



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
DEPARTAMENTUL: INGINERIA ȘI MANAGEMENTUL
OBTINERII MATERIALELOR METALICE



TEZĂ DE DOCTORAT

STUDIUL ȘI ANALIZA TERMODINAMICĂ COMPUTERIZATĂ A
SISTEMULUI DE ALIAJE Bi-Sn

Autor: Ing. Emanuel-Laurențiu NICULESCU

Conducător de doctorat: Prof.dr.ing. Mihai BUZATU

București, 2022

CUPRINS

INTRODUCERE.....	2
PARTEA I. ANALIZA DOCUMENTARĂ PRIVIND FOLOSIREA ALIAJELOR Bi-Sn PENTRU LIPITURI FĂRĂ PLUMB	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
1. TERMODINAMICA ALIAJELOR Bi-Sn	2
1.1. SCOPUL CERCETĂRIILOR EXPERIMENTALE.....	2
1.2. FUNCȚII TERMODINAMICE PARȚIAL MOLARE PENTRU TOPITURI..... METALICE	3
1.2.1 FUNCȚII TERMODINAMICE DE AMESTE.....	4
1.3. FUNCȚII TERMODINAMICE DE EXCES.....	4
2. DETERMINAREA ACTIVITĂȚII TERMODINAMICE PE BAZA MĂSURĂRII..... TENSIUNII ELECTROMOTOARE	5
3. ESTIMAREA INCERTITUDINII DE MĂSURARE	5
3.1. MĂSURARE (CONCEPTE DE BAZĂ).....	5
3.2 CLASIFICAREA ERORILOR DE MASURĂ	5
3.3. EVALUAREA INCERTITUDINII	5
3.4. METODE DE CALCUL NUMERIC	5
3.4.1. METODA SIMPSON.....	5
3.4.2. METODA TRAPEZULUI.....	6
3.5 STADIUL ACTUAL AL ALIAJELOR Sn-Bi UTILIZATE LA CONTACTAREA... COMPONENTELOR ELECTRONICE.....	6
3.5.1 PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE Bi.....	6
3.5.2 PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE Sn.....	6
3.6 ALIAJE PENTRU CONTACTAREA ELECTRONICĂ SAU ALIAJE DE LIPIT ...	6
3.7 PROPRIETĂȚI MECANICE ALE ALIAJELOR Sn-Bi	7
3.8 ELECTROMIGRAREA ÎN SISTEMUL Sn-Bi PROBLEMĂ MAJORĂ A..... FIABILITĂȚII LIPITURILOR	7
PARTEA II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII PRIVIND TERMODINAMICA ALIAJELOR DIN SISTEMUL Bi-Sn	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
4. METODE DE DETERMINARE A MĂRIMILOR TERMODINAMICE.....	7
4.1. METODE EMPIRICE	7
4.2. METODE TEORETICE	7
5. METODICA CERCETĂRII EXPERIMENTALE.....	7
5.1. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ	8
6. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR.....	9
6.1 DETERMINAREA FUNCȚIILOR TERMODINAMICE PRIN METODA..... MĂSURĂRII TENSIUNII ELECTROMOTOARE LA 600K	9
6.1.1 DETERMINAREA ACTIVITĂȚILOR TERMODINAMICE.....	10
6.1.2 DETERMINAREA COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE..... TERMODINAMICĂ.....	11
6.1.3 DETERMINAREA ENERGIIILOR LIBERE PARȚIAL MOLARE DE..... EXCES.....	12
6.2. CALCUL TERMODINAMIC BINAR (CTB)	18
6.3. DETERMINAREA FUNCȚIILOR TERMODINAMICE LA TEMPERATURA.... DE 903K	18
6.4. MODELAREA TERMODINAMICĂ CU AJUTORUL MODELULUI EMPIRIC.... MARGULES A SISTEMULUI DE ALIAJE BINAR Bi-Sn.....	25

6.5. MODELAREA TERMODINAMICĂ CU AJUTORUL MODELULUI TEORETIC, MODELUL SOLUȚIEI SUBSUBREGULARE A SISTEMULUI DE ALIAJE BINARE Bi-Sn.....	28
6.6 ELABORAREA SI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICA..... SI STRUCTURALA. A ALIAJULUI Bi-Sn	31
6.6.1 METODICA DE LUCRU FOLOSITĂ LA ELABORAREA ALIAJULUI.....	31
6.6.3 ANALIZA STRUCTURALĂ PRIN XRD- ED (P)-XRFS	31
7.1. CONTRIBUȚII ORIGINALE	34
PERSPECTIVE DE CERCETARE PRIVIND CONTINUARE A TEMATICII TEZEI	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRILOR.....	Eroare! Marcaj în document nedefinit.
BIBLIOGRAFIE.....	34

INTRODUCERE

În perioada actuală există o cerere mare pe piață pentru aliaje de lipit fără plumb și fără conținut de elemente toxice pentru a fi utilizate în domeniul electrotehnic, electronic și în alte domenii industriale. Cu toate acestea, dezvoltarea de noi materiale de lipit fără plumb necesită proprietăți termofizice adecvate (proprietățile legate de suprafața acestora și gradul de umectare. Analizând lucrările de specialitate din acest domeniu am constatat că aliajele binare Bi-Sn sunt utilizate foarte des în electrotehnica și electronică. Aliajul binar Bi-Sn trebuie să poseze caracteristici fizico-chimice specifice anumitor aplicații. Din păcate nu sunt cunoscute date termodinamice la anumite temperaturi de lucru. Astfel, studiul diverselor procese din termodinamică impune cunoașterea mecanismului fenomenelor ce conduc la procesele respective. Aliajele de acest tip au o temperatură de topire scăzută, ceea ce le face potrivite pentru lipire. Astfel de aliaje ușoare fuzibile sunt utilizate frecvent în industria auto pentru fabricarea unor serii mici de piese sau serie unică, având proprietăți superioare în comparație cu metalele de aliere pure.

Deoarece teza abordează aspecte termodinamice” sensibile” din punct de vedere teoretic ale materialelor metalice ușor fuzibile precum entalpia Gibbs, entalpia liberă, entropia, activitatea termodinamica etc trebuie ca acest demers să fie făcut în cadrul conceptualizării specifice metalurgiei fizice care s-a consacrat ca un domeniu distinct al științei materialelor metalice. Astfel, fenomenologia aferentă mărimilor: entalpia Gibbs, entalpia liberă, entropia, activitatea termodinamica etc trebuie văzută din perspectiva structurii materialelor.

1. TERMODINAMICA ALIAJELOR Bi-Sn

1.1. SCOPUL CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE

În ultimii ani, în multe aplicații din domeniul electronicii a fost observată o tranziție rapidă către un nou tip de aliaj folosit pentru lipire fără conținut de plumb. Principalul motiv pentru respingerea materialelor utilizate pentru lipituri cu conținut de plumb este toxicitatea acestora. Reglementările de mediu din întreaga lume (Uniunea Europeană prin restricționarea deșeurilor periculoase – directivele RoHS și Waste Electrical and Electronic Equipment) au avut ca scop eliminarea utilizării materialelor de lipit cu conținut de Pb și au intensificat activitățile de cercetare în acest domeniu.

1.2. FUNCȚII TERMODINAMICE PARȚIAL MOLARE PENTRU TOPITURI METALICE

$$Y = \sum_{i=1}^n n_i \bar{Y}_i \quad \text{sau} \quad dY = \sum_{i=1}^n d\bar{Y}_i n_i + \sum_{i=1}^n \bar{Y}_i dn_i \quad (1.1)$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right) dn_2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_3} \right) dn_3 + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_n} \right) dn_n = \sum_{i=1}^n \bar{Y}_i dn_i \quad (1.2)$$

$$\sum_{i=1}^n d\bar{Y}_i n_i = 0 \quad (1.3)$$

$$\sum_{i=1}^n n_i d\bar{G}_i = 0 \quad \text{sau} \quad \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0 \quad (1.4)$$

$$\Delta \bar{G}_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad (1.5)$$

$$\Delta \bar{Y}_i = \bar{Y}_i - Y_i^0 \quad (1.6)$$

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1.7)$$

$$\Delta \bar{G}_i = -z_i F E \quad (1.8)$$

$$x_1 \left(\frac{\partial \Delta \bar{Y}_1}{\partial x_2} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \Delta \bar{Y}_2}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (1.9)$$

$$\Delta \bar{G}_1(x_2) = - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \cdot \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_2}{\partial x_2} \right) dx_2 \quad (1.10)$$

$$\Delta \bar{G}_1(x_2) = - \int_0^{x_2} \frac{\Delta \bar{G}_2}{(1-x_2)^2} dx_2 - \frac{x_2 \Delta \bar{G}_2}{1-x_2} \quad (1.11)$$

$$\Delta Y^M = Y_m - \sum_{i=1}^n x_i Y_i^0 \quad (1.12)$$

$$Y_m = \sum_{i=1}^n x_i \bar{Y}_i; [Y_m = V_m, S_m, H_m, G_m] \quad (1.13)$$

$$\Delta Y^M = \sum_{i=1}^n x_i \bar{Y}_i; \quad (1.14)$$

$$\Delta Y^M = x_1 \bar{Y}_1 + x_2 \bar{Y}_2; \quad (1.15)$$

$$\Delta \bar{Y}_2 = \Delta Y^M + (1-x_2) \left(\frac{\partial \Delta Y^M}{\partial x_2} \right) \quad (1.16)$$

$$\Delta Y^M = (1-x_2) \int_0^{x_2} \left(\frac{\Delta \bar{Y}_2}{(1-x_2)^2} \right) \quad (1.17)$$

1.2.1 FUNCȚII TERMODINAMICE DE AMESTEC

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ

$$G = H - TS \quad (1.18)$$

$$\Delta H^M = \Delta G^M + T\Delta S^M \quad (1.19)$$

$$\Delta S^M = (\Delta H^M - \Delta G^M) / T \quad (1.20)$$

$$\Delta \bar{H}_i = \Delta \bar{G}_i + T\Delta \bar{S}_i \quad (1.21)$$

$$\Delta \bar{S}_i = \frac{(\Delta \bar{H}_i - \Delta \bar{G}_i)}{T} \quad (1.22)$$

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_i^T}{\partial T} = \left(\Delta \bar{G}_i - \Delta \bar{H}_i \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.23)$$

$$\Delta \bar{H}_i = \Delta \bar{G}_i - T \frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \bar{G}_i}{T} \right) = \frac{\partial (\Delta \bar{G}_i / T)}{\partial (1/T)} \quad (1.24)$$

$$\Delta \bar{H}_i = -RT^2 (\partial \ln a_i / \partial T) = -RT^2 (\partial \ln \gamma_i / \partial T) = \quad (1.25)$$

$$RT \ln \gamma_i - T \frac{\partial}{\partial T} (RT \ln \gamma_i) = \Delta \bar{G}_i^E - T (\partial \Delta \bar{G}_i^E / \partial T),$$

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (1.26)$$

$$\Delta \bar{S}_i = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial T} = -R \ln x_i - \frac{\partial}{\partial T} (RT \ln \gamma_i) = -R \ln x_i - \frac{\partial \Delta \bar{G}_i^E}{\partial T} \quad (1.27)$$

$$\Delta \bar{S}_i = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial T} = -\frac{\partial (z_i F E)}{\partial T} = z_i F \frac{\partial E}{\partial T} \quad (1.28)$$

$$\Delta \bar{S}_i (ideal) = -R \ln x_i \quad (1.29)$$

1.3. FUNCȚII TERMODINAMICE DE EXCES

$$\Delta \bar{Y}_i^E = \Delta \bar{Y}_i - \Delta \bar{Y}_i^{id} \quad (1.30)$$

$$\Delta \bar{Y}_i^E = \Delta \bar{Y}_i - \Delta \bar{Y}_i^{id} \quad (1.31)$$

$$\Delta \bar{G}_i^E = \Delta \bar{G}_i^M - RT \ln x_i = RT \ln \gamma_i \quad (1.32)$$

$$\Delta \bar{S}_i^E = \Delta \bar{S}_i^M - (-R \ln x_i) = \Delta \bar{S}_i^M + R \ln \gamma_i \quad (1.33)$$

$$\Delta \bar{H}_i^{id} = 0 \text{ si } \Delta \bar{V}_i^{id} = 0 \Rightarrow \Delta \bar{H}_i^E = \Delta \bar{H}_i^M; \Delta \bar{V}_i^E = \Delta \bar{V}_i^M \quad (1.34)$$

$$\Delta \bar{Y}_i^E = \Delta Y^E + (1 - x_i) \left(\frac{\partial \Delta Y^E}{\partial x_i} \right) \quad (1.35)$$

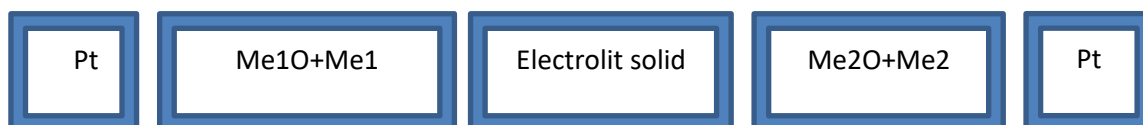
$$\Delta Y^E = (1 - x_2) \int_0^{x_2} \frac{\Delta \bar{Y}_2^E}{(1 - x_2)^2} dx_2 \quad (1.36)$$

2. DETERMINAREA ACTIVITĂȚII TERMODINAMICE PE BAZA MĂSURĂRII TENSIUNII ELECTROMOTOARE

Metoda se bazează pe măsurarea a tensiunii electromotoare într-o celulă de concentrație reversibilă folosindu-se electrolit solid sau lichid. Prin definiție, sistemele electrochimice în care electrozii diferă numai prin activitatea (concentrația) componentilor, se numesc celule de concentrație. Într-o celulă de acest tip sursa de energie o reprezintă energia de transfer de la substanța cu activitate mai mare la substanța cu activitate mai mică [69,76].

Celule cu electrolit de tip solid

Această metodă constă în măsurarea tensiunii electromotoare a unui lanț electrochimic de acest tip:



3. ESTIMAREA INCERTITUDINII DE MĂSURARE

Rezultatul unei măsurări, după corectarea pentru efectele sistematice identificate, rămâne încă numai o estimare a valorii măsurandului, aceasta fiind din cauza necunoașterii efectelor aleatorii și din cauza corectării imperfecte a rezultatului pentru efectele sistematice (eliminate).

3.1. MĂSURARE (CONCEPTE DE BAZĂ)

Măsurarea este un cumul de operații prin modul de determinare a valorii marimii dorite. Se impune ca măsurarea să înceapă cu definirea corectă a măsurandului și a metodei de măsurat, concretizată printr-o procedură de măsurare.

3.2 CLASIFICAREA ERORILOR DE MASURĂ

Clasificarea erorile in functie de modul de reprezentare:

- a) Eroare absolută, Δ
- b) Eroarea relativă
- c) Eroarea raportată
- d) Eroarea tolerată

3.3. EVALUAREA INCERTITUDINII

Conform relației $x_i = a + D + \varepsilon_a$ trebuie estimate incertitudinile asociate celor două efecte: cel aleatoriu și cel sistematic.

