

Właściwości termodynamicznych ciekłych stopów Ga-Sn-Zn oraz Ga-In-Zn

mgr inż. Sebastian Kulawik

Streszczenie

Analiza literatury na temat właściwości termodynamicznych ciekłych roztworów Ga-Sn-Zn oraz Ga-In-Zn pokazuje, że dotychczas przeprowadzone zostały badania aktywności cynku jedynie metodą pomiaru siły elektromotorycznej ogniw stężeniowych, a także badania zmiany entalpii mieszania metodą mikrokalorymetryczną w 723 i 750 K. Bogata literatura na temat badania właściwości termodynamicznych stopów metali, szczególnie roztworów dwuskładnikowych wskazuje, że z reguły jedna z właściwości np. aktywność, była mierzona co najmniej dwa razy tą samą metodą a często kilkakrotnie różnymi metodami stosowanymi od lat. Takie postępowanie pozwala na uzyskanie szerokiego spektrum wyników tej samej wielkości i opracowanie jej z lepszą dokładnością (o ile przy pomiarach zachowane zostały wszystkie niezbędne zasady prawidłowego prowadzenia badań, np. czystość metali, atmosfera ochronna, czystość elektrolitów i inne). Z tego powodu zaproponowano zastosowanie w niniejszej pracy efuzyjnej metody Knudsena, w celu określenia aktywności cynku w ciekłych stopach Ga-Sn-Zn i Ga-In-Zn dla kilku przekrojów o stałym stosunku Ga/X (X=Sn lub In) i w szerokim zakresie temperatur.

Zastosowana metoda Knudsena dla ciekłych stopów Ga-Sn-Zn i Ga-In-Zn w zakresie temperatur od 600 do 850 K, dostarczyła danych eksperymentalnych, które umożliwiły scharakteryzowanie właściwości termodynamicznych fazy ciekłej i gazowej cytowanych układów trójskładnikowych. Skład badanych stopów dobrano dla czterech przekrojów poprzecznych, o stałych stosunkach ułamków molowych x_{Ga}/x_{Sn} dla układu Ga-Sn-Zn oraz x_{Ga}/x_{In} dla Ga-In-Zn równych 1/4, 2/3, 3/2, 4/1. Dla każdego z przekrojów wartość ułamka molowego cynku w badanych stopach wynosiła ok. 0,2, 0,4, 0,6 i 0,8. Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych prężności par obliczono aktywność cynku.

W pracy przedstawiono również wyniki kalorymetrycznych pomiarów zmiany entalpii mieszania ciekłych stopów Ga-Sn-Zn, które zostały wykonane dla pięciu różnych przekrojów o stałym stosunku molowym: $x_{Ga}/x_{Zn} = 3/1$ w temperaturze 720 K, $x_{Ga}/x_{Zn} = 1/1$ w temperaturze 718 K i 720 K, $x_{Ga}/x_{Zn} = 1/3$ w temperaturze 718 K, $x_{Ga}/x_{Sn} = 3/17$ w temperaturze 718 K oraz dla $x_{Ga}/x_{Sn} = 1/3$ w temperaturze 720 K. W ten sam sposób wyznaczono zmianę entalpii mieszania ciekłych stopów Ga-In-Zn w temperaturze 720 K.

Na podstawie uzyskanych wyników termodynamicznych oraz danych literaturowych dokonano

optymalizacji termodynamicznej za pomocą programu Thermo-Calc. Następnie obliczono równowagi fazowe w układach dwuskładnikowych i trójskładnikowych, a uzyskane rezultaty porównano z dostępnymi danymi literaturowymi, które otrzymano różnymi technikami doświadczalnymi, zarówno w przypadku wyznaczania właściwości termodynamicznych jak i linii równowagowych.

Abstract

An analysis of the literature on the thermodynamic properties of liquid solutions of Ga-Sn-Zn and Ga-In-Zn shows that, to date, studies of zinc activity have only been carried out by measuring the electromotive force of concentration cells, as well as studies of the change in enthalpy of mixing by microcalorimetry at 723 and 750 K. Extensive literature on the study of thermodynamic properties of metal alloys, especially binary solutions, indicates that, as a rule, one of the properties, e.g. activity, has been measured at least twice with the same method and often several times with different methods which have been used for years. This approach allows a wide range of results of the same magnitude to be obtained and developed with better accuracy (as long as all the necessary principles of correct testing, e.g., purity of metals, protective atmosphere, purity of electrolytes, and others, are respected during the measurements). For this reason, it was recommended to use in this study the effusion Knudsen method to determine the zinc activity in Ga-Sn-Zn and Ga-In-Zn liquid alloys for several cross sections with a fixed Ga/X ratio ($X=\text{Sn}$ or In) and over a wide temperature range.

The Knudsen method applied to liquid Ga-Sn-Zn and Ga-In-Zn alloys in the temperature range from 600 to 850 K, provided experimental data that enabled the thermodynamic properties of the liquid and gas phases of the cited ternary systems to be characterized. The composition of the investigated alloys was selected for four cross sections, with constant molar fraction ratios $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Sn}}$ for the Ga-Sn-Zn system and $x_{\text{Ga}}/x_{\text{In}}$ for Ga-In-Zn equal to 1/4, 2/3, 3/2, 4/1. For each cross section, the value of the molar fraction of zinc in the investigated alloys was approximately 0.2, 0.4, 0.6, and 0.8. Based on the experimental data of the obtained vapor pressure, the zinc activity was calculated.

The paper also presents the results of calorimetric measurements of the change in enthalpy of mixing of liquid Ga-Sn-Zn alloys, which were performed for five different cross sections with

constant molar ratios: $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Zn}} = 3/1$ at 720 K, $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Zn}} = 1/1$ at 718 K and 720 K, $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Zn}} = 1/3$ at 718 K, $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Sn}} = 3/17$ at 718 K and for $x_{\text{Ga}}/x_{\text{Sn}} = 1/3$ at 720 K. Likewise, the change in enthalpy of mixing of liquid Ga-In-Zn alloys at 720 K was determined using the same method.

Based on the obtained thermodynamic results as well as the literature data, a thermodynamic optimization was performed using the Thermo-Calc software. Phase equilibria in binary and ternary systems were then calculated, and the results were compared with available literature data obtained by various experimental techniques, both for the determination of thermodynamic properties and equilibrium diagrams.

[Recenzja: Prof. dr hab. inż. Mariola Saternus :](#)
[Recenzja: Dr hab. inż. Jolanta Romanowska](#)