AMST11, 16-17 June 2011, Mali Lošinj (Croatia), Proceedings Book (Ed. by E. Kuljanic), pp.599-609. (ISBN 978-953-6326-648)
- [7] D. Živković, L. Balanović, D. Manasijević, T.H. Grgurić, D. Ćubela, A. Mitovski, Comparative thermodynamic analysis and phase diagram prediction of the Ga-Sn-Zn system, *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)*, 104 (1) (2013) 26-34.
- [8] L. Balanović, D. Živković, D. Manasijević, N. Štrbac, I. Mihajlović, A. Mitovski, Determination of ternary interaction coefficient in Ga-Sn-Zn system, Sixth International Scientific Conference „Contemporary Materials“, July 5-6 2013, Banja Luka (Bosnia and Herzegovina), Proceedings Book, pp.84.
- [9] D. Živković, T. Holjevac, D. Ćubela, D. Manasijević, L. Balanović, A. Mitovski, Comparative thermodynamic analysis of the Ga-Sn-Zn system, 5th Symposium on Thermodynamics and Phase Diagrams, 13. oktobar 2011, Kladovo (Srbija), Book of Abstracts, (Ed. by D. Živković), pp.5. (ISBN: 978-86-80987-91-0)
- [10] S. Fries, H.L. Lukas, System Sn-Zn, COST 507, Thermochemical Database for Light Metal Alloys, 2 (1998) 288-289.
- [11] J. Dutkiewicz, Z. Moser, L. Zabdyr, D.D. Gohil, T.G. Chart, I. Ansara, C. Girard, The Ga-Zn (Gallium-Zinc) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 11 (1) (1990) 77-82.
- [12] T.J. Anderson, I. Ansara, The Ga-Sn (gallium-tin) system, *Journal of Phase Equilibria*, 13 (2) (1992) 181-189.
- [13] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, *CALPHAD*, 15 (4) (1991) 317-425.

- [14] Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, Enthalpies of formation of liquid alloy bismuth-gallium-tin at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing, *Journal de Chimie Physique*, 72 (1) (1975) 83-88.
- [15] G.W. Toop, Predicting ternary activities using binary data, *Transactions of The American Institute of Mining*, 233 (5) (1965) 850-855.