

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Ivana I. Manasijević

**TERMODINAMIČKA ANALIZA I  
KARAKTERIZACIJA FAZNO-PROMENLJIVIH  
LEGURA NA BAZI BIZMUTA I GALIJUMA**

doktorska disertacija

Bor, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Ivana I. Manasijević

**THERMODYNAMIC ANALYSIS AND  
CHARACTERIZATION OF PHASE-CHANGE  
ALLOYS BASED ON BISMUTH AND GALLIUM**

Doctoral Dissertation

Bor, 2020

Komisija za pregled i odbranu:

**Mentor:** *dr Ljubiša Balanović, vanredni profesor,*  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

**Članovi Komisije:** *dr Tamara Holjevac Grgurić, vanredni profesor,*  
Univerzitet u Zagrebu, Metalurški fakultet u Sisku

*dr Milan Gorgievski, docent,*  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Datum odbrane:

*Doktorska disertacija je urađena na Tehničkom fakultetu u Boru, Metalurškom fakultetu u Sisku, Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu i Fakultetu tehničkih nauka u Kosovskoj Mitrovici. Poštovanim profesorima i kolegama sa pomenutih institucija se zahvaljujem na posvećenom vremenu i stručnoj pomoći.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr. Ljubiši Balanoviću, koji mi je pružio svestranu pomoć i razumevanje tokom izrade ovog rada na čemu mu izražavam zahvalnost i duboko poštovanje. Svoju zahvalnost izražavam i prof. dr. Dušku Miniću, prof. dr. Tamari Holjevac Grgurić, doc. Dr Milanu Gorgievskom i prof. dr. Emi Govorčin Bajsić na nesebičnoj stručnoj pomoći tokom izrade disertacije i na pomoći tokom izrade eksperimentalnog dela rada.*

*Zahvalnost dugujem i svojoj porodici, koja je sve vreme bila uz mene i pružila mi svu neophodnu podršku i razumevanje da istrajem u izradi doktorske disertacije.*

# Termodinamička analiza i karakterizacija fazno-promenljivih legura na bazi bizmuta i galijuma

## Izvod

---

Fazno-promenljivi materijali za akumulaciju toplote predstavljaju vrlo važnu grupu funkcionalnih materijala koji imaju široku primenu u različitim industrijskim oblastima. Glavna karakteristika ovih materijala je velika količina latentne toplote koja se apsorbira ili oslobađa na približno konstantnoj temperaturi usled dešavanja povratne fazne transformacije u samom materijalu. Veliki broj organskih i neorganskih materijala je do sada ispitivan i komercijalno primenjen u oblasti fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote.

Poslednjih godina vrše se intenzivna istraživanja metalnih materijala kao potencijalnih fazno-promenljivih materijala. Glavne prednosti metalnih fazno-promenljivih materijala u odnosu na druge tipove materijala su njihova visoka toplotna provodljivost i velika količina latentne toplote topljenja po jedinici zapremine.

Predmet ispitivanja u okviru ove doktorske disertacije su niskotopive eutektičke legure na bazi bizmuta i galijuma koje spadaju u metalne materijale sa najvećim potencijalom primene u srednjem i niskom temperaturnom opsegu rada fazno-promenljivih materijala.

U doktorskoj disertaciji je izvršen termodinamički proračun i eksperimentalno određivanje mikrostrukturnih karakteristika i termičkih osobina poput temperature topljenja, latentne toplote topljenja i toplotne provodljivosti eutektičkih legura iz Bi-In, Bi-Sn, Bi-In-Sn i Bi-Sn-Zn sistema na bazi bizmuta kao i Ga-In i Ga-Sn sistema na bazi galijuma.

Dobijeni rezultati će doprineti boljem poznavanju osobina metalnih fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote i proširiti postojeći fond fundamentalnih i praktičnih znanja o ispitivanoj grupi funkcionalnih metalnih materijala na bazi bizmuta i galijuma.

**Ključne reči:** fazno-promenljivi materijali za akumulaciju toplote, eutektičke legure na bazi bizmuta i galijuma, termodinamička analiza, latentna toplota topljenja, toplotna provodljivost

**Naučna oblast:** Metalurško inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Ekstraktivna metalurgija i metalurško inženjerstvo

**UDK broj:** 669.765'871:669.017.11(043.3)

669.017.3(043.3)

669.018.4(043.3)

548(043.3)

# Thermodynamic analysis and characterization of phase-change alloys based on bismuth and gallium

## Abstract

---

Phase change materials (PCMs) for thermal energy storage represent a very important group of functional materials that have wide application in different industrial areas.

The main characteristic of these materials is the large amount of latent heat that is absorbed or released at approximately constant temperature due to the occurrence of a reverse phase transformation in the material itself. So far, a large number of organic and inorganic materials have been tested and commercially applied in the field of phase-changeable heat accumulation materials.

In recent years, intensive research of metal materials as a potential phase-change materials has been carried out. The main advantages of metallic phase-change materials in relation to other types of materials are their high thermal conductivity and a large amount of latent heat dissipation per unit volume.

The low-melting eutectic alloys based on bismuth and gallium that belong to metal materials with the greatest potential for application in the medium and low temperature range of phase-change materials are the subject of this doctoral thesis. In the doctoral dissertation a thermodynamic calculation and experimental determination of microstructural characteristics and thermal properties such as melting temperature, latent heat of melting and thermal conductivity of eutectic alloys from the Bi-In, Bi-Sn, Bi-In-Sn and Bi-Sn-Zn systems based on bismuth as well as Ga-In and Ga-Sn systems based on gallium is carried out.

The obtained results will contribute to a better knowledge of the properties of metallic phase-change materials for thermal energy storage and expand the existing fund of fundamental and practical knowledge about the examined group of functional metallic materials based on bismuth and gallium.