3.4. METODE DE CALCUL NUMERIC

3.4.1. METODA SIMPSON

În cadrul acestei metode, formula de calcul a valorii aproximative a integralei, ce se obține aproximând funcția f printr-un polinom Lagrange de gradul cel mult doi, care interpolează funcția f

3.4.2. METODA TRAPEZULUI

Această metodă se obține aproximând funcția de integrat cu un polinom de interpolare Lagrange construit pe nodurile a și b, adică printr-un polinom Lagrange de gradul întâi.

x	a	b
f	f(a)=f ₁	f(b)=f ₂

3.5 STADIUL ACTUAL AL ALIAJELOR Sn-Bi UTILIZATE LA CONTACTAREA COMPONENTELOR ELECTRONICE

Teza abordează sistemul de aliaje Bi-Sn care sunt folosite în industria electronică din România dar și din întreaga lume. Tema acestei teze de doctorat este relevantă datorită conținutul științific și tehnologic asimilat și dezvoltat cât și prin aplicabilitatea practică a materialelor studiate. Conținutul științific văzut prin prisma valorii subiectelor din domeniul fizicii, chimiei, științei materialelor și al instrumentației matematice și de calcul este important pentru întreaga teza de doctorat și de aceea în cele ce urmează se va face o prezentare succintă a aplicabilității aliajelor din sistemul Bi-Sn în principal în ramura electronică convențională și industrială. Dintre acestea, aliajele pentru lipit din sistemul Sn-Bi s-au dovedit superioare din câteva motive, cum ar fi temperatură de topire mai scăzută, rezistență bună la tracțiune, fiabilitate bună și rezistență la fluaaj. În același timp, costul lipitului Sn-Bi este mai mic decât al altora. Cu toate acestea, două probleme principale care limitează aplicarea lipiturilor de bază Sn-Bi în asamblarea electronic sunt frangibilitatea și ductilitatea slabă a aliajelor Sn-Bi.

3.5.1 PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE Bi

Element chimic, Bi, se regăsește în grupa I5 (V A) din tabelului periodic; având numărul atomic Z=83 iar masa atomică a lui este 208,98 um. În stare pură bismutul poate fi găsit în natura fie combinat; *bismutina* (sulfură de bismut, Bi₂S₃) fiind unul dintre cele mai importante minereuri. Bismutul are culoarea alb-roșiatică fiind un material casant. Acest metal manifestă un diamagnetism puternic. Conductivitatea termică a bismutului este cea mai mică, doar mercurul îl depășește la această valoare.

3.5.2 PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE Sn

Staniul se găsește în natură mai ales sub formă de *casiterit* (dioxid de staniu, SnO₂) în rocile de granit, alături de cuarț, minereuri de fier, cupru și plumb. Pentru extragerea staniului, casiteritul trebuie în prealabil supus unei operații de îmbogățire, până când concentrația în SnO₂ crește până la 60%. Este un metal cunoscut din timpurile cele mai vechi. Staniul este un metal din grupa a 4-a din tabelul periodic al elementelor. Se obține în principal din mineralul casiterit, care conține oxid stanic, SnO.

3.6 ALIAJE PENTRU CONTACTAREA ELECTRONICĂ SAU ALIAJE DE LIPIT

Aliajele de lipit trebuie să aibă temperatură joasă de topire, proprietăți bune de umectare, capacitate de difuzie, fluiditate ridicată, rezistență bună la coroziune etc. În afara aderenței foarte bune și a rezistenței de contact cât mai mici pe care trebuie să o aibă față de metalele supuse lipirii, aceste aliaje trebuie să fie inerte față de agenții de coroziune și să aibă conductibilitatea electrică ridicată atunci când se utilizează la lipirea conductorilor electrici. Cele mai utilizate aliaje de lipit în electronică, sunt cele din sistemele: Sn-Pb; Sn-Pb-Cd; Sn-Pb-Zn. În sistemul staniu - plumb cele două metale sunt total miscibile în stare lichidă, iar în

stare solidă solubilitatea maximă corespunde temperaturii eutectice de 183⁰C la care solubilitatea staniului în plumb este de 19,2%, iar a plumbului în staniu de 2,5%.

3.7 PROPRIETĂȚI MECANICE ALE ALIAJELOR Sn-Bi

Practica a arătat că lipiturile de bază Sn-Bi prezintă un comportament fragil care poate fi fatal pentru produsele electronice. Dar rezistența la tracțiune și rezistența la forfecare a lipiturilor pe bază de Sn-Bi este superioară celor pe bază de Sn-Pb. Îmbinările lipite pe bază de Sn-Bi sunt mai fiabile decât multe alte tipuri de lipituri. Totuși, lipiturile de bază Sn-Bi nu sunt cele mai bune dacă se compară cu proprietățile mecanice ale unor îmbinări de lipit fără plumb. Pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice ale lipiturilor de bază Sn-Bi se adăuga elemente de la nivel de urme în aliajul de bază în scopul rafinării microstructurilor lipiturilor. Shen și colab. a raportat că rezistența medie la tracțiune a lipitului Sn-58Bi este de 73,24 Mpa.

3.8 ELECTROMIGRAREA ÎN SISTEMUL Sn-Bi PROBLEMĂ MAJORĂ A FIABILITĂȚII LIPITURILOR

Electromigrarea este definită ca difuzie atomică determinată de un curent electric intens. În industria electronică se urmărește utilizarea unor densități mari de curent electric. Densitățile mari de curent electric pot cauza anumite defecte la nivelul îmbinărilor lipite. De asemenea, electromigrarea afectează formarea compușilor la interfața dintre aliajul de lipit și PAD, precum o granulație grosieră și acumularea de masă de Bi în lipitură.

4. METODE DE DETERMINARE A MĂRIMILOR TERMODINAMICE

4.1. METODE EMPIRICE

Dependența proprietăților termodinamice de parametrii de stare nu poate fi stabilită teoretic, cu suficientă precizie, din această cauză se recurge deseori la descrierea formală a acestor proprietăți pe baza unor relații empirice

4.2. METODE TEORETICE

MODELUL SOLUȚIEI SUBSUBREGULARE

Diferența dintre modelul soluției subsubregulare față de modelul soluțiilor subregulare este dată de prezența unei energii suplimentare de interacțiune dintre atomii de tip 1 și de tip 2. Și în cazul modelului soluțiilor subsubregulare, soluția este considerată dezordonată entropia de amestec având aceeași expresie ca și în cazul soluțiilor ideale.

5. METODICA CERCETĂRII EXPERIMENTALE

În cadrul acestei lucrări de cercetare a termodinamicii aliajelor binare Bi-Sn am considerat metoda măsurării tensiunii electromotoare o metodă sigură, reproductibilă și de precizie. Principala sursă de energie în acest tip de celulă o constituie energia de transfer de la o substanța care are o activitatea termodinamică mai mare la o substanța cu activitatea termodinamică mult mai mică. Reprezentarea schematică a acestei celule galvanice este redată mai jos:

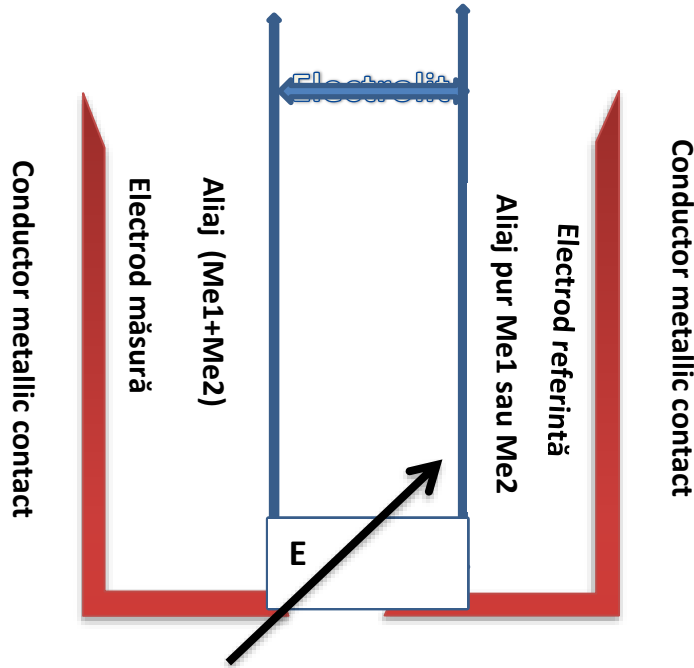


Figura 5.1. Reprezentarea schematică a celulei galvanice

$$\Delta \bar{G} = -zEF \quad (5.1)$$

$$\Delta \bar{G}_{Bi} = RT \ln a_{Bi} = RT \ln \gamma_{Bi} + RT \ln x_{Bi} \quad (5.2)$$

$$\Delta \bar{G}_{Sn} = RT \ln a_{Sn} = RT \ln \gamma_{Sn} + RT \ln x_{Sn} \quad (5.3)$$

$$x_{Bi} \frac{\partial \ln a_{Bi}}{\partial x_{Sn}} + x_{Sn} \frac{\partial \ln a_{Sn}}{\partial x_{Bi}} = 0 \quad (5.4)$$

$$x_{Bi} \frac{\partial \ln \gamma_{Bi}}{\partial x_{Sn}} + x_{Sn} \frac{\partial \ln \gamma_{Sn}}{\partial x_{Bi}} = 0 \quad (5.5)$$

$$\ln a_{Sn} = - \int_0^{x_{Bi}} \frac{x_{Bi}}{1-x_{Bi}} \frac{\partial \ln a_{Bi}}{\partial x_{Bi}} dx_{Bi} = \int_0^{x_{Bi}} \frac{\ln a_{Bi}}{(1-x_{Bi})^2} dx_{Bi} - \frac{x_{Bi}}{1-x_{Bi}} \ln a_{Bi} \quad (5.6)$$

$$\ln \gamma_{Sn} = - \int_0^{x_{Bi}} \frac{x_{Bi}}{1-x_{Bi}} \frac{\partial \ln \gamma_{Bi}}{\partial x_{Bi}} dx_{Bi} = \int_0^{x_{Bi}} \frac{\ln \gamma_{Bi}}{(1-x_{Bi})^2} dx_{Bi} - \frac{x_{Bi}}{1-x_{Bi}} \ln \gamma_{Bi} \quad (5.7)$$

5.1. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ

Pentru a putea calcula activitatea termodinamică a sistemului Bi-Sn am utilizat celula galvanică de concentrație reversibilă în care am utilizat ca electrod de măsurare aliaj Bi-Sn cu diverse compoziții chimice. Pentru electrodul de referință a fost utilizat Bi pur. Metalele de Bi și Sn au fost achiziționate de la Alfa Aesar Co., iar ca electrolit am utilizat un amestec de săruri din sistemul KCl – NaCl - SnCl₂ a cărei compoziție chimică, în procente molare, a fost: 35% KCl, 17%NaCl și 48%SnCl₂ temperatura, de topire a electrolitului fiind de 399°C(672 K), conform lanțului electrochimic:

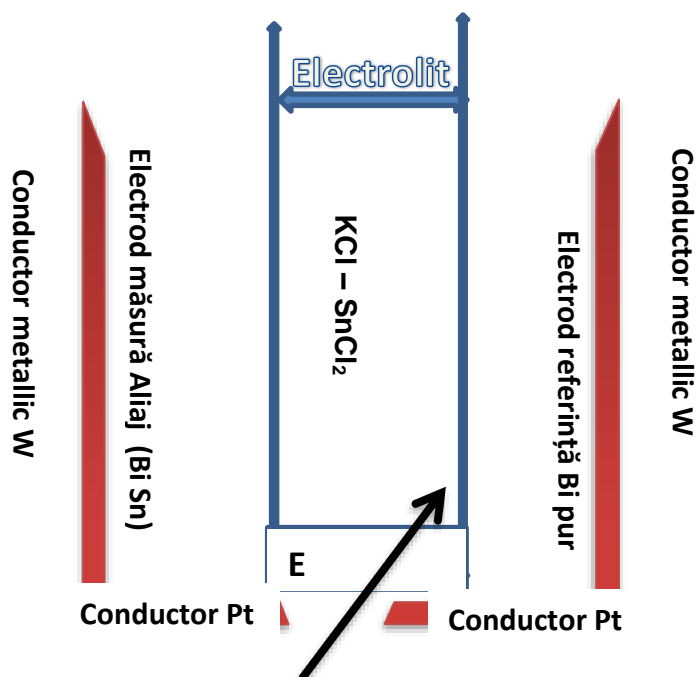


Figura 5.2 Schema celulei galvanice de concentrație

6. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR

6.1 DETERMINAREA FUNCȚIILOR TERMODINAMICE PRIN METODA MĂSURĂRII TENSIUNII ELECTROMOTOARE LA 600K

Tabel 6.1

Valorile măsurate, media valorilor tensiunilor electromotoare la 600K și 903K și parametrii statistici ai incertitudinii

EMF (mV)	EMF Tensiunea electromotoare (mV)									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
600K										
E ₁	35,712	24,553	18,953	14,821	11,533	8,481	5,961	3,668	1,654	0,005
E	34,621	23,951	19,007	14,913	11,392	7,953	6,256	3,991	1,534	0,005
E ₃	36,803	24,95	18,903	14,906	11,381	8,452	5,784	3,227	1,88	0,008
E ₄	35,708	24,952	18,952	14,521	11,444	8,48	5,833	3,765	1,499	0,002
E ₅	35,712	24,954	18,951	14,63	11,332	8,453	5,99	3,757	1,672	0,005
\bar{E}	35,7	24,7	18,95	14,8	11,4	8,4	6,0	3,7	1,7	0,005
SD	0,8	0,4	0,04	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,1	0,002
RSD (%)	2,2	1,8	0,2	1,2	0,7	2,7	3,1	7,6	8,8	42,4
903K										
E ₁	31,423	23,902	18,124	13,705	9,523	6,112	3,532	1,802	0,802	0,009
E ₂	31,415	23,713	18,703	13,621	9,904	6,218	3,712	1,666	0,276	0,008
E ₃	31,502	23,806	18,421	13,704	9,565	6,217	3,564	1,706	0,648	0,009
E ₄	31,203	23,721	18,231	13,617	9,902	6,203	3,703	1,812	0,721	0,009
E ₅	31,516	23,903	18,636	13,803	9,736	6,133	3,71	1,665	0,336	0,009
\bar{E}	31,4	23,8	18,4	13,7	9,7	6,2	3,6	1,7	0,6	0,0088
SD	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0004
RSD (%)	0,4	0,4	1,4	0,6	1,9	0,8	2,4	4,2	42,4	5,1

6.1.1 DETERMINAREA ACTIVITĂȚILOR TERMODINAMICE

Tabel 6.2

Activitatea termodinamică Bi la 600K

Fractia molară	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
1.aBi	1	0,902	0,806	0,712	0,617	0,52	0,425	0,329	0,23	0,123	0,0
2.aBi	1	0,900	0,802	0,706	0,613	0,519	0,426	0,331	0,232	0,124	0,0