**Keywords:** Phase-change materials for thermal energy storage, eutectic alloys based on bismuth and gallium, thermodynamic analysis, latent heat of melting, thermal conductivity

**Scientific field:** Metallurgical Engineering

**Specific scientific field:** Extractive Metallurgy and Metallurgical Engineering

**UDK number:** 669.765'871:669.017.11(043.3)

669.017.3(043.3)

669.018.4(043.3)

548(043.3)

# Sadržaj:

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 Oblasti primene fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2 Tipovi i osobine fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote</b> .....	<b>5</b>
<b>2.3 Termofizičke osobine čistih elemenata</b> .....	<b>6</b>
<b>2.4 Ispitivane legure na bazi bizmuta</b> .....	<b>7</b>
2.4.1 Bi-In dvojni sistem .....	7
2.4.2 Bi-Sn dvojni sistem .....	8
2.4.3 Bi-In-Sn trojni sistem .....	9
2.4.4 Bi-Sn-Zn trojni sistem .....	11
<b>2.5 Ispitivani sistemi na bazi galijuma</b> .....	<b>12</b>
2.5.1 Ga-In dvojni sistem.....	13
2.5.2 Ga-Sn dvojni sistem.....	14
<b>3. CILJEVI ISTRAŽIVANJA</b> .....	<b>15</b>
<b>4. EKSPERIMENTALNE METODE</b> .....	<b>17</b>
<b>4.1 Priprema uzoraka</b> .....	<b>17</b>
<b>4.2 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)</b> .....	<b>18</b>
<b>4.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo-disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS)</b> .....	<b>22</b>
<b>4.4 Merenje termičke difuzivnosti i određivanje toplotne provodljivosti</b> .....	<b>24</b>
<b>5. TERMODINAMIČKA ANALIZA</b> .....	<b>30</b>
<b>5.1 CALPHAD (Calculation of Phase Diagram) metoda</b> .....	<b>30</b>
5.1.1 Modeli Gibbs-ove energije faza.....	30
5.1.2 Stehiometrijski model .....	31
5.1.3 Model regularnog rastvora.....	31
5.1.4 Model podrešetki .....	32
5.1.5 Proračun faznih dijagrama na bazi CALPHAD metode.....	33
<b>6. REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	<b>34</b>
<b>6.1 Bi-In dvojni sistem</b> .....	<b>34</b>
6.1.1 Termodinamička analiza.....	34
6.1.1.1 Proračun udela eutektičkih faza.....	35
6.1.1.2 Proračun entalpije topljenja .....	36
6.1.1.3 Proračun specifičnog toplotnog kapaciteta .....	37
6.1.2 Mikrostrukturalna analiza.....	38
6.1.3 Određivanje temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja .....	40
6.1.4 Određivanje termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti.....	42

<b>6.2 Bi-Sn dvojni sistem</b> .....	<b>44</b>
6.2.1 Termodinamička analiza.....	44
6.2.1.1 Proračun udela eutektičkih faza.....	45
6.2.1.2 Proračun entalpije topljenja .....	46
6.2.1.3 Proračun specifičnog toplotnog kapaciteta .....	47
6.2.2 Mikrostrukturna analiza.....	48
6.2.3 Određivanje temperature topljenja i latentne toplote topljenja.....	50
6.2.4 Određivanje termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti.....	51
<b>6.3 Bi-In-Sn trojni sistem</b> .....	<b>52</b>
6.3.1 Termodinamička analiza.....	52
6.3.1.1 Proračun udela eutektičkih faza.....	52
6.3.1.2 Proračun entalpije topljenja .....	53
6.3.1.3 Proračun specifičnih topljnih kapaciteta .....	54
6.3.2 Mikrostrukturna analiza.....	54
6.3.3 Određivanje temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja .....	58
6.3.4 Određivanje termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti.....	59
<b>6.4 Bi-Sn-Zn trojni sistem</b> .....	<b>60</b>
6.4.1 Termodinamička analiza.....	60
6.4.1.1 Proračun udela eutektičkih faza.....	61
6.4.1.2 Proračun entalpije topljenja .....	62
6.4.1.3 Proračun specifičnog toplotnog kapaciteta .....	63
6.4.2 Mikrostrukturna analiza.....	64
6.4.3 Određivanje temperature topljenja i latentne toplote topljenja.....	65
6.4.4 Određivanje termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti.....	66
<b>6.5 Ga-In dvojni sistem</b> .....	<b>67</b>
6.5.1 Termodinamička analiza.....	67
6.5.1.1 Proračun udela eutektičkih faza.....	67
6.5.1.2 Proračun entalpije topljenja .....	68
6.5.2 Određivanje temperature topljenja i latentne toplote topljenja.....	69
<b>6.6 Ga-Sn dvojni sistem</b> .....	<b>71</b>
6.6.1 Termodinamička analiza.....	71
6.6.1.1 Proračun udela eutektičkih faza.....	71
6.6.1.2 Proračun entalpije topljenja .....	72
6.6.2 Određivanje temperature topljenja i latentne toplote topljenja.....	73
<b>7. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>75</b>
<b>8. LITERATURA</b> .....	<b>79</b>
<b>9. BIOGRAFIJA</b> .....	<b>87</b>
<b>10. OBJAVLJENI RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE</b> .....	<b>88</b>



## 1. UVOD

---

Akumulacija toplotne energije predstavlja veoma značajno polje istraživanja u nauci i tehnici [1-5]. Poslednjih godina vrše se intenzivna istraživanja metoda akumulacije toplote u obliku latentne toplote povratne fazne transformacije [3-9]. Fazno-promenljivi (PCM) materijal (engl. Phase Change Material - PCM) za akumulaciju toplote je materijal koji je sposoban da akumulira (skladišti) i osloboda veliku količinu toplotne energije u obliku latentne toplote povratne fazne transformacije na konstantnoj temperaturi [3-6].

Akumulacija latentne toplote može da se postigne na osnovu faznih transformacija čvrsto↔čvrsto, čvrsto↔tečno, čvrsto↔gas i tečno↔gas. Najveću primenu u oblasti PCM materijala imaju materijali na bazi faznog prelaza čvrsto↔tečno tj. topljenja [4, 5]. Ovi materijali apsorbuju toplotu tokom topljenja a oslobađaju toplotu tokom očvršćavanja. Iako fazni prelazi koji uključuju gasovitu fazu poseduju veću količinu latentne toplote u odnosu na čvrsto↔tečno fazne transformacije oni su nepraktični i imaju znatno manju primenu u oblasti fazno-promenljivih materijala zbog visokih pritisaka i velikih promena zapremine u toku rada. Sa druge strane fazni prelazi u čvrstom stanju su veoma spori i poseduju relativno male vrednosti toplote transformacije.

PCM materijali spadaju u grupu tzv. energetskih materijala i korišćeni su za širok spektar aplikacija tokom poslednjih decenija kao što su izgradnja delova solarnih sistema, građevinarstvo, hlađenje elektronskih uređaja i dr. [3, 4, 6].

Fazno-promenljivi materijal za akumulaciju toplote (PCM) treba da poseduje sledeće karakteristike [3, 4, 10]:

1. Temperatura topljenja PCM materijala mora da se nalazi u željenom operativnom (radnom) opsegu sistema (uređaja);
2. PCM materijal treba da poseduje što veću latentnu toplotu topljenja po jedinici zapremine kako bi mogao da apsorbuje što veću količinu toplote minimizirajući količinu potrebnog materijala;
3. PCM materijal treba da se odlikuje što manjom promenom zapremine prilikom topljenja tj. očvršćavanja kako bi sistem bio bezbedan;
4. Fazna transformacija mora biti potpuno povratna (reverzibilna);
5. Stabilnost u velikom broju ciklusa zagrevanja i hlađenja;
6. Otpornost na koroziju, hemijska inertnost i netoksičnost;
7. Visoka toplotna provodljivost radi efikasnije fazne promene;
8. Materijal treba da bude što jeftiniji.

Veliki broj različitih materijala je do sada proučavan i komercijalno primenjen u oblasti fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote [3-5, 11-14]. Rastvori soli sa entalpijom topljenja između 230 i 330 Jg<sup>-1</sup> [5, 14] su našli značajnu primenu na niskim operativnim temperaturama (ispod 0 °C). Parafini, masne kiseline i hidratizane soli imaju entalpije topljenja u opsegu od 130 do 260 Jg<sup>-1</sup> i najčešće se primenjuju u temperaturnom intervalu od 0 do 100 °C [5, 15-17]. Najveći nedostatak ovih jedinjenja je njihova niska toplotna provodljivost koja se nalazi u opsegu od 0,4 do 5 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, što značajno limitira prenos toplote u materijalu [5, 18].

U cilju poboljšanja toplotne provodljivosti fazno-promenljivih materijala vrše se intenzivna istraživanja metala i eutektičkih legura kao fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote [3-5, 19-23].

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su niskotopive legure na bazi bizmuta i galijuma kao fazno-promenljivi materijali.

Grupa fazno-promenljivih metalnih materijala uključuje niskotopive metale i eutektičke legure koje se tope na konstantnoj temperaturi. Glavne odlike ove grupe metalnih materijala su [3, 4]:

- a) mala količina toplote topljenja po jedinici mase;
- b) velika količina toplote topljenja po jedinici zapremine;
- c) visoka toplotna provodljivost;
- d) mala specifična toplota;
- e) relativno nizak napon pare.

Jedna od glavnih prednosti primene metala i legura kao PCM materijala u odnosu na druge tipove materijala je njihova visoka toplotna provodljivost koja omogućuje veliku efikasnost u radu [24-33].

Toplotna provodljivost metala i legura, uslovljena kretanjem slobodnih elektrona, znatno je veća od toplotne provodljivosti supstanci kod kojih se prenos toplote ostvaruje kretanjem molekula poput vode, ulja ili mnogih organskih tečnosti [3, 24].

Na osnovu operativne temperature fazno-promenljivi metalni materijali mogu da se podele u tri kategorije [4]: visokotemperaturni fazno-promenljivi metalni materijali sa operativnom temperaturom iznad 200 °C, srednjetemperaturni fazno-promenljivi metalni materijali sa operativnim opsegom od 40 do 200 °C i niskotemperaturni fazno-promenljivi metalni materijali sa operativnim opsegom temperature od 0 do 30 °C (Tabela 1.1).

*Tabela 1.1. Kategorije fazno-promenljivih metalnih materijala [4]*

Kategorija	Visoko-temperaturni	Srednje-temperaturni	Nisko-temperaturni
Temperaturni opseg	Iznad 200 °C	40-200 °C	0-30 °C
Tipični metalni materijal	Legure na bazi Al, Mg, Zn i dr.	Legure na bazi Bi	Legure na bazi Ga
Primena	Solarna energija	Elektronika	Elektronika, građevinarstvo

Legure na bazi bizmuta su od velikog značaja i predstavljaju osnov za razvoj fazno-promenljivih metalnih materijala u srednjem operativnom opsegu temperature [4]. Legure na bazi galijuma se odlikuju izuzetno niskim temperaturama topljenja i predstavljaju osnov za razvoj niskotemperaturnih fazno-promenljivih metalnih materijala za akumulaciju toplote [4].

Prikaz potencijalnih fazno-promenljivih metalnih materijala sa poznatim vrednostima temperature topljenja i latentne toplote topljenja je dat u tabeli 1.2.

Na osnovu pregleda dosadašnje literature [3, 4] može se zaključiti da veliki broj sistema niskotopivih legura koji poseduju određeni potencijal za primenu u oblasti fazno-promenljivih metalnih materijala još uvek nije dovoljno poznat i mnogi važni fizičko-hemijski pokazatelji poput eutektičke koncentracije, eutektičke temperature, latentne toplote eutektičke reakcije, toplotne provodljivosti, specifičnog toplotnog kapaciteta i dr. nisu određeni. Posebno je primetan nedostatak eksperimentalnih podataka za sisteme legura na bazi niskotopivih metala Bi, In, Sn, Zn i Ga.

Iz navedenih razloga predmet istraživanja u okviru doktorske disertacije su niskotopive legure na bazi bizmuta (Bi-In, Bi-Sn, Bi-In-Sn i Bi-Sn-Zn sistemi legura) i galijuma (Ga-In i Ga-Sn sistemi legura) kao legure sa značajnim potencijalom primene u oblasti fazno-promenljivih metalnih materijala.

*Tabela 1.2. Temperature topljenja i latentne toplote topljenja nekih mogućih fazno-promenljivih metalnih materijala [3, 4]*

Materijal	Temperatura topljenja (°C)	Latentna toplota (Jg <sup>-1</sup> )
Ga-GaSb eutektička legura	29,8	-
galijum	29,8	80,2
Bi-Cd-In eutektička legura	61	25
Bi-Pb-In eutektička legura	70	29
Bi-In eutektička legura	72	25
Bi-Pb-Sn eutektička legura	96	-
Bi-Pb eutektička legura	125	-

## 2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

---

U ovom poglavlju doktorske disertacije dat je pregled najvažnijih dosadašnjih istraživanja iz oblasti primene, tipova i osobina fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote, kao i određivanja termodinamičkih, mikrostrukturnih i termofizičkih osobina ispitivanih legura na bazi bizmuta iz sistema Bi-In, B-Sn, Bi-In-Sn i Bi-Sn-Zn kao i legura na bazi galijuma iz sistema Ga-In i Ga-Sn koje predstavljaju predmet istraživanja ove doktorske disertacije.

### 2.1 Oblasti primene fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote

Fazno-promenljivi materijali za akumulaciju toplote spadaju u grupu energetskih funkcionalnih materijala koji su zbog svoje važnosti i mogućnostima primene u različitim oblastima do sada intenzivno izučavani. U literaturi se mogu pronaći brojne monografije, pregledni i istraživački radovi u kojima su opisani do sada postignuti rezultati iz ove oblasti istraživanja.