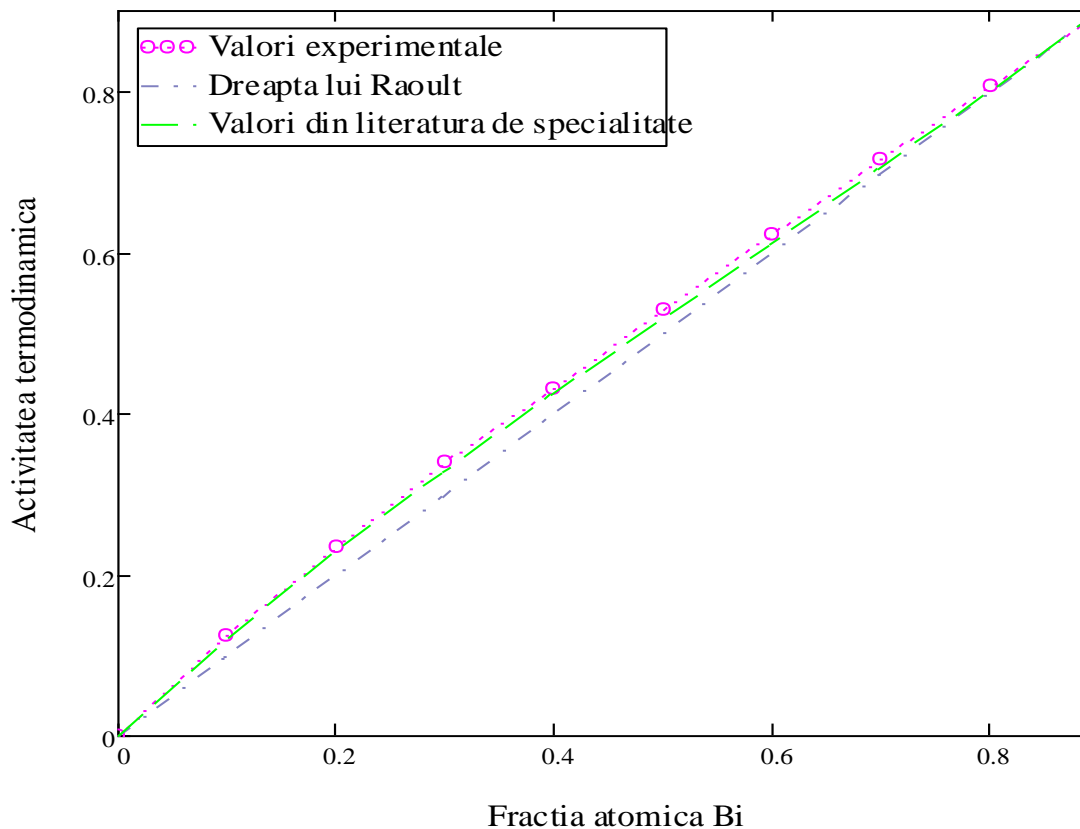


Figura 6.1 Variația activității termodinamice a Bi în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 600K valori experimentale și valori din literatură de specialitate

Tabel 6.3

Activitatea termodinamică Sn la 600K

Fractia molară	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
1.aSn	1	0,903	0,806	0,715	0,620	0,525	0,428	0,329	0,225	0,116	0,0
2.aSn	1	0,904	0,813	0,723	0,632	0,537	0,439	0,337	0,229	0,116	0,0

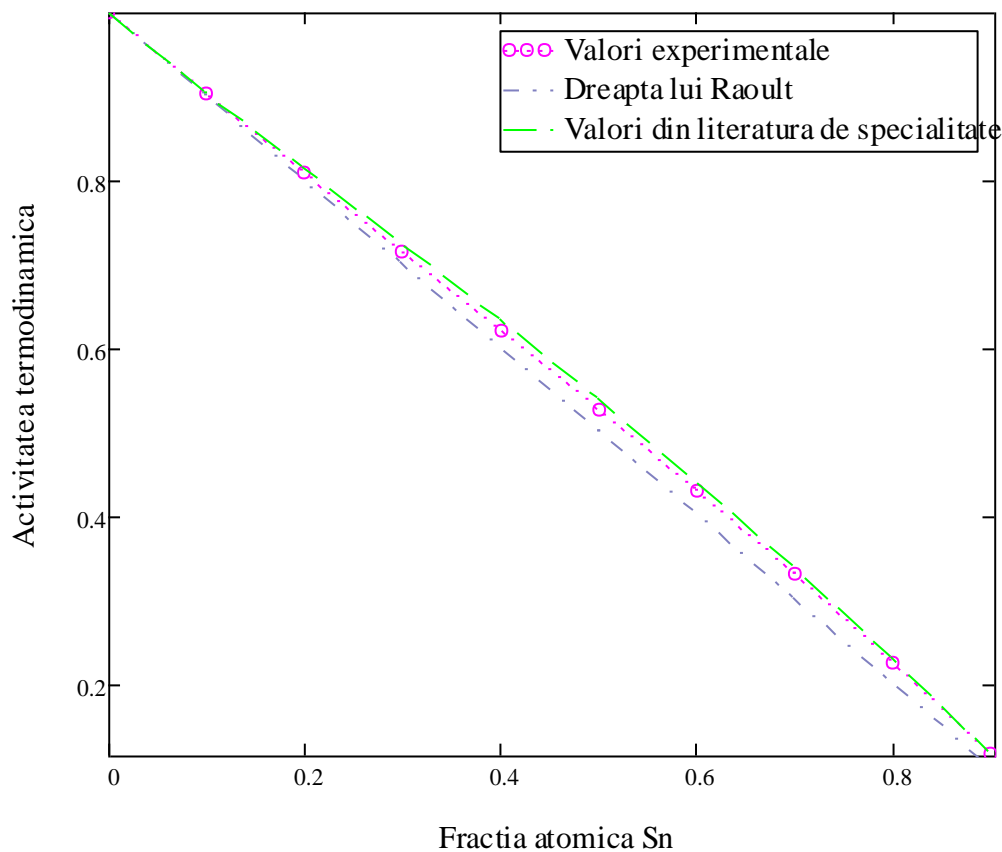


Figura 6.2 Variația activității termodinamice a Sn în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 600K valori experimentale și valori din literatură de specialitate

6.1.2 DETERMINAREA COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE TERMODINAMICĂ

Tabel 6.4
Coeficienții de activitatea termodinamică Bi la 600K

Fractia molară	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
1.YBi	1	1,0018	1,008	1,017	1,030	1,051	1,076	1,121	1,174	1,253	1,31
2YBi	1	1,000	1,002	1,009	1,021	1,039	1,065	1,104	1,160	1,241	1,356

Tabel 6.5
Coeficienții de activitatea termodinamică Sn la 600K

Fractia molară	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
1.YSn	1	1,003	1,010	1,021	1,033	1,051	1,069	1,096	1,126	1,156	1,161
2YSn	1	1,004	1,016	1,033	1,053	1,075	1,097	1,122	1,145	1,159	1,158

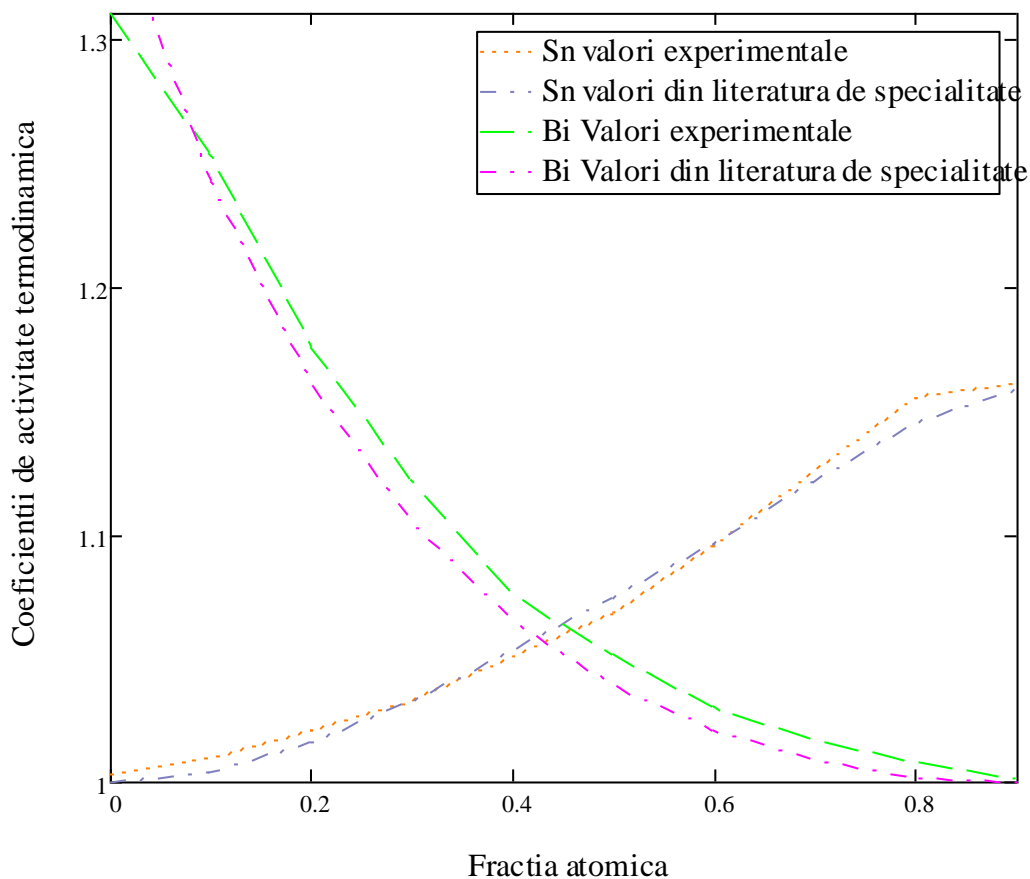


Figura 6.3 Variația coeficienților de activitate termodinamică pentru Bi și Sn în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 600K valori experimentale și valori calculate pe baza datelor din literatură de specialitate

6.1.3 DETERMINAREA ENERGIILOR LIBERE PARȚIAL MOLARE DE EXCES

Tabel 6.6
Energii libere parțial molare de exces Bi la 600K

Fractia molară	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
1. $\Delta\bar{G}_eBi [J/mol]$	0	8,971	39,748	84,9	147,451	248,133	365,403	569,781	800,223	1125	$+\infty$
2. $\Delta\bar{G}_eBi [J/mol]$	0	9,967	44,695	103,672	190,85	314,143	493,552	740,378	1077	1519	$+\infty$

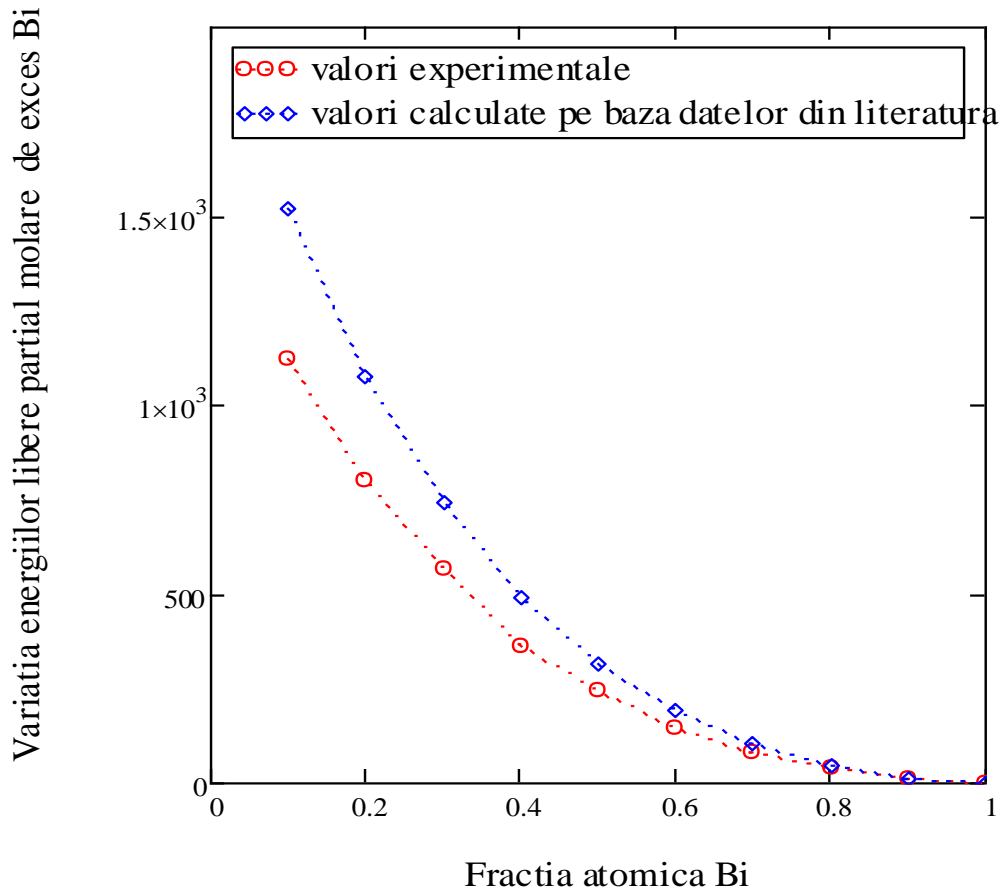


Figura 6.4 Valorile energiilor libere parțial molare de exces pentru Bi în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 600K valori experimentale și valori calculate pe baza valorilor din literatură de specialitate

Tabel 6.7
Energii libere parțial molare de exces Sn la 600K

Fractia molara	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
1. $\Delta\bar{G}_{eSn}[J/mol]$	0	14,943	49,636	103,672	161,959	248,133	332,844	457,273	591,98	723,174	$+\infty$
2. $\Delta\bar{G}_{eSn}[J/mol]$	0	19,914	79,183	161,959	257,617	360,764	461,822	574,229	675,45	731,77	$+\infty$

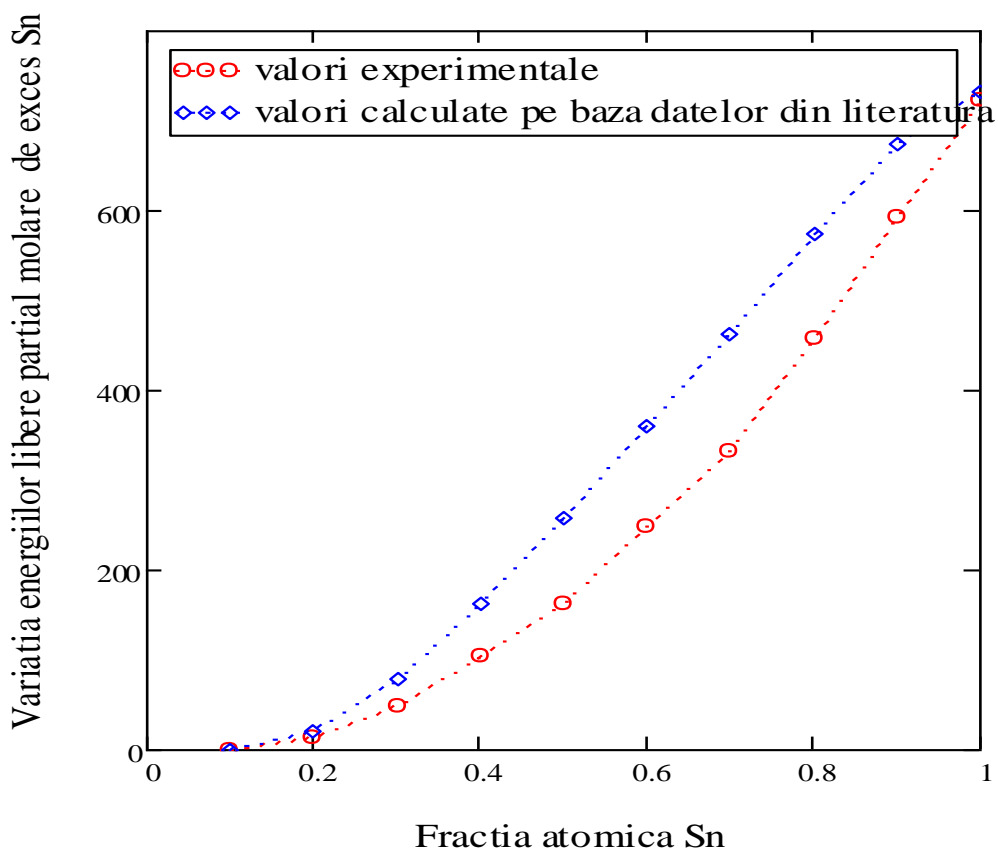


Figura 6.5 Valorile energiilor libere parțial molare de exces pentru Sn în funcție de fracția atomică a Sn în aliajul binar Bi-Sn la 600K valori experimentale și valori calculate pe baza valorilor din literatură de specialitate

Tabel 6.8
Energiile libere parțial molare Bi la 600K

Fractia molara	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
1.. $\Delta\bar{G}_{Bi}$ [J/mol]	0	-547,8	-1070	-1667	-2370	-3186	-4210	-5396	-7224	-10370	$-\infty$
2.. $\Delta\bar{G}_{Bi}$ [J/mol]	0	-525,58	-1101	-1737	-2441	-3272	-4257	-5515	-7288	-10580	$-\infty$

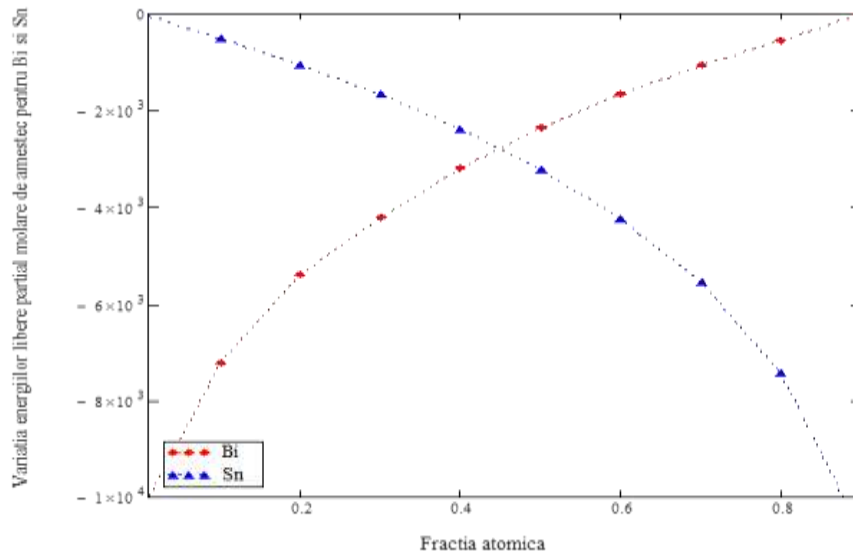


Figura.6.6 Valorile energiilor libere parțial molare la temperatura de 600K pentru Bi și Sn, valori experimentale

Tabel 6.9
Energiile libere parțial molare Sn la 600K

Fractia molară	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
1. $\Delta\bar{G}_{Sn}$ [J/mol]	0	-508,98	-1063	-1673	-2385	-3214	-4233	-5546	-7441	-10750	$-\infty$
2. $\Delta\bar{G}_{Sn}$ [J/mol]	0	-503,459	-1033	-1618	-2289	-3102	-4107	-5426	-7353	-10750	$-\infty$

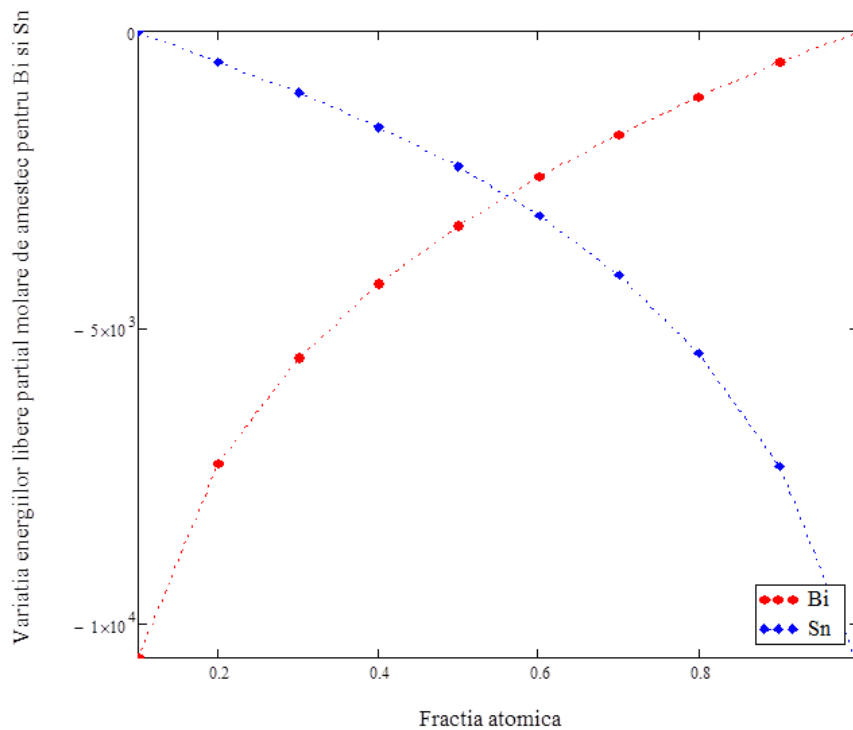


Figura .6.7 Valorile energiilor libere parțial molare la temperatura de 600K pentru Bi și Sn, valori calculate pe baza datelor din literatura de specialitate

Tabel 6.10
Parametrii de interacțiune pentru Bi la 600K

Fractia molară	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
$1.\omega_{Bi}[J/mol]$	0	88,710	198,740	283,000	368,627	496,266	609,005	813,973	1100	1250	$+\infty$
$2.\omega_{Bi}[J/mol]$	0	99,670	223,475	345,573	477,125	628,286	822,587	1058	1346	1688	$+\infty$

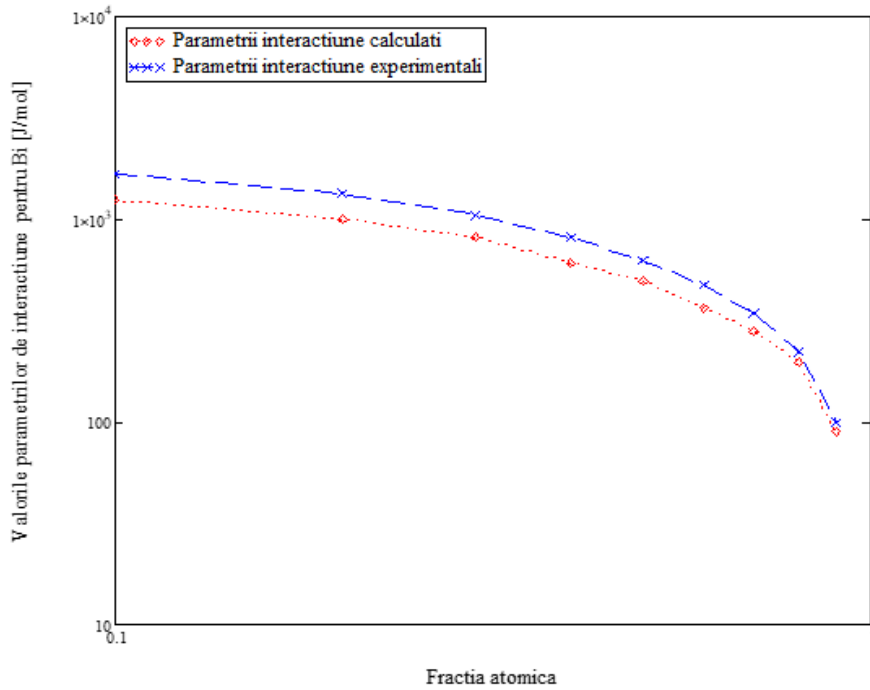


Figura.6.8 Variațiile parametrilor de interacțiune la temperatura de 600K pentru Bi, valori calculate pe baza datelor din literatura de specialitate și valori experimentale.

Tabel 6.11
Parametrii de interacțiune pentru Sn la 600K

Fractia molară	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
$1.\omega_{Sn}[J/mol]$	0	149,430	248,180	345,573	404,897	496,266	554,740	653,247	739,975	803,527	$+\infty$
$2.\omega_{Sn}[J/mol]$	0	199,140	395,915	539,863	644,043	721,528	769,703	820,327	844,313	898,725	$+\infty$

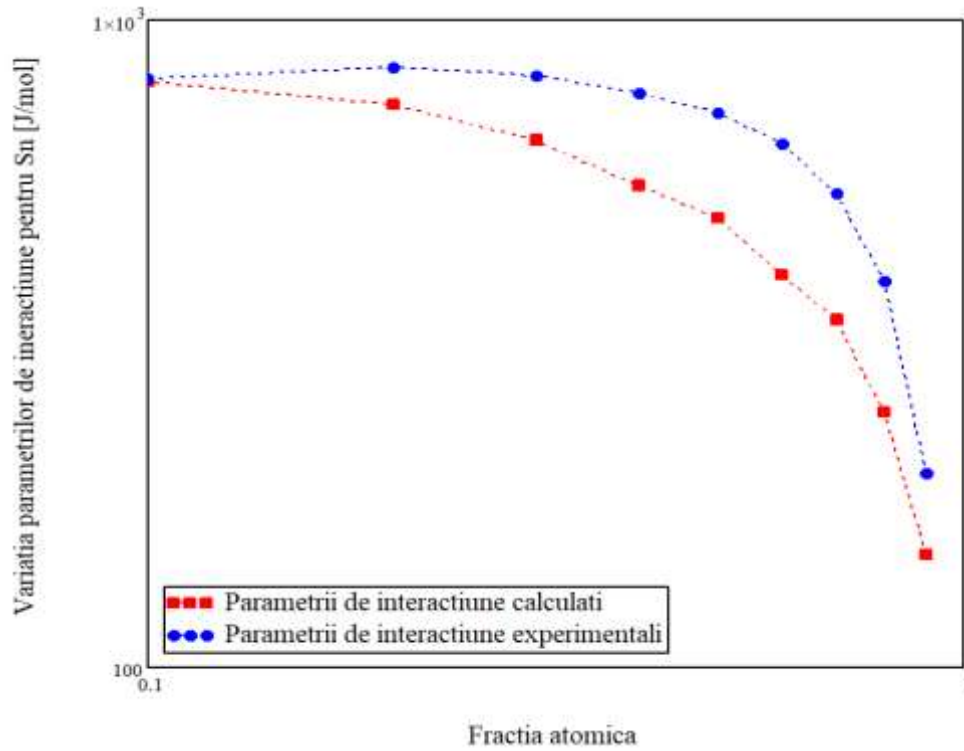


Figura.6.9 Variațiile parametrilor de interacțiune la temperatura de 600K pentru Sn, valori calculate pe baza datelor din literatura de specialitate și valori experimentale.

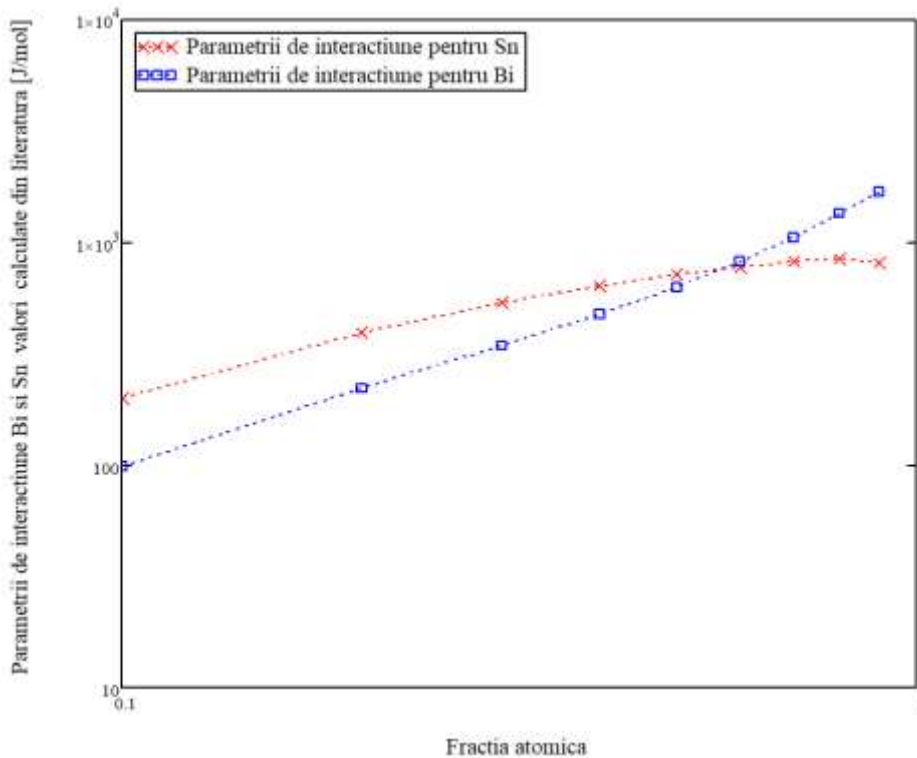


Figura.6.10 Variațiile parametrilor de interacțiune la temperatura de 600K pentru Sn și Bi, valori calculate pe baza datelor din literatura de specialitate

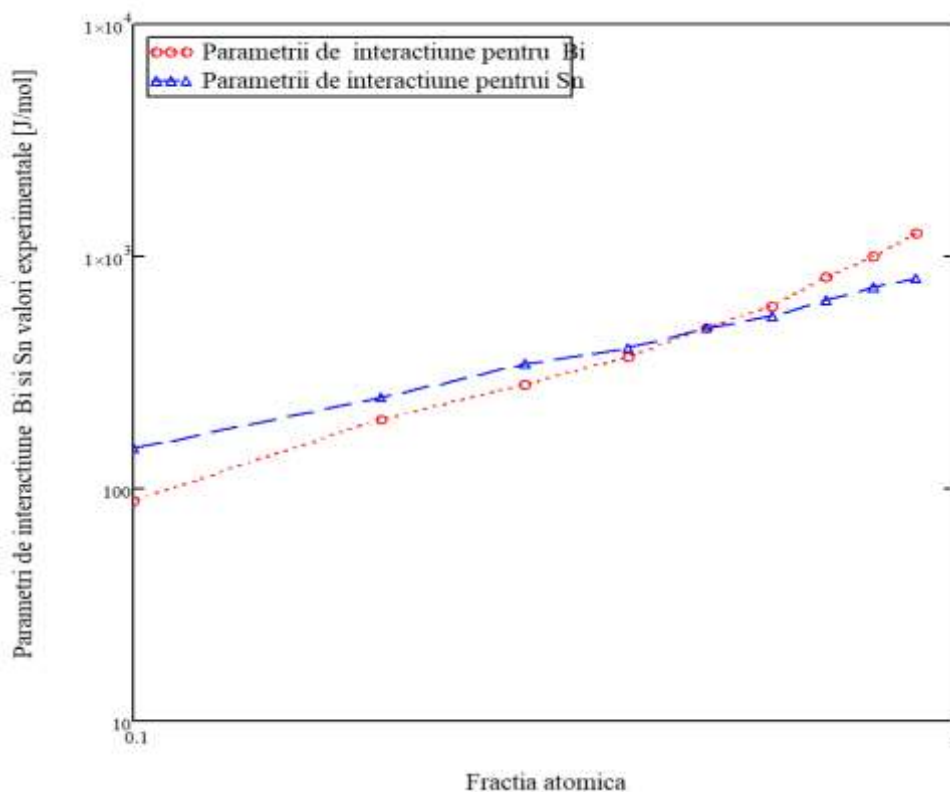


Figura.6.11 Variațiile parametrilor de interacțiune la temperatura de 600K pentru Sn, valori calculate pe baza datelor experimentale.

6.2. CALCUL TERMODINAMIC BINAR (CTB)

S-a realizat programul CTB cu ajutorul limbajului de programare JAVA.

6.3. DETERMINAREA FUNCTIILOR TERMODINAMICE LA TEMPERATURA DE 903K

Tabel 6.12

Rezultatele experimentale ale măsurătorilor termodinamice pentru Bi și Sn la 903K

X_{Bi}	γ_{Bi}	a_{Bi}	$\Delta\bar{G}_{Bi}$ [J/mol]	X_{Sn}	γ_{Sn}	a_{Sn}	$\Delta\bar{G}_{Sn}$ [J/mol]
1,0	1,0	1,0	0	0	2,718	0	$-\infty$
0,9	1,090	0,971	-7,512	0,1	2,460	0,246	-10530
0,8	1,171	0,935	-488,56	0,2	2,226	0,445	-6079
0,7	1,243	0,869	-1046	0,3	2,014	0,604	-3785
0,6	1,315	0,789	-1779	0,4	1,822	0,728	-2373
0,5	1,376	0,687	-2808	0,5	1,649	0,824	-1444
0,4	1,477	0,591	-3949	0,6	1,492	0,895	-832,823
0,3	1,640	0,492	-5324	0,7	1,350	0,945	-424,704
0,2	1,997	0,399	-6898	0,8	1,221	0,976	-174,69
0,1	2,480	0,298	-9886	0,9	1,105	0,995	-37,632
0	3,123	0	$-\infty$	1,0	1,0	1,0	0

Tabel 6.13

Rezultatele experimentale ale măsurătorilor termodinamice pentru Bi și Sn la 600K

X_{Bi}	Valori calculate [J/mol]			Magnus și Mannheimer			X_{Sn}	Valori calculate [J/mol]			Magnus și Mannheimer		
	γ_{Bi}	a_{Bi}	$\Delta\bar{G}_{Bi}$ [J/mol]	γ_{Bi}	a_{Bi}	$\Delta\bar{G}_{Bi}$ [J/mol]		γ_{Sn}	a_{Sn}	$\Delta\bar{G}_{Sn}$ [J/mol]	γ_{Sn}	a_{Sn}	$\Delta\bar{G}_{Sn}$ [J/mol]
1,0	1,0	1,0	0	1,0	1,0	0	0	1,28	0	$-\infty$	1,156	0	$-\infty$
0,9	1,01	0,909	-475,94	1,0	0,9	-525,58	0,1	1,25	0,125	-10370	1,159	0,116	-10750
0,8	1,011	0,809	-1057	1,002	0,802	-1101	0,2	1,19	0,238	-7161	1,145	0,229	-7353
0,7	1,012	0,708	-1723	1,009	0,706	-1737	0,3	1,15	0,346	-5294	1,122	0,337	-5426
0,6	1,031	0,619	-2393	1,021	0,613	-2441	0,4	1,12	0,448	-4005	1,097	0,439	-4107
0,5	1,032	0,516	-3301	1,039	0,519	-3272	0,5	1,09	0,545	-3028	1,075	0,537	-3102
0,4	1,057	0,423	-4292	1,065	0,426	-4257	0,6	1,068	0,641	-2218	1,053	0,632	-2289
0,3	1,111	0,333	-5485	1,104	0,331	-5515	0,7	1,046	0,732	-1556	1,033	0,723	-1618
0,2	1,194	0,239	-7140	1,16	0,232	-72,88	0,8	1,026	0,821	-983,873	1,016	0,813	-1033
0,1	1,259	0,126	-10330	1,241	0,124	-10410	0,9	1,014	0,913	-454,041	1,004	0,904	-503,495
0	1,328	0	$-\infty$	1,356	0	$-\infty$	1,0	1,0	1,0	0	1,0	1,0	0

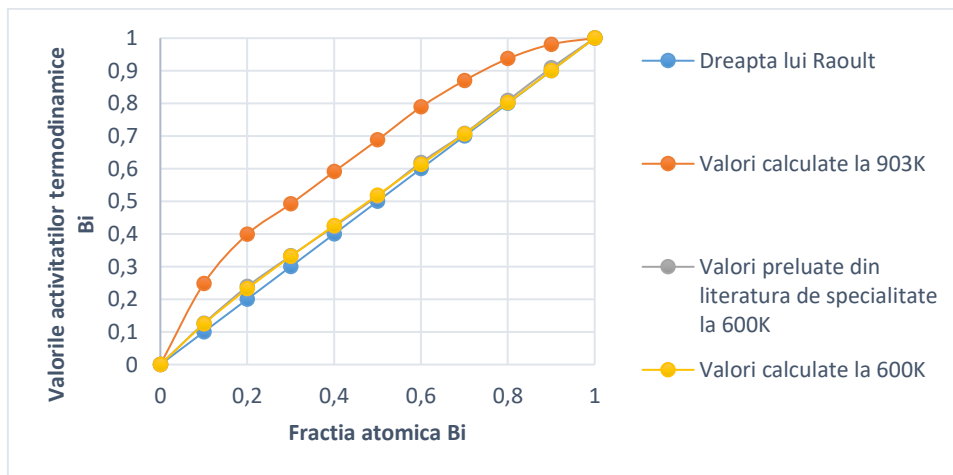


Figura 6.13 Variația activității termodinamice a Bi în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 903K și 600K valori experimentale și valori din literatură de specialitate

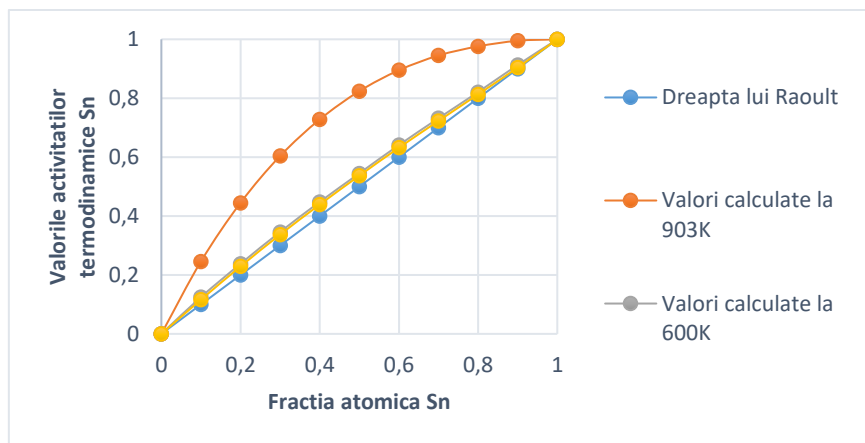


Figura 6.14 Variația activității termodinamice a Sn în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 903K și 600K valori experimentale și valori din literatură de specialitate

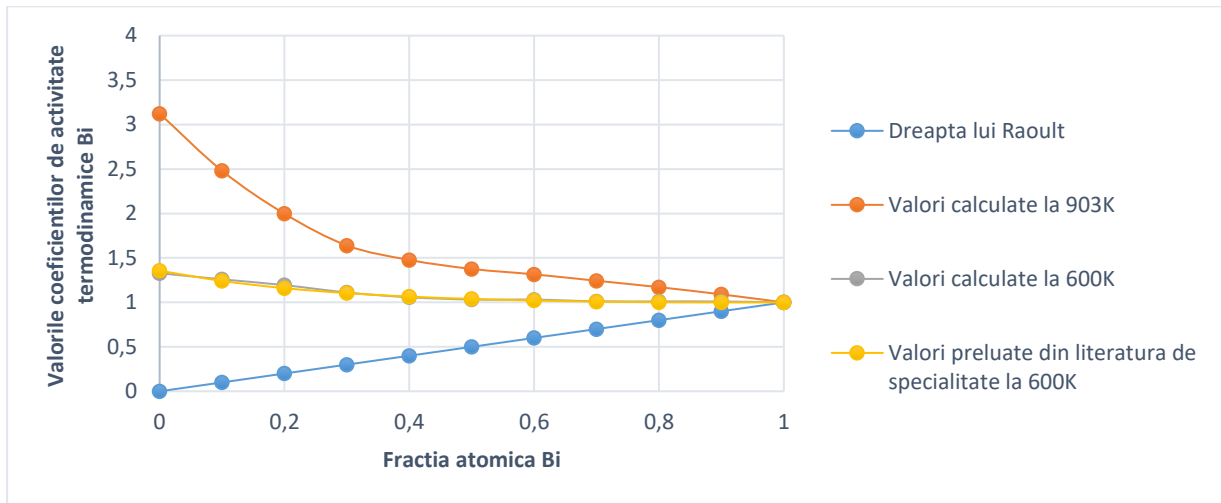


Figura 6.15 Variația coeficienților de activitate termodinamică pentru Bi în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 903K și 600K valori experimentale și valori calculate pe baza datelor din literatură de specialitate

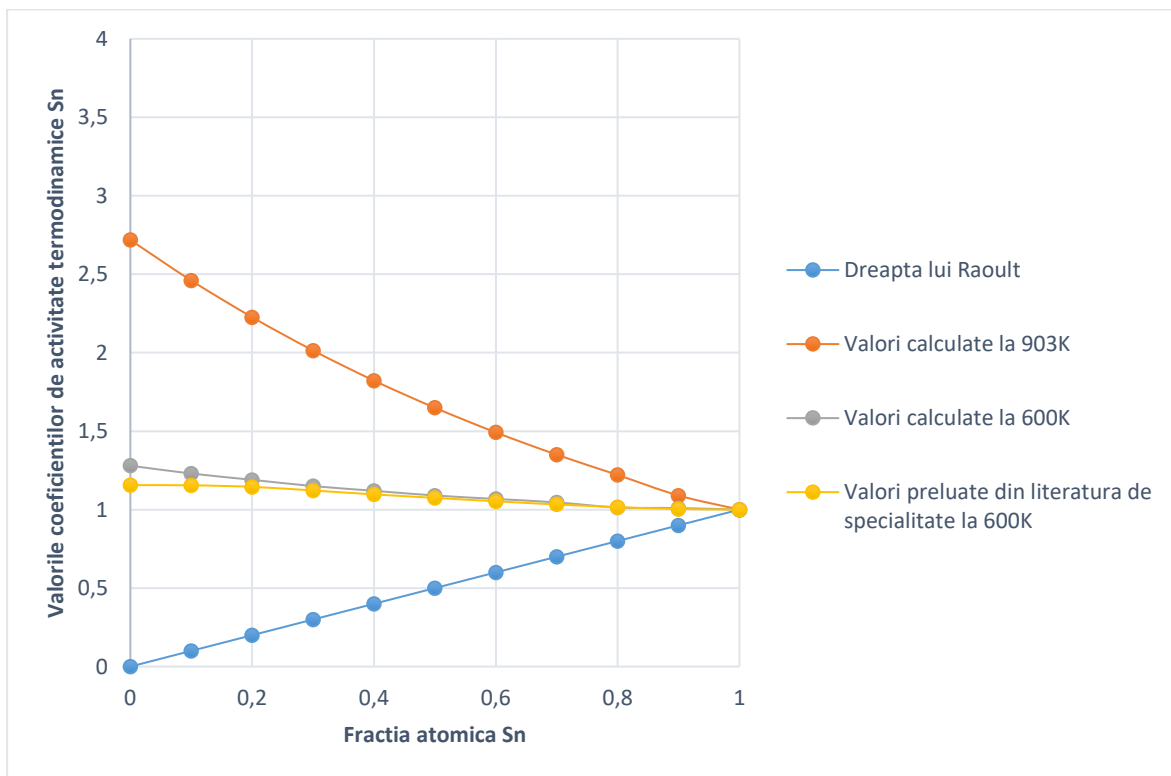


Figura 6.16 Variația coeficienților de activitate termodinamică pentru Sn în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 903K și 600K valori experimentale și valori calculate pe baza datelor din literatură de specialitate

Tabel 6.14
Entalpiile parțial molare ale Bi și Sn la T = 600 K

X_{Bi}	$\Delta\bar{H}_{Bi}$ [J/mol]	$\Delta\bar{H}_{Sn}$ [J/mol]
0,0	$-6,093 \cdot 10^3$	$-5,812 \cdot 10^3$
0,1	$-3,389 \cdot 10^3$	$-2,593 \cdot 10^3$
0,2	$-1,188 \cdot 10^3$	$-1,188 \cdot 10^3$
0,3	$0,498 \cdot 10^3$	$0,117 \cdot 10^3$
0,4	$1,978 \cdot 10^3$	$2,270 \cdot 10^3$
0,5	$3,469 \cdot 10^3$	$4,365 \cdot 10^3$
0,6	$5,265 \cdot 10^3$	$6,244 \cdot 10^3$
0,7	$8,023 \cdot 10^3$	$8,045 \cdot 10^3$
0,8	$1,398 \cdot 10^4$	$9,724 \cdot 10^3$
0,9	$1,634 \cdot 10^4$	$1,118 \cdot 10^4$
1,0	0	0

Tabel 6.15
Entalpiile parțial molare ale Bi și Sn la T = 900 K

X_{Bi}	$\Delta\bar{H}_{Bi}$ [J/mol]	$\Delta\bar{H}_{Sn}$ [J/mol]
0,0	$-9,166 \cdot 10^3$	$-4,054 \cdot 10^3$
0,1	$-5,100 \cdot 10^3$	$0,302 \cdot 10^3$
0,2	$-1,788 \cdot 10^3$	$3,674 \cdot 10^3$
0,3	$0,751 \cdot 10^3$	$6,533 \cdot 10^3$
0,4	$2,977 \cdot 10^3$	$9,077 \cdot 10^3$
0,5	$5,217 \cdot 10^3$	$1,131 \cdot 10^3$
0,6	$7,911 \cdot 10^3$	$1,341 \cdot 10^3$
0,7	$1,207 \cdot 10^3$	$1,528 \cdot 10^3$
0,8	$2,104 \cdot 10^4$	$1,682 \cdot 10^3$
0,9	$2,459 \cdot 10^4$	$1,871 \cdot 10^4$
1,0	0	0

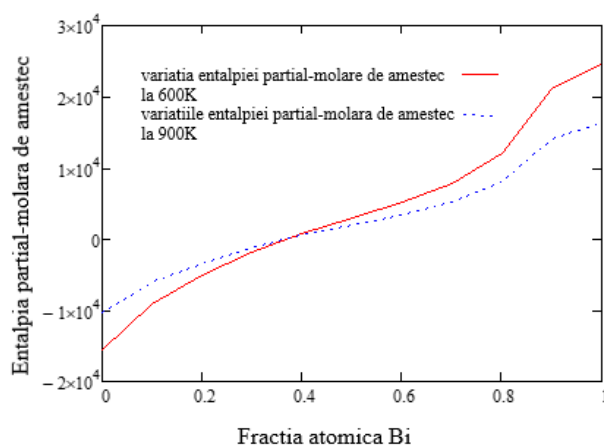


Figura 6.17 Variația entalpiilor parțial-molare de amestec pentru Bi în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 903K și 600K valori experimentale și valori calculate pe baza datelor din literatură de specialitate

Tabel 6.16
Entalpiile parțial molare ale Bi și Sn la 903K

X_{Bi}	$\Delta\bar{S}_{Bi}$ [J/mol]	$\Delta\bar{S}_{Sn}$ [J/mol]
0,0	27,227	20,721
0,1	23,304	18,631
0,2	14,194	16,964
0,3	10,540	15,047
0,4	8,671	13,000
0,5	7,354	10,975
0,6	6,335	8,831
0,7	5,154	6,696
0,8	3,498	4,524
0,9	1,743	2,245
1,0	0	0

Tabel 6.17
Enegiile libere integral molare și integral molare de exces la T = 600K

X_{Bi}	ΔG [J/mol]	ΔG^E [J/mol]
0,0	0	0
0,1	-6425	-35620
0,2	-5802	-32060
0,3	-5292	-28590
0,4	-4906	-21990
0,5	-4679	-18920
0,6	-4672	-16060
0,7	-4946	-13490
0,8	-5674	-11370
0,9	-7157	-10000
1,0	0	0

Tabel 6.18
Enegiile libere integral molare și integral molare de exces la T = 903K

X_{Bi}	ΔG [J/mol]	ΔG^E [J/mol]
0,0	0	0
0,1	-602	-9820
0,2	-1177	-11850
0,3	-1739	-14450
0,4	-2249	-17400
0,5	-2853	-20550
0,6	-3593	-23830
0,7	-4697	-27180
0,8	-6548	-30570
0,9	-10530	-33970
1,0	0	0

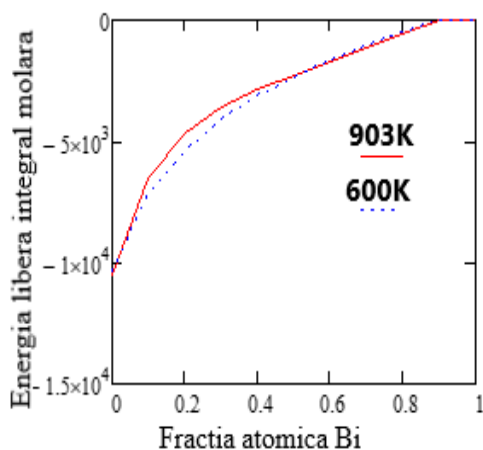


Figura 6.18 Variația energiei libere integral molare în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 903K și 600K valori experimentale și valori calculate pe baza datelor din literatură de specialitate

Tabel 6.19
Entalpiile integral molare și de exces ale Bi și Sn la T = 600K

x_{Sb}	ΔH [J/mol]	ΔH^E [J/mol]
0,0	0	0
0,1	-19960	-18140
0,2	-11360	-14020
0,3	-8794	-11410
0,4	-6838	-9188
0,5	-5248	-7031
0,6	-3908	-4865
0,7	-2769	-2791
0,8	-1756	-870
0,9	-817	736
1,0	0	0

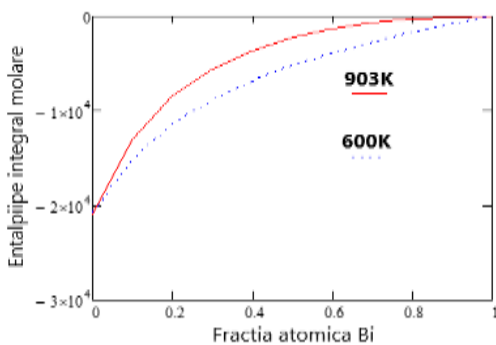


Figura. 6.19 Variația entalpiei integral molare în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 903K și 600K valori experimentale și valori calculate pe baza datelor din literatură de specialitate

Tabel 6.20
Entalpiile integral molare și de exces ale Bi și Sn la T = 903K

x_{Sb}	ΔH [J/mol]	ΔH^E [J/mol]
0,0	0	0
0,1	-13050	-17130
0,2	-8486	-11370
0,3	-5593	-8019
0,4	-3628	-5280
0,5	-2278	-2672
0,6	-1342	-95
0,7	-698	2391
0,8	-295	4616
0,9	-68	6381
1,0	0	0

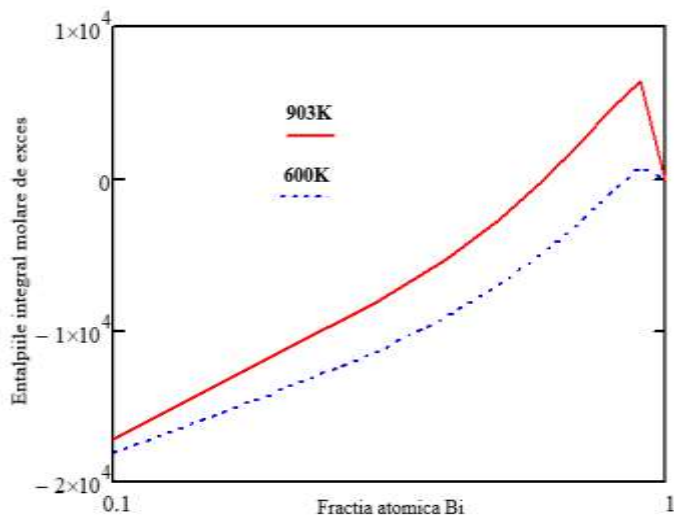


Figura 6.20 Variația entalpiei integral molare de exces în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 903K și 600K valori experimentale și valori calculate pe baza datelor din literatură de specialitate

Tabel 6.21
Entropiile integral molare și integral molare de exces la T = 600K

x_{Sb}	ΔS [J/mol]	ΔS^E [J/mol]
0,0	0	0
0,1	-1,189	1,514
0,2	0,922	5,082
0,3	3,850	8,929
0,4	6,186	11,781
0,5	7,469	13,232
0,6	7,632	13,228
0,7	6,726	11,805
0,8	4,890	9,051
0,9	2,606	5,309
1,0	0	0

Tabel 6.22
Entropiile integral molare și integral molare de exces la T = 903K

x_{Sb}	ΔS [J/mol]	ΔS^E [J/mol]
0,0	0	0
0,1	-1,189	1,514
0,2	0,922	5,082
0,3	3,850	8,929
0,4	6,186	11,781
0,5	7,469	13,232
0,6	7,632	13,228
0,7	6,726	11,805
0,8	4,890	9,051
0,9	2,606	5,309
1,0	0	0

Graficul variațiilor entropiilor integral molare de exces la cele două temperaturi este redat în figură 6.21

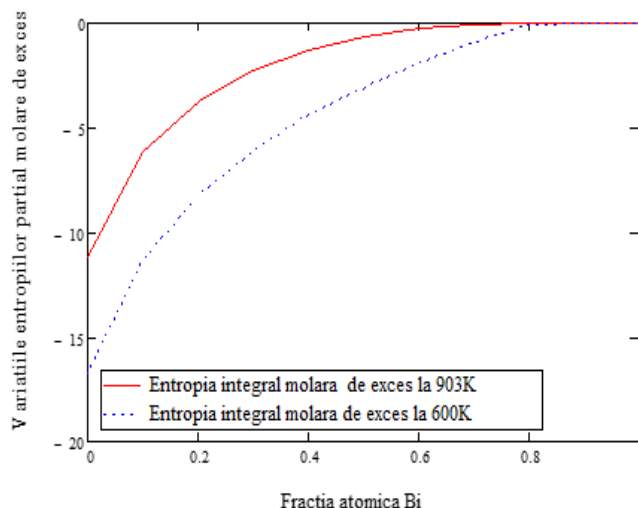


Figura 6.21 Variația entropiilor integral molare de exces în funcție de fracția atomică în aliajul binar Bi-Sn la 903K și 600K valori experimentale și valori calculate pe baza datelor din literatură de specialitate

6.4. MODELAREA TERMODINAMICĂ CU AJUTORUL MODELULUI EMPIRIC MARGULES A SISTEMULUI DE ALIAJE BINAR Bi-Sn

Tabel 6.23
Valorile experimentale și valorile calculate ale coeficienților de activitate la 600K utilizând modelul MARGULES. (Anexa 9).

$X_{Bi(600)}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
<i>Valorile experimentale</i>											
γ_{Bi}	1,328	1,256	1,194	1,110	1,060	1,032	1,023	1,012	1,011	1,01	1,000

γ_{Sn}	1,000	1,014	1,026	1,046	1,068	1,090	1,120	1,150	1,190	1,250	1,280
Valorile calculate											
γ_{cBi}	1,327	1,261	1,185	1,115	1,062	1,031	1,018	1,015	1,013	1,006	1,000
γ_{cSn}	1,000	1,008	1,026	1,048	1,069	1,091	1,116	1,150	1,195	1,246	1,281

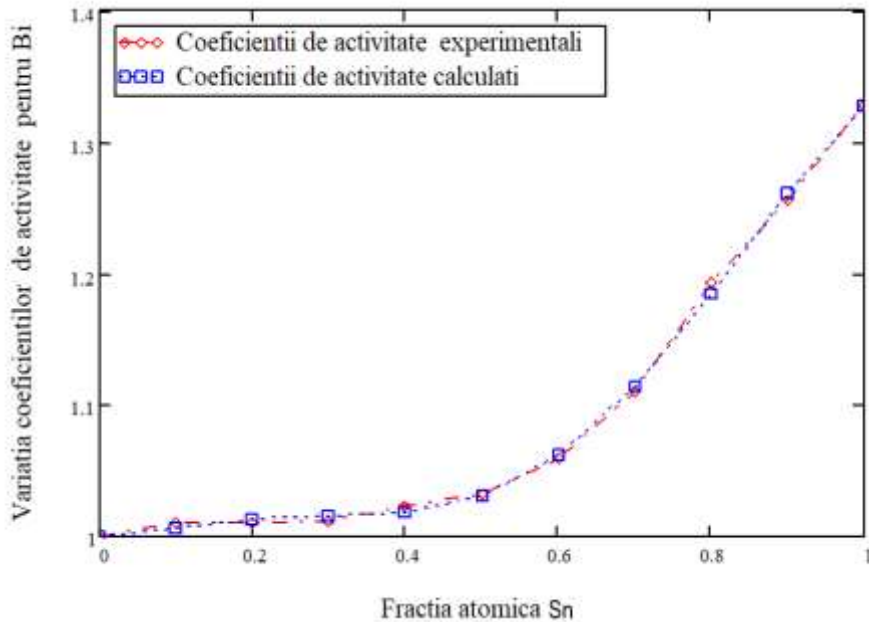


Figura.6.22. Valorile coeficienților de activitate ai Bi, valori experimentale și valori calculate cu ajutorul modelului MARGULES la temperatura de 600K.

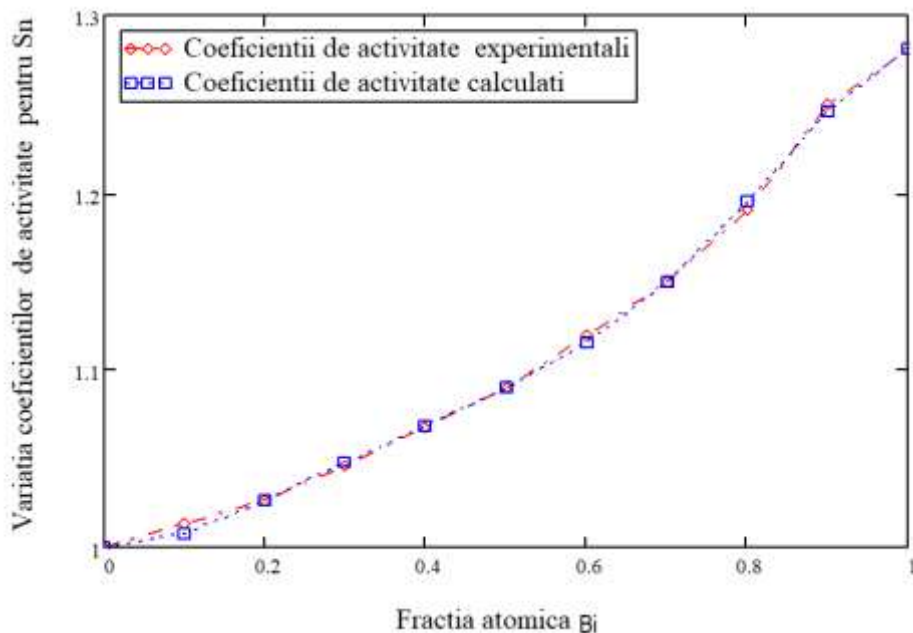


Figura.6.23. Valorile coeficienților de activitate ai Sn, valori experimentale și valori calculate cu ajutorul modelului MARGULES la temperatura de 600K.

Tabel 6.24
Valorile experimentale și valorile calculate ale coeficienților de activitate la 600K utilizând modelul MARGULES. (Anexa 9)

$X_{Bi(903)}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
<i>Valorile experimentale</i>											
γ_{Bi}	3,623	2,980	1,995	1,640	1,475	1,374	1,311	1,241	1,160	1,080	1,000
γ_{Sn}	1,000	1,105	1,221	1,350	1,492	1,649	1,822	2,014	2,226	2,460	2,718
<i>Valorile calculate</i>											
γ_{cBi}	3,647	2,892	2,081	1,630	1,438	1,372	1,332	1,258	1,148	1,045	1,000
γ_{cSn}	1,000	1,077	1,222	1,365	1,496	1,637	1,813	2,023	2,240	2,444	2,723

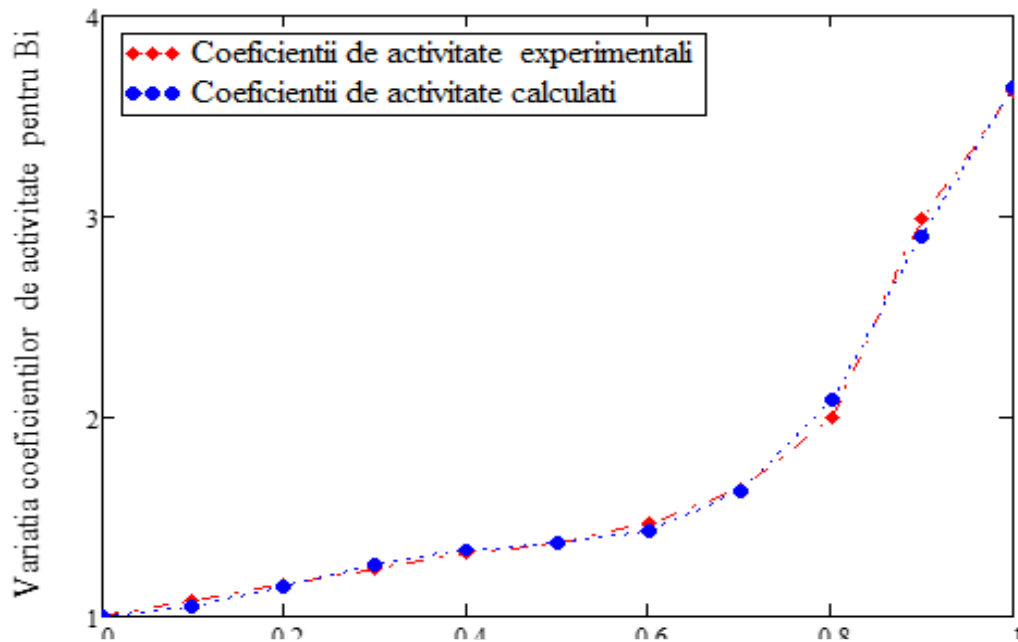


Figura.6.24. Valorile coeficienților de activitate ai Bi, valori experimentale și valori calculate cu ajutorul modelului MARGULES la temperatura de 903K

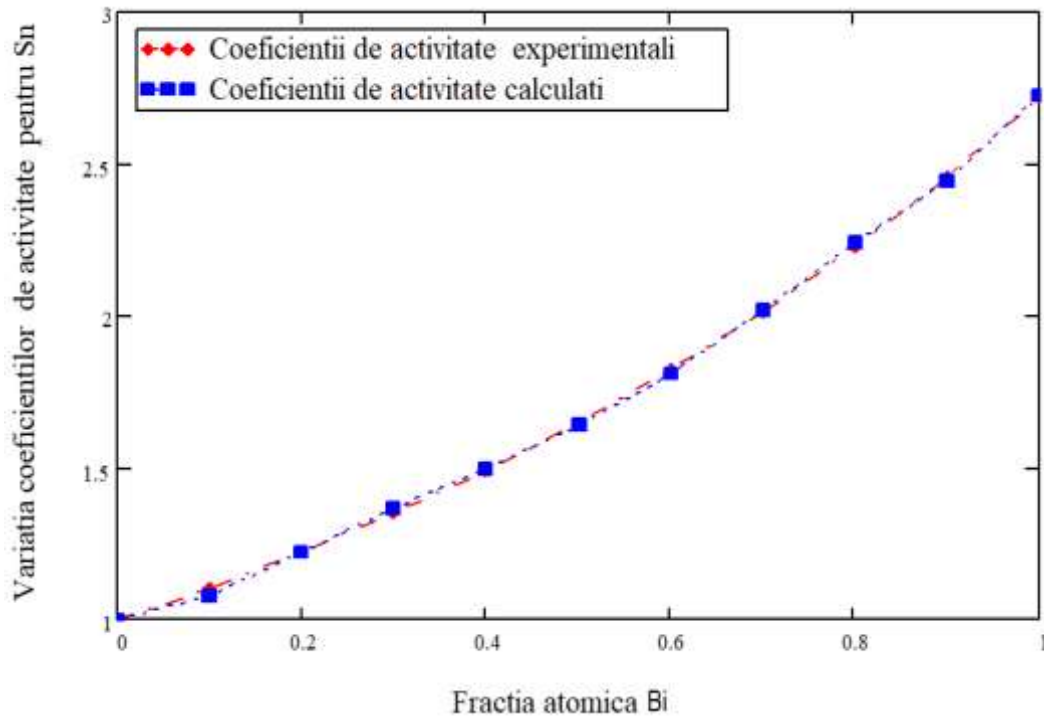


Figura 6.25. Valorile coeficienților de activitate ai Sn, valori experimentale și valori calculate cu ajutorul modelului MARGULES la temperatura de 903K.

6.5. MODELAREA TERMODINAMICĂ CU AJUTORUL MODELULUI TEORETIC, MODELUL SOLUȚIEI SUBSUBREGULARE A SISTEMULUI DE ALIAJE BINARE Bi-Sn

Tabel 6.25

Valorile experimentale și valorile calculate ale coeficienților de activitate la 600K utilizând modelul soluției subsubregulare. (Anexa 10)

$X_{Bi(600)}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
<i>Valorile experimentale</i>											
γ_{Bi}	1,328	1,256	1,194	1,110	1,060	1,032	1,023	1,012	1,011	1,01	1,000
γ_{Sn}	1,000	1,014	1,026	1,046	1,068	1,090	1,120	1,150	1,190	1,250	1,280
<i>Valorile calculate</i>											
γ_{cBi}	1,335	1,250	1,178	1,119	1,073	1,039	1,017	1,005	1,000	1,000	1,000
γ_{cSn}	1,000	1,007	1,024	1,048	1,075	1,104	1,133	1,164	1,198	1,240	1,294

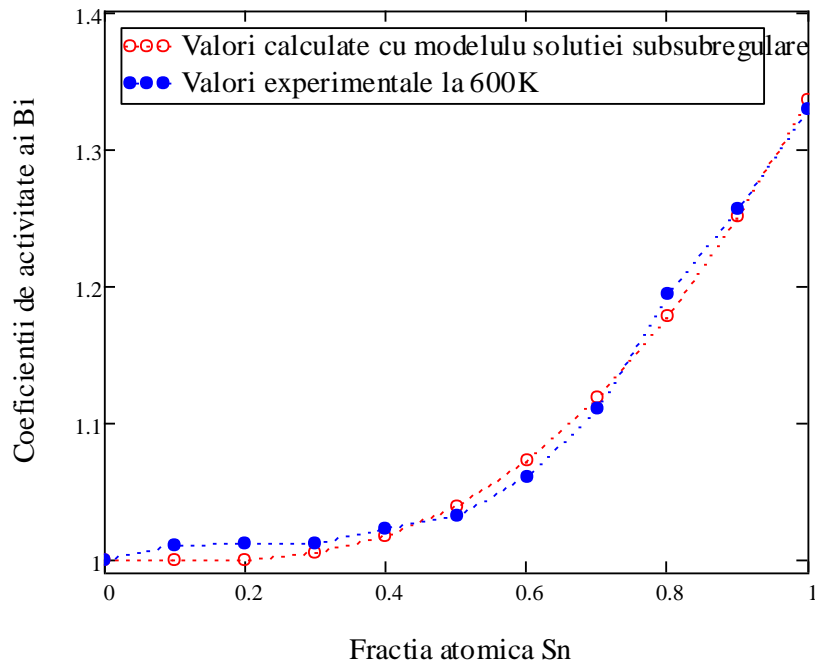


Figura.6.26. Valorile coeficienților de activitate ai Bi, valori experimentale și valori calculate cu ajutorul modelului soluțiilor subsubregulare la temperatura de 600K.

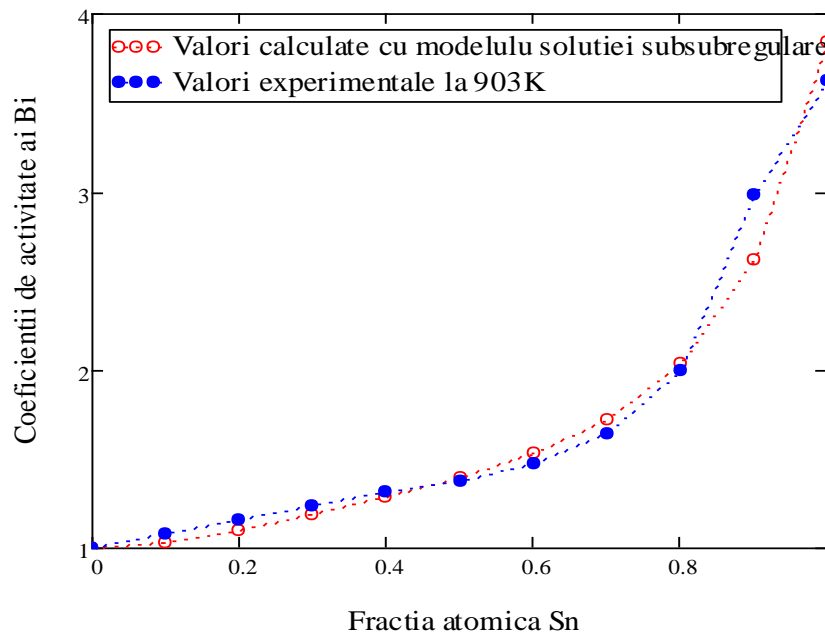


Figura.6.27. Valorile coeficienților de activitate ai Bi, valori experimentale și valori calculate cu ajutorul modelului soluțiilor subsubregulare la temperatura de 903K.

Tabel 6.26
Valorile experimentale și valorile calculate ale coeficienților de activitate la 903K utilizând
modelul soluției subsubregulare. (Anexa 10)

$X_{Bi(903)}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
<i>Valorile experimentale</i>											
γ_{Bi}	3,623	2,980	1,995	1,640	1,475	1,374	1,311	1,241	1,160	1,080	1,000
γ_{Sn}	1,000	1,105	1,221	1,350	1,492	1,649	1,822	2,014	2,226	2,460	2,718
<i>Valorile calculate</i>											
γ_{cBi}	3,846	2,619	2,034	1,721	1,553	1,399	1,287	1,186	1,096	1,028	1,000
γ_{cSn}	1,000	1,037	1,140	1,300	1,511	1,761	2,031	2,294	2,517	2,666	2,718

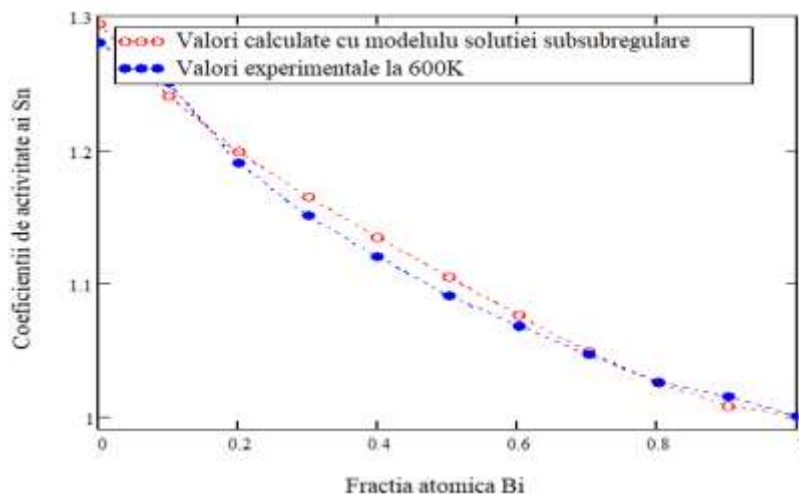


Figura.6.28. Valorile coeficienților de activitate ai Sn, valori experimentale și valori calculate cu ajutorul modelului soluțiilor subsubregulare la temperatura de 600K.

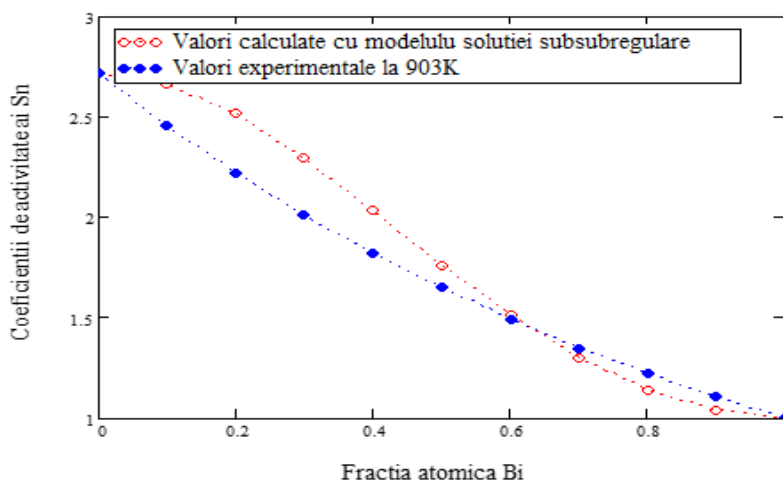


Figura.6.29. Valorile coeficienților de activitate ai Sn, valori experimentale și valori calculate cu ajutorul modelului soluțiilor subsubregulare la temperatura de 903K

6.6 ELABORAREA SI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICA SI STRUCTURALA A ALIAJULUI Bi-Sn

6.6.1 METODICA DE LUCRU FOLOSITĂ LA ELABORAREA ALIAJULUI

La elaborarea aliajului binar Sn-Bi am utilizat Bi de puritate 99,6%, și Sn puritate 99,8%. S-au obținut două seturi de probe, o probă de aliaj realizată în celula de cuarț unde s-a măsurat tensiunea electromotoare la temperatura de 903K sub formă de bară (3x4cm) și o probă realizată ulterior în creuzet de grafit cu trei compoziții diferite ale aliajului.

Setul doi de probe au fost topite și turnate în creuzete și forme din grafit. S-a utilizat ca flux de protecție/acoperire a băii metalice de acțiunea gazelor oxidante din incinta cuptorului, NH₄Cl (clorură de amoniu rafinată). Procedul de elaborare a fost continuat de pregătirea materialelor și a materiilor prime (pregătire primară și pregătirea pentru șarjare). Prin pregătirea primară s-a realizat verificarea calitativă și cantitativă a materiilor prime și materialelor auxiliare utilizate. În cadrul aceleiași etape am dozat, dimensionat și cântărit (balanță electronică) materiile prime.

6.6.2 ANALIZĂ PRIN MICROSCOPIE OPTICĂ

Probele din aliajele binare Bi-Sn, turnate convențional, au fost caracterizate prin analize de microscopie optică cu microscopul optic Optika model B383 MET, dotat cu cameră digitală și software pentru prelucrarea imaginilor.

Înainte de studierea la microscop, probele au fost pregătite metalografic pentru a evidenția structura materialului obținut. În imaginile de mai jos sunt prezentate microstructurile aliajelor turnate, la diferite mărimi ale obiectivului. Micrografia arată variația microstructurii fiecărei probe pe măsură ce compoziția procentuală a bismutului este variată.

6.6.3 ANALIZA STRUCTURALĂ PRIN XRD- ED (P)-XRFS

Cea mai eficientă abordare privind caracterizarea elementală și structurală a aliajelor Bi-Sn se poate realiza utilizând spectrometria de fluorescență cu radiații X (XRFS X-ray Fluorescence Spectrometry) și difractometria cu radiații X (XRD-X-ray Diffractometri) întrucât acestea sunt tehnici instrumentale care necesită o pregătire minimală a probelor supuse analizelor și furnizează un spectru larg de informații privind compozițiile elementale și fazice ale probelor investigate.

6.6.3.1 REZULTATE EXPERIMENTALE

Au fost investigate 3 aliaje reprezentative obținute Bi₂₅-Sn₇₅, Bi₅₀-Sn₅₀ și Bi₇₅-Sn₂₅. Proba cod 1 (Bi-Sn₇₅) a furnizat 3 spectre XRF (Fig. 6) obținute prin împrăștierea secundară a radiației X a Rh pe țintele din Al₂O₃-curba albastră-; Mo-curba roșie și HOPG-curba magenta. Se poate observa că liniile de fluorescență ale Sn și Bi sunt dominante.

7. CONCLUZII

Lucrarea de decorat a avut drept scop efectuarea unor cercetări experimentale a unor aliaje de lipit utilizate în domeniul cheie precum cele ale electronicii și electrotehnicii. Importanța aliajelor de lipit se reflectă în cererea mare a pieței cerere bazată în special pe aliajele de lipit fără elemente toxice în componența lor. Se urmărește eliminarea mai ales a plumbului cunoscut ca fiind un element foarte toxic, practic o otrăvă metabolică afectând sistemul nervos central, imunitatea, reproductivitatea și sistemul cardiovascular. Acest element toxic produce

efecte nedorite și ireversibile întregului mediu. Într-un clasament al Organizației Mondiale a Sănătății plumbul se regăsește în topul substanțelor chimice periculoase.

- ✓ Bazându-mă pe importanța acestor tipuri de aliaje în industrie, am ales să studiez aliajele de lipit pe bază de Bi și Sn pentru că au proprietăți net superioare față de metalele de aliere pure. Studiind literatura de specialitate am ajuns la concluzia că există un număr foarte limitat de date experimentale și puține studii efectuate pe un interval restrâns de temperaturi și concentrații. Datele experimentale foarte vechi, tehnica de lucru, aparatură depășită și puține date termodinamice la anumite temperaturi au impus efectuarea unor noi experiențe termodinamice.
- ✓ În cadrul acestei lucrări de cercetarea a termodinamicii aliajelor binare Bi-Sn am utilizat metoda măsurării tensiunii electromotoare o metodă precisă, sigură, și reproductibilă.
- ✓ Am efectuat experimente la temperaturi de lucru pentru care existau deja date în literatura de specialitate (600K). S-au calculat valorile incertitudinii cu nivelul de încredere aferent. Experimentele și calculele realizate ne-au arătat că metoda este sigură și reproductibilă.
- ✓ Tot pentru o mai bună interpretare a datelor experimentale am dezvoltat în această lucrare un program numit "calcul termodinamic binar - CTB" utilizând mediul IDE Netbeans versiunea 8.02 și limbajul de programare Java. Acest program s-a născut din dorința de calcul cu o precizie ridicată a funcțiilor termodinamice importate și de a le compara cu cele cunoscute deja.
- ✓ Celula folosită în timpul experimentului a venit cu o îmbunătățire prealabilă și anume orificiile multiple asigurând un circuit mai bun al electrolitului prin cele două semielemente.
- ✓ Am calculat valorile activităților termodinamice, coeficienții de activitate, pentru Sn și Bi în aliajul binar Bi-Sn la temperatura de 600K și le-am raportat la dreapta lui Raoult. În ambele cazuri valorile obținute se situează deasupra dreptei lui Raoult deci prezintă abateri pozitive de la idealitate. Valorile experimentale sunt apropiate de unitate pe întreg domeniul de concentrații și de valorile din literatură de specialitate, ceea ce indică o apropiere de soluțiile ideale. Valorile obținute în cadrul acestei lucrări diferă de cele deja existente deoarece tehnica și aparatura de lucru a cunoscut de-a lungul anilor o îmbunătățire continuă.
- ✓ Am efectuat calcule ale entalpiilor partial-molare de amestec, entropiile parțial-molare de amestec, energia liberă integral-molară și integral-molară de exces, entalpiile integral-molare și integral-molare de exces precum și al entropiilor integral-molare și integral-molare de exces la temperatura de 600K. După reprezentarea grafică a acestora s-a concluzionat că datele obținute sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate cu diferențe de valori ce revin din tehnica de lucru performantă
- ✓ Am obținut dependențele de temperatură ale mărimilor termodinamice entalpii, entropii și energii libere Gibbs atât pentru Bi cât și pentru Sn la temperatura de 600K.
- ✓ Făcând o analiză și o comparare a modelelor empirice cunoscute am ales modelul cel mai exact și anume modelul Margules și am modelat termodinamic acest aliaj binar. Concluzia a fost aceea că Sn și Bi sunt elemente cu comportare similară și ca valorile experimentale și calculate sunt corecte. Reprezentarea grafică arată o apropiere a valorile experimentale de cele ale modelului, unele dintre valori fiind identice. Atât proprietățile Bi cât și cele ale Sn sunt descrise cu precizie de modelul Margules și ne certifică corectitudinea experimentelor precum și a calculelor preliminare.
- ✓ Făcând o analiză și o comparare a modelelor teoretice cunoscute am ales modelul soluției subsubregulare și am modelat termodinamic acest aliaj binar. Concluzia a fost aceea că Sn și Bi sunt elemente cu comportare similară dar că modelul descrie mai bine

proprietățile bismutului. Și în acest caz reprezentarea grafică arată o apropiere a valorilor experimentale de cele ale modelului, mai precise fiind cele ale bismutului. Din punct de vedere termodinamic cele două elemente se comportă similar, modelele obținute realizând o descriere foarte bună a proprietăților termodinamice ale bismutului și staniului; se constată totuși, că modelele testate sunt mai precise în cazul bismutului.

- ✓ Am efectuat experimente la temperaturi de lucru pentru care nu sunt date în literatura de specialitate (903K). Și pentru această temperatură s-au calculat valorile incertitudinii cu nivelul de încredere aferent care ne-au certificat că experimentele și calculele realizate au fost corecte.
- ✓ Am calculat activitățile termodinamice, coeficienții de activitate, funcțiilor termodinamice de temperatură, entalpie, entropie, energie liberă precum și energiile libere parțial-molare și exces la temperatura de 903K. La această temperatură nu sunt cunoscute date în literatura de specialitate. Valorile activităților și cele ale coeficienților de activitate termodinamică în funcție de fracția atomică și s-au raportat la dreapta lui Raoult. Valorile obținute se situează deasupra dreptei lui Raoult deci prezintă abateri pozitive de la idealitate.
- ✓ Am obținut dependențele de temperatură ale mărimilor termodinamice entalpii, entropiei și energiei libere Gibbs atât pentru Bi cât și pentru Sn la temperatura de 903K.
- ✓ Valorile obținute la temperatura de 903K au fost comparate cu cele calculate la 600K și cu valorile existente deja. Au fost reprezentate grafic toate aceste valori și s-a observat că valorile urmează aceiași tendințe, datele concordă și că experimentul a fost efectuat corect.
- ✓ O concluzie generală este aceea că funcțiile termodinamice obținute pentru caracterizarea termodinamică a sistemelor de aliaje binare Bi-Sn, permit acoperirea prin calcul a oricărui punct de interes temperatură-concentrație, cu o precizie foarte mare.
- ✓ Am elaborat (turnare) și investigat trei tipuri de aliaje 1. Bi₂₅-Sn₇₅, 2. Bi₅₀-Sn₅₀ și 3. Bi₇₅-Sn₂₅ prin microscopie optică. S-au observat variații microstructurale individuale ale probelor în funcție de cantitatea bismutului. S-au obținut structuri cu matrice pe bază de Sn, structuri cu matrice pe bază de Bi, structuri echilibrate cu o cantitate mare de constituenți intermetalici fără să apară conglomerate și/sau clustere care să cauzeze eterogenitatea în compoziția chimică, faze metalice distribuite uniform și chiar formarea unor compuși cu forme poliedrice sau tetragonale.
- ✓ Cele trei tipuri de aliaje au fost analizate cu ajutorul difractometrului cu radiații X. Din analizele efectuate s-a confirmat obținerea aliajului prevăzut cu toleranțe foarte mici pentru staniu și bismut. Prima probă a furnizat trei spectre XRF dominând liniile de fluorescență ale bismutului și staniului. Din analiza semicantitativă de faze arată ca proba conține în principal 2 faze bogate în Sn în proporție de circa 90% și 9 % Bi segregate. Procentele de Bi (25%) se găsesc în două stări: difuzat și segregat în Sn cu formarea formarea unui eutectic Bi-Sn.
- ✓ Proba doi a furnizat spectre de fluorescență cu linii mai intense în zona energiilor joase a spectrelor datorate creșterii ponderii Bi în aliaj. Investigațiile difractometrice efectuate pe această probă arată o creștere a intensităților liniilor de difracție aferente fazei Bi metalic și o scădere a intensităților liniilor compusului Sn_{0.95}-Bi_{0.5} ceea ce corespunde stării aliajului proiectat.
- ✓ Compoziția elementală a probei trei este foarte apropiată ca valori de compoziția proiectată a standardului. Elementele reziduale identificate au pot fi atribuite impurităților din precursori sau unor artefacte precum

împrăștieri compton ale fotonilor specifici fluorescenței Sn și Bi. Analiza difractometrică arată prevalența Bi în stare metalică și formarea compusului Sn_{0.95}Bi_{0.5} și urme de Sn metalic.

- ✓ Făcând o analiză comparativă a rezultatelor difractometrice concluzia este aceea că s-a elaborat corect aliajele testate și sunt convergente cu analizele EDP-XRD prezentate anterior.

7.1. CONTRIBUȚII ORIGINALE

- Studiul vast al literaturii de specialitate în ceea ce privește aliajele de lipit fără plumb.
- Studiul actualizat al modelării termodinamice precum și cel de calcul al funcțiilor termodinamice.
- Măsurători experimentale realizate la temperatura de 600K pentru care sunt date în literatura de specialitate.
- Măsurători experimentale realizate la temperatura de 903K pentru care nu sunt date în literatura de specialitate.
- Calculul activităților, coeficienților de activitate, proprietăților termodinamice parțial-molare, proprietăților termodinamice integral-molare de amestec și de exces și calculul energiilor libere Gibbs pentru temperatura de 600K.
- Obținerea dependențelor de temperatură ale mărimilor termodinamice: entalpii, entropii și energii libere Gibbs pentru Bi și Sn la temperatura de 600K.
- Calculul activităților, coeficienților de activitate, proprietăților termodinamice parțial-molare, proprietăților termodinamice integral-molare de amestec și de exces și calculul energiilor libere Gibbs pentru temperatura de 903K.
- Obținerea dependențelor de temperatură ale mărimilor termodinamice: entalpii, entropii și energii libere Gibbs pentru Bi și Sn la temperatura de 903K.
- Modelarea sistemului binar Bi-Sn cu ajutorul modelului Margues.
- Modelarea sistemului binar Bi-Sn cu ajutorul modelului soluției subsubregulare.
- Elaborarea, investigarea și interpretarea rezultatelor obținute a celor trei tipuri de aliaje 1.Bi₂₅-Sn₇₅, 2.Bi₅₀-Sn₅₀ și 3.Bi₇₅-Sn₂₅ prin microscopie optică.
- Analiza difractografică și interpretarea rezultatelor obținute pe cele trei tipuri de aliaje.
- Dezvoltarea unui program” calcul termodinamic binar - CTB” care poate fi folosit pentru orice bază de calcul

BIBLIOGRAFIE

- [1].P. Suksongkarm, S. Rojananan, S. Rojananan, *Bismuth Formation in Lead-Free Cu–Zn–Si Yellow Brass with Various Bismuth–Tin Alloy Additions*, Mater. Trans. 58 (12) pp.1754–1760, (2017).
- [2].S. Knott, Z. Li, C.H. Wang, and A. Mikula, *Measurement of Activity of Indium in Liquid Bi-In-Sn Alloys by EMF Method* Metall. Mater. Trans. A 41, 3130 (2010).
- [3].Y.Dahan, G.Makov, R.Z.Shneck, *Nanometric size dependent phase diagram of Bi-Sn*, Calphad Volume 53, Pages 136-145,(2016).
- [4].Z. Guo, W. Yuan, M. Hindler, A. Mikula, *Properties and Microstructures of Sn-Bi-X Lead-Free Solders* J. Chem. Thermodynamics 48, pp.201–206, (2012).
- [5].N. Asryan, A. Mikula, *Thermodynamic properties of Bi–Sn melts* Inorg. Mater., 40(4),pp. 457–461 (2004).
- [6].A.Yazawa, T. Kawashima, K. Itagaki, *Thermodynamics of liquid Pb–In–Sn alloys determined by vapour pressure measurements*, J. Japan Inst. Metals 32 , pp.1281–1287 (1968).

- [7].C.Yang, S. Zhou, S. Lin, H. Nishikawa, Sn-3.0Ag-0.5Cu/Sn-58Bi composite solder joint assembled using a low-temperature reflow process for PoP technology, *Journals Materials* Volume 12 Issue 4, (2019).
- [8].D.R. Frear, J. R. Michael, P. F. Hlava, Analysis of the reaction between 60Sn-40Pb solder with a Pd-Pt-Ag-Cu-Au alloy, *Journal of Electronic Materials* Volume 22 Issue 2 pp 185–194 (1993).
- [9].I. Manasijević, L. Balanović, T.H. Grgurić, D. Minić, M. Gorgievski, Study of Microstructure and Thermal Properties of the Low Melting Bi-In-Sn Eutectic Alloys, *Mat. Res.* 21 (6) pp.1–8, (2018).
- [10].R.Hultgen, Ed., Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys, ASM International, Materials Park, OH, (1973).
- [11]. P. F. Hlava D.R. Frear, J. R. Michael, Analysis of the reaction between 50Sn-60Pb solder with a Pd-Pt-Ag-Cu-Au alloy, *Journal of Electronic Materials* Volume 22 Issue 2 pp 200–208 (1994).
- [12]. E. Niculescu, G. Jacob, F. Niculescu, et al., Experimental Determination of the Activities of Liquid Bi-Sn Alloys, *Journal of Phase Equilibria Diff*, vol. 42, nr. 2, pg 278-289, (2021).
- [13].R Hultgren, s.a. Selected values of the thermodynamic properties of the elements, Metals Park, Ohio, ASM, (1990).
- [14].R.,Hultgren, s.a. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys, Metals Park, Ohio, ASM, (1991).
- [15]. I. Barin, Thermochemical data of pure substances. Weinheim, VCH, 1989, (1993).
- [16]. *** ASM Handbook. V.3. Alloy phase diagrams. Materials Park, Ohio, ASM, (1990).
- [17]. A. Podgornik, R. Bhargava, *Rudarsko-Met. Zbornik* 4, pp.357–362, (1960).
- [18]. M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, (New York: McGraw-Hill, (1958).
- [19]. C. Wagner, G. Englehardt, *Z. Physik. Chem.* 159A, pp. 241–267 (1932).
- [20].T.B Massalski et al (Eds) *Binary alloy phase diagrams*. V.1-3, Metals Park, Ohio, ASM, International, (1990).
- [21]. *Landolt-Börnstein*. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group IV. Vol.5. Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys. Berlin, (1992).
- [22].Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus Surface tension measurements of the Bi-Sn and Sn-Bi-Ag liquid alloys, *Journal of Electronic Materials* volume 30, pages 1104–1111 (2001) Chemistry, 5th ed., W.H. Freeman and co., NY, (1994).
- [23].C. Yang, F. Chen, W. Gierlotka, et al., Thermodynamic properties and phase equilibria of Sn–Bi–Zn ternary alloys, *Mater. Chem. Phys.* 112, 94 (2008).
- [24]. SH Wang, TS Chin, CF Yang, SW Chen. Pb-free solder-alloy based on Sn–Zn–Bi with the addition of germanium *Journal of Alloys and Compounds* Volume 497, Issues 1–2, Pages 428-431 (2010).
- [25].I. Sanjuán, L. García-Cruz, Bi–Sn nanoparticles for electrochemical denitrification: activity and selectivity towards N₂ formation, *Electrochimica Acta* Volume 340, 20 (2020).
- [26].E.F. Kleijn, S.C.S. Lai, M.T.M. Koper, P.R. Unwin *Electrochemistry of nanoparticles* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 pp. 3558-3586 (2014).
- [27].J. Vizdal, M.H. Braga, A. Kroupa, K.W et al., *Calphad* 31, 438 (2007).
- [28]. M.H. Braga, J. Vizdal, A. Kroupa, et al, Thermodynamic assessment of the Bi–Sn–Zn System, *Calphad* 31, 468 (2007).
- [29].D Giuranno, R Novakovic, *Journal of Materials Science Surface and transport properties of liquid Bi–Sn alloys, Materials in Electronics* Volume 31, pages 5533–5545 (2020).
- [30].F.E. Witting, F. Huber, *Z. Physik. Chem. Frankfurt*, 18, pp.330–347 (1958).
- [31].J.Vizdal, M.H. Braga, A. Kroupa, et al., *Thermodynamic Assessment Of The Bi-In-Zn System*, *Calphad* 31, pp.438–448 (2007).
- [32]. G. Zhongnan, Y. Wenxia, M. Hindler, and Adolf Mikula, Thermodynamic properties of liquid Au–Bi–Sn alloys, *J Chem Thermodyn.* 2012 May; 48(6): 201–206. (2012).
- [33].Han Gyeol Kim, Joonho Lee, Guy Makov, Thermodynamic Calculation of Bi–Sn Alloy Phase Diagram Under Pressure with Advanced Density Measurements *Metals and Materials International*, Issue 5(2020).
- [34].D.Fang. X.Chang, G.H. X.Ye, H.Wua, et al., Synthesis and melting behaviour of Bi, Sn and Sn–Bi nanostructured alloy, *Vacuum* Volume 174, (2020).

- [35].*B.W. Dong, J.C. Jie, X.X. Yao et al., Chen*, Effect of Sn addition on morphology evolution of secondary phase in hypomonotectic Cu-Pb-Sn alloy during solidification, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 791, pp 936-946, (2019).
- [36].*C.T. Wang, Y. He, T.G. Langdon*, The significance of strain weakening and self-annealing in a superplastic Bi-Sn eutectic alloy processed by high-pressure torsion, *Acta Materialia*, Volume 185, pp. 245-256, (2020).
- [37].*A Dobosz, T Gancarz*, Reference Data for the Density, Viscosity, and Surface Tension of Liquid Al-Zn, Ag-Sn, Bi-Sn, Cu-Sn, and Sn-Zn Eutectic Alloys, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Volume 47, Issue 1, (2018).
- [38].*M.R. Kumar, S.Mohan, C.K. Behera*, Thermodynamic assessment experimentally on Bi-Sn System by Calorimeter, *Materials Today: Proceedings* Volume 5, Issue 14, Part 2, Pages 27777-27785, (2018).