U pogledu mogućnosti primene fazno-promenljivih materijala ističu se sledeće oblasti:

- hlađenje elektronskih uređaja,
- građevinarstvo,
- izrada solarnih sistema,
- akumulacija viška toplote u nuklearnim elektranama

#### ➤ **Primena fazno-promenljivih materijala za hlađenje elektronskih uređaja**

Fazno-promenljivi materijali nalaze sve veću primenu kao sistemi za hlađenje mobilnih elektronskih uređaja.

Neki od najznačajnijih radova u kojima su ispitivane mogućnosti primene ove grupe materijala za hlađenje elektronskih uređaja su radovi Tan-a i Tso-a [26], Kandasamy-a i saradnika [27], Ge-a i Li-a [28, 29], Setoh-a i saradnika [34].

#### ➤ **Primena fazno-promenljivih materijala u građevinarstvu**

Fazno-promenljivi materijali mogu doprineti regulisanju temperature i smanjiti potrošnju energije u zgradama akumulacijom toplote tokom dana i oslobađanjem toplote u toku noći. Energija se može skladištiti ili korišćenjem solarnih ćelija, zidnih ploča, plafonskih ploča ili čak mešanjem PCM-a u betonskim zidovima. Kada se temperatura okoline povisi do temperature topljenja PCM-a, toplota se apsorbira i čuva kao latentna toplota, a temperatura se gotovo održava konstantnom dok se PCM potpuno ne istopi kada dolazi do oslobađanja latentne toplote.

U oblasti primene fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote u građevinarstvu ističu se radovi [35-39].

#### ➤ **Primena fazno-promenljivih materijala u solarnim sistemima**

Najznačajnija uloga fazno-promenljivih materijala u solarnim sistemima je za hlađenje solarnih panela. Primena fazno-promenljivih materijala u solarnim sistemima je ispitivana u radovima [17, 40, 41].

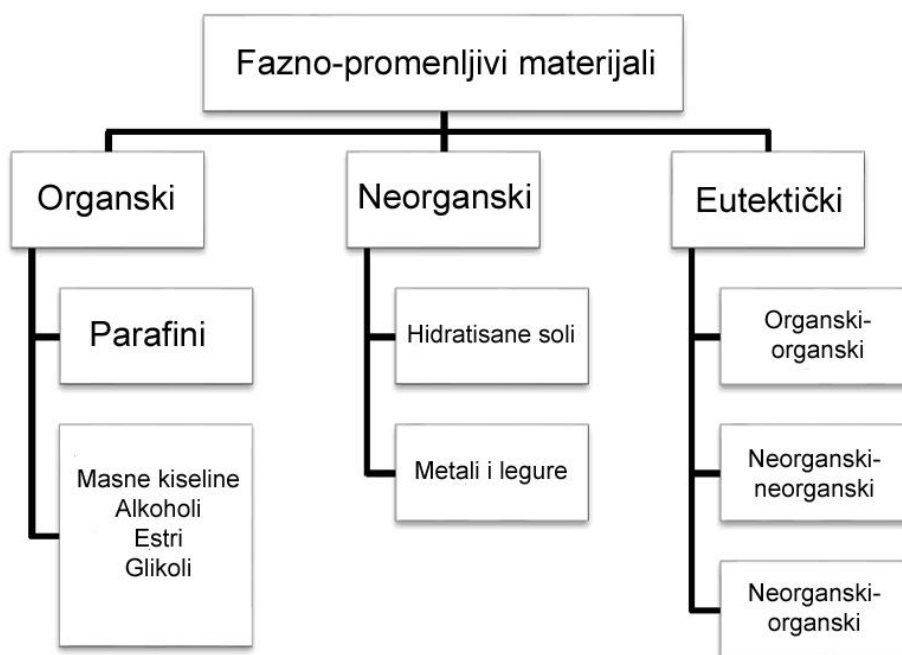
#### ➤ **Primena fazno-promenljivih materijala u nuklearnim elektranama**

Primena fazno-promenljivih materijala bazira se na akumulaciji viška toplotne energije generisane u nuklearnom reaktoru u uslovima smanjene potrošnje električne energije [42, 43].

Pored navedenih oblasti istraživanja primene fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote, u literaturi se mogu pronaći i radovi u kojima je ispitivana primena ove grupe materijala u tekstilnoj industriji [44] i u svemirskoj tehnologiji [45].

## 2.2 Tipovi i osobine fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote

Toplotna energija se u materijalu može akumulirati (skladištiti) u različitim oblicima: u obliku senzibilne toplote, latentne toplote, hemijske toplote ili njihovom kombinacijom [41]. Akumulacija toplote u obliku senzibilne toplote podrazumeva porast temperature materijala za akumulaciju toplote tj. njegovo zagrevanje. Akumulacija toplote u obliku latentne toplote se izvodi na račun dešavanja reverzibilne fazne transformacije u materijalu poput procesa topljenja. Proces akumulacije toplote u obliku hemijske energije podrazumeva dešavanje određenih reverzibilnih hemijskih reakcija gde prilikom dešavanja endotermne reakcije dolazi do apsorpcije tj. skladištenja toplote a prilikom odigravanja suprotne, egzotermne reakcije dolazi do oslobađanja toplote. Bez obzira na način akumulacije toplote, izbor optimalnog materijala za akumulaciju toplote je uvek od ključne važnosti pri dizajniranju sistema za akumulaciju toplote. Na slici 2.1. prikazane su glavne kategorije fazno-promenljivih materijala.



Slika 2.1. Klasifikacija fazno-promenljivih materijala [3]

Organski fazno-promenljivi materijali dele se na parafine i ne-parafine (masne kiseline, alkoholi, estri, glikoli). Poznato je da su parafini nekorozivni, netoksični, ispoljavaju dobru reverzibilnost fazne transformacije i mogu kristalisati sa vrlo malo ili bez pothlađenja [18]. Međutim, oni takođe imaju nisku toplotnu provodljivost i visoku zapreminsku promenu usled fazne tranzicije, prilično su zapaljivi i nisu kompatibilni sa kontejnerima na bazi plastike zbog hemijske sličnosti koja može dovesti do omekšavanja nekih polimera. Masne kiseline spadaju u najzastupljenije neparafinske fazno-promenljive materijale. One imaju vrlo dobre osobine prilikom topljenja/očvršćavanja i ne ispoljavaju efekat pothlađenja.

Glavne karakteristike koje bi trebao da poseduje idealni fazno-promenljivi materijal su: visoke vrednosti latentne toplote topljenja, toplotne provodljivosti, specifičnog toplotnog kapaciteta,

gustine, velika stabilnost tokom ponovljenih ciklusa zagrevanja i hlađenja, otpornost na koroziju, hemijska inertnost, netoksičnost i niska cena koštanja [3].

Različiti tipovi fazno-promenljivih materijala ispoljavaju određene specifičnosti u odnosu na napred navedene poželjne karakteristike. U tabeli 2.1. prikazano je poređenje glavnih osobina različitih tipova fazno-promenljivih materijala.

Tabela 2.1. Poređenje glavnih karakteristika različitih tipova fazno-promenljivih materijala [3, 6]

Osobina	Parafini	Ne-parafini	Hidratirane soli	Metali i legure
Temperatura topljenja (°C)	-20 do 100	5 do 120	0 do 100	100 do 800
Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )	130 do 260	90 do 250	60 do 300	20 do 100
Toplotna provodljivost	Veoma niska	Niska	Visoka	Veoma visoka
Hemijska inertnost	Srednja	Srednja	Niska	Promenljiva
Stabilnost prilikom ponovljenih ciklusa	Visoka	Visoka radna temperatura može dovesti do razlaganja	Niska	Visoka
Cena	Niska	Visoka	Niska	Visoka
Masa	Srednja	Srednja	Mala	Velika

Na osnovu poređenja glavnih karakteristika različitih tipova fazno-promenljivih materijala može se zaključiti da su glavne prednosti metalnih u odnosu na druge tipove fazno-promenljivih materijala njihova odlična toplotna provodljivost i stabilnost u radu. Glavi nedostaci ovog tipa fazno-promenljivih materijala su relativno niske vrednosti latentne toplote topljenja po jedinici mase, mali izbor metala i legura za rad na niskim temperaturama (ispod 100 °C), visoka cena i značajna težina.

Detaljan prikaz različitih tipova fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote, njihovih karakteristika i oblasti primene mogu se pronaći u brojnim monografijama i preglednim radovima [1-3, 6, 11, 12, 14].

U oblasti ispitivanja metalnih fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote koji su predmet istraživanja u okviru doktorske disertacije ističu se sledeći radovi [4, 22, 26-29].

### 2.3 Termofizičke osobine čistih elemenata

Termofizičke osobine poput temperature topljenja, latentne toplote topljenja, specifičnog toplotnog kapaciteta i toplotne provodljivosti za elemente Bi, In, Sn i Ga dostupne su u odgovarajućoj referentnoj literaturi [46-49]. U tabeli 2.2 su prikazane vrednosti temperature topljenja, latentne toplote topljenja i toplotne provodljivosti za čiste elemente Ga, Bi, In, Sn i Zn.

Tabela 2.2. Referentne vrednosti temperature topljenja, latentne toplote topljenja, specifičnog toplotnog kapaciteta i toplotne provodljivosti čistih metala Ga, Bi, In, Sn i Zn [46]

Metal	Tačka topljenja (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )	Specifični toplotni kapacitet (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Toplotna provodljivost (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Ga	29,78	80,16	0,3738 na 25 °C	33,49 na 29,8 °C
Bi	271,4	53,976	0,122 na 25 °C	8,2 na 25 °C
In	156,61	28,47	0,233 na 25 °C	83,7 na 0 °C
Sn	231,9	59,5	0,205 na 25 °C	62,8 na 0 °C
Zn	420,0	100,9	0,382 na 20 °C	113,0 na 25 °C

Na osnovu literaturnih vrednosti termofizičkih osobina prikazanih u tabeli 2.1. može se videti da među analiziranim metalima najvišu temperaturu topljenja ima cink pa zatim redom bizmut, kalaj, indijum i galijum. Cink takođe ima i najvišu vrednost latentne toplote topljenja ( $100,9 \text{ Jg}^{-1}$ ). Visoku vrednost latentne toplote poseduje i galijum ( $80,16 \text{ Jg}^{-1}$ ) dok najnižu vrednost latentne toplote topljenja ima indijum ( $28,47 \text{ Jg}^{-1}$ ). Cink i galijum takođe poseduju i najviše vrednosti specifičnih toplotnih kapaciteta. Među analiziranim metalima najvišu toplotnu provodljivost poseduje cink ( $113,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) dok bizmut ima jednu od najnižih toplotnih provodljivosti uopšte među svim metalima i ona na sobnoj temperaturi iznosi svega  $8,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Može se zaključiti da se navedeni metali značajno međusobno razlikuju po svojim termofizičkim osobinama.

## 2.4 Ispitivane legure na bazi bizmuta

Element bizmut (Bi) nalazi se u Grupi 15 (VA) periodnog sistema, ima atomski broj 83 i atomsku masu 208,98. Njegovi oksidacioni brojevi su +5 i +3. Bizmut ima visok metalni sjaj i pokazuje blago ružičastu nijansu na glatkoj površini. Sam metal je krt i lako se lomi. Bizmut spada u retke metale. Javlja se u zemljinoj kori u koncentraciji od približno 0,1 ppm u proseku. Odlikuje se niskom tačkom topljenja ( $271,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ), velikom gustinom i širenjem prilikom očvršćavanja. Toplotna provodljivost bizmuta ( $8,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) je niža od bilo kog drugog metala osim žive. Bizmut se prvenstveno dobija kao sporedni proizvod prerade ruda drugih metala, uglavnom bakra i olova.

Tri primarne kategorije upotrebe bizmuta u industriji su u proizvodnji hemijskih proizvoda (farmaceutski proizvodi, kozmetika, katalizatori, industrijski pigmenti), kao metalurški aditiv (za čelik i aluminijum) i legirajući element u proizvodnji niskotopnih legura. Nije zabeleženo nikakvo industrijsko trovanje bizmutom. Treba izbegavati gutanje i udisanje prašine i isparenja.

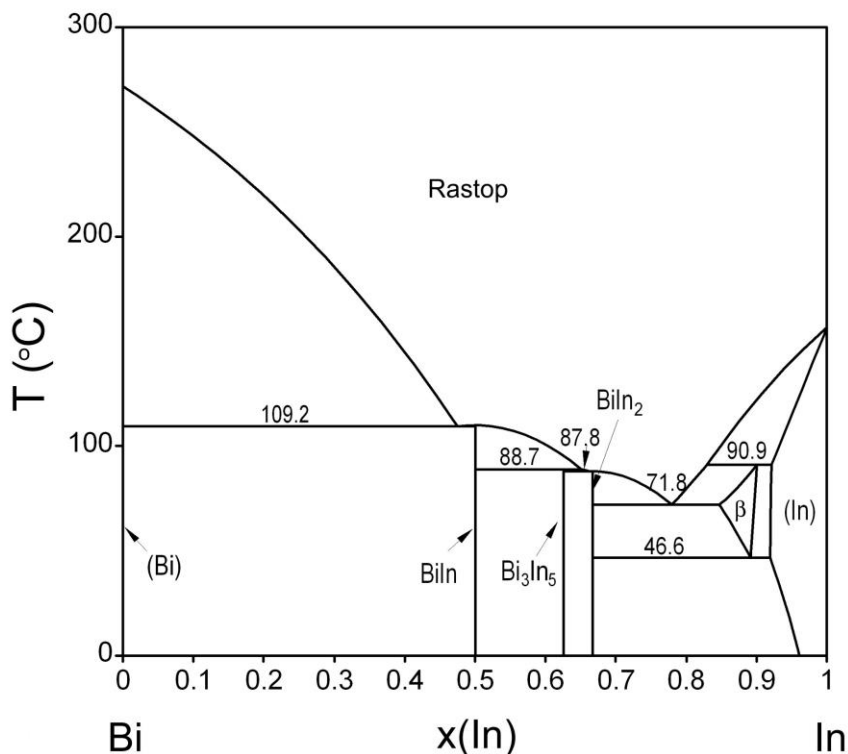
U okviru ove doktorske disertacije izvršena je termodinamička analiza, mikrostruktorna analiza i određivanje termofizičkih karakteristika kao što su temperatura topljenja, latentna toplota topljenja, termička difuzivnost, specifični toplotni kapacitet i toplotna provodljivost eutektičkih legura iz Bi-In, Bi-Sn, Bi-In-Sn i Bi-In-Zn sistema koji su značajni za razvoj metalnih fazno-promenljivih materijala.

### 2.4.1 Bi-In dvojni sistem

Entalpije formiranja intermetalnih faza u dvojnomo Bi-In sistemu su ispitivali Robinson i saradnici [50], Singh [51] i Boom i saradnici [52]. Entalpije mešanja tečnih Bi-In legura kalorimetrijski je odredio Wittig [53]. Dobijene vrednosti su u dobrom slaganju sa entalpijama mešanja koje su, na osnovu rezultata merenja elektromotorne sile (EMF metoda), odredili Gregorczyk i saradnici [54].

Prva ispitivanja faznih ravnoteža u dvojnomo Bi-In sistemu izveli su Henry i saradnici [55] i Peretti i saradnici [56]. Kasniji rezultati uključuju radove [57-59]. Jedno od najdetaljnijih i najopširnijih eksperimentalnih ispitivanja faznog dijagrama Bi-In sistema izvršili su Evans i Price [60] primenom termijske analize, metalografske analize i X-ray difrakcije.

Na osnovu navedenih eksperimentalnih rezultata termodinamičko modelovanje Bi-In sistema prvi je izvršio Chevalier [61] a nakon toga Boa i Ansara [62]. Optimizovani fazni dijagram Bi-In sistema koji je u dobrom slaganju sa većinom eksperimentalnih rezultata prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2. Optimizovani fazni dijagram Bi-In dvojnog sistema na osnovu termodinamičkih parametara iz rada Boe i Ansare [62]

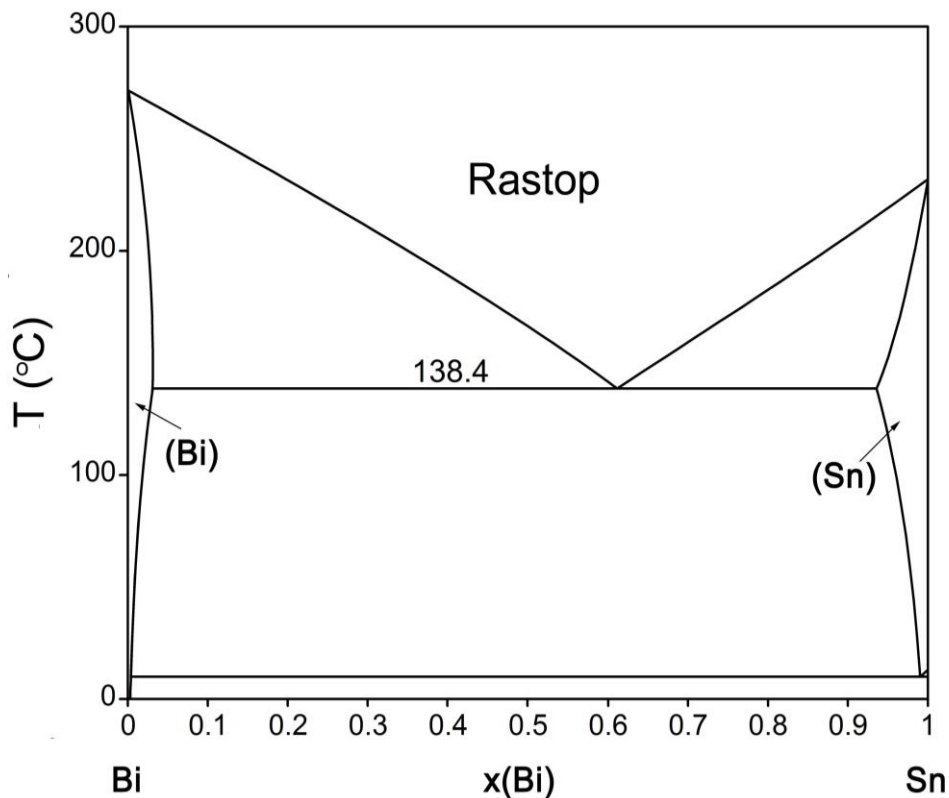
U Bi–In sistemu se, pored tečne faze i (Bi) i (In) čvrstih rastvora, javljaju i stehiometrijske intermetalne faze BiIn, Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub>, BiIn<sub>2</sub>, i visokotemperaturna β faza bogata na indijumu.

## 2.4.2 Bi–Sn dvojni sistem

Termodinamičke veličine i fazne ravnoteže u dvojnog Bi–Sn sistemu ispitivali su brojni istraživači. Nagasaki i Fujita [63] merili su specifične toplotne kapacitete dok su Oelsen i K.F. Golücke [64] odredili entalpije mešanja dvojnih Bi–Sn legura. Ohtani i Ishida [65] su primenom DSC metode merili likvidus temperature i eutektičku temperaturu. Brojni istraživači su određivali entalpije mešanja tečnih Bi–Sn legura [66–69]. Primenom metode merenja elektromotornih sila (EMF) Asryan i Mikula [70] odredili su aktivnost kalaja u tečnoj fazi. Aktivnosti komponenata u Bi–Sn sistemu su takođe određivali Yazawa i Koike [71] i Rickert i saradnici [72]. Publikovani rezultati su u dobrom međusobnom slaganju i ukazuju da aktivnosti Bi i Sn ispoljavaju umereno pozitivno odstupanje od idealnog termodinamičkog ponašanja.

Termodinamičko modelovanje Bi–Sn sistema sproveli su Ohtani i Ishida [65] i Lee i saradnici [73]. Na osnovu novijih eksperimentalnih podataka iz rada Brage i saradnika [74], Vizdal i saradnici [75] izvršili su re-optimizaciju termodinamičkih parametara u dvojnog Bi–Sn sistemu. Proračunati fazni dijagram na osnovu optimizovanih termodinamičkih parametara iz rada Vizdala i saradnika [75] prikazan je na slici 2.3.





Slika 2.3. Optimizovani fazni dijagram Bi-Sn dvojnog sistema na osnovu termodinamičkih parametara iz rada Vizdala i saradnika [75]

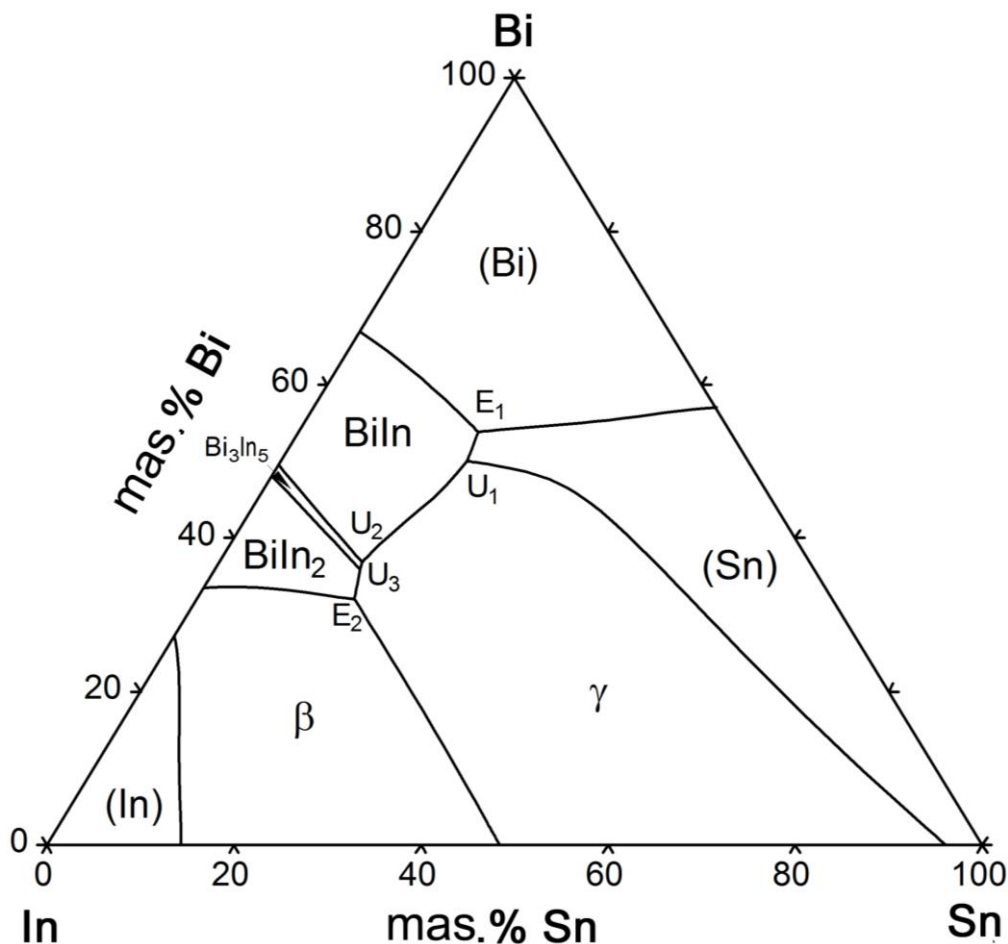
Bizmut i kalaj formiraju eutektički fazni dijagram sa eutektičkom reakcijom koja se javlja na 138.4 °C. Eutektička legura sadrži 38,87 at.% Bi i 61,13 at.% Sn. Rastvorljivost bizmuta u (Sn) čvrstom rastvoru na eutektičkoj temperaturi je oko 10 mas.%.

### 2.4.3 Bi-In-Sn trojni sistem

Fazne ravnoteže u Bi-In-Sn trojnom sistemu među prvima su ispitivali Kabassis i Rutter [76-78]. Na osnovu dobijenih rezultata oni su predložili fazni dijagram koji uključuje šest invarijantnih reakcija od kojih su pet trojne eutektičke reakcije i jedna peritektička reakcija. Kasnije, Yoon i saradnici [79] su izvršili eksperimentalno ispitivanje i termodinamičko modelovanje Bi-In-Sn trojnog sistema primenom CALPHAD metode. Fazni dijagram Bi-In-Sn trojnog sistema, predložen od strane Yoon-a i saradnika, značajno se razlikuje od faznog dijagrama kojeg su publikovali Kabassis i Rutter. U njemu se javlja ukupno sedam invarijantnih reakcija, šest trojnih kvazi-peritektičkih i jedna trojna eutektička reakcija  $\text{Rastop} \leftrightarrow \beta + \text{BiIn} + \text{Bi}_3\text{In}_5$  na 59.5 °C. Sastav legure koji odgovara eutektičkoj tački je 35,86 mas.% Bi, 50,10 mas.% In i 14,04 mas.% Sn. Zbog promena optimizovanih termodinamičkih parametara u sastavnim dvojnim sistemima (Bi-In, Bi-Sn), u okviru projekta COST 531 [80] izvršeno je novo termodinamičko modelovanje trojnog Bi-In-Sn sistema [81]. Proračunati fazni dijagram takođe uključuje sedam invarijantnih reakcija što je u slaganju sa rezultatima Yoon-a i saradnika [79]. Međutim, postoji značajne razlike u sastavu eutektičke legure, eutektičkoj temperaturi i samom mehanizmu eutektičke reakcije. Proračunata trojna eutektička reakcija je  $\text{Rastop} \leftrightarrow \beta + \text{BiIn}_2 + \gamma$  na 55,3 °C. Proračunati sastav legure koji odgovara eutektičkoj tački je 31,4 mas.% Bi, 51,4 mas.% In i 17,2 mas.% Sn.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata iz literature i sopstvenih eksperimentalnih rezultata Witusiewicz i saradnici [82] su izvršili najnovije termodinamičko modelovanje trojnog Bi-In-Sn

sistema. Oni su odredili postojanje pet invarijantnih reakcija od kojih su tri trojne kvazi-peritekličke i dve trojne eutekličke reakcije. Na slici 2.4. prikazana je proračunata likvidus projekcija trojnog Bi–In–Sn sistema na osnovu optimizovanih termodinamičkih parametara iz rada Witusiewicz-a i saradnika [82].



Slika 2.4. Proračunata likvidus projekcija trojnog Bi–In–Sn sistema na osnovu optimizovanih termodinamičkih parametara iz rada Witusiewicz-a i saradnika [82]

Pregled trojnih eutekličkih reakcija iz prethodnih publikovanih termodinamičkih modelovanja Bi–In–Sn trojnog sistema dat je u tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Pregled trojnih eutekličkih reakcija u Bi–In–Sn sistemu na osnovu literaturnih podataka.

T (°C)	Trojna euteklička reakcija	Euteklički sastav (mas.%)		Referenca
		In	Sn	
59,5	Rastop ↔ β + BiIn + Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	50,1	14,0	Yoon i saradnici [79]
55,3	Rastop ↔ β + BiIn <sub>2</sub> + γ	51,4	17,2	COST 531 baza podataka [81]
76,4	Rastop ↔ (Sn) + (Bi) + BiIn	27,0	19,2	Witusiewicz i saradnici [82]
59,2	Rastop ↔ β + BiIn <sub>2</sub> + γ	51,2	16,8	Witusiewicz i saradnici [82]

Sastavi eutekličke legure iz referenci [81, 82] u dobrom su slaganju sa sastavom komercijalne eutekličke Bi–In–Sn legure poznate pod nazivom Field-ov metal, koja sadrži 32,5 mas.% Bi, 51,0 mas.% In i 16,5 mas.% Sn i sa aproksimativnom temperaturom topljenja od 62 °C.

Nedavno su Zhou i saradnici [83] izvršili ispitivanje mikrostrukture, morfologije faza, temperature i toplote topljenja nekoliko legura iz trojnog Bi–In–Sn sistema.

Može se zaključiti da u postojećoj literaturi postoje značajne razlike u pogledu broja eutektičkih reakcija kao i eutektičkih temperatura, sastava eutektičkih legura i reakcionih mehanizama.

Kao osnov za ispitivanje eutektičkih legura u trojnom Bi–In–Sn sistemu u okviru ove doktorske disertacije uzeti su rezultati termodinamičkog modelovanja kojeg su izveli Witusiewicz i saradnici [82], kao najnovijeg i najsveobuhvatnijeg istraživanja faznih ravnoteža u Bi–In–Sn sistemu.

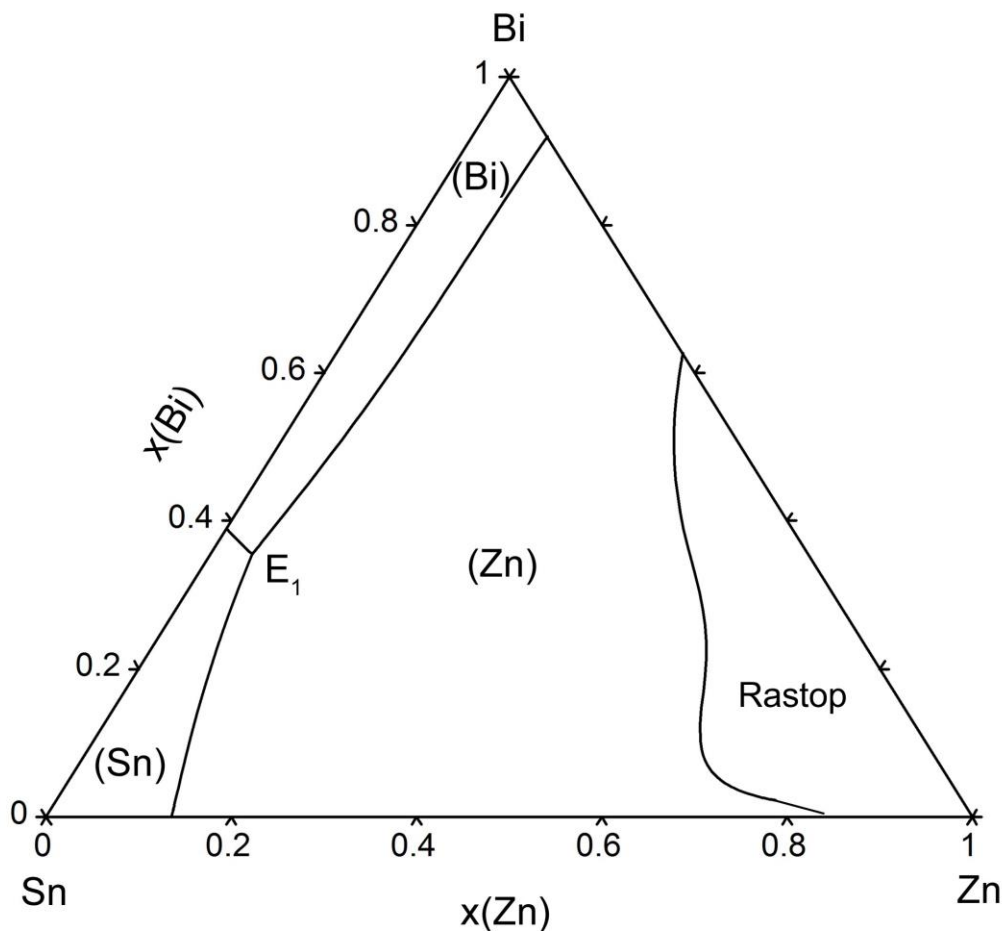
#### 2.4.4 Bi–Sn–Zn trojni sistem

Osobine legure na bazi niskotopivih metala Sn, Zn i Bi su dosta proučavane dok su legure na bazi ovih metala komercijalno primenjene za izradu bezolovnih lemnih materijala [84].

Sn–9Zn eutektička legura ima temperature topljenja 198 °C, što je blizu temperature topljenja Sn–Pb eutektičke legure (183 °C) i odlikuje se odličnim mehaničkim osobinama. Dodatak Bi eutektičkoj Sn–Zn leguri dodatno poboljšava lemne karakteristike kao što su jačina spoja, kvašljivost i dovodi do dodatnog sniženja temperature topljenja [85, 86].

Termodinamičko modelovanje Bi–Sn–Zn trojnog sistema su izveli Malakhov i saradnici [87] and Moelans i saradnici [88]. Najnovije termodinamičko modelovanje Bi–Sn–Zn trojnog sistema izvršili su Vizdal i saradnici [75]. U ovom radu autori su za termodinamičku optimizaciju uzeli u obzir najnovije podatke za sastavne binarne sisteme kao i eksperimentalne rezultate Luef-a i saradnika [89] i Brage i saradnika [74].

Na slici 2.5. prikazana je proračunata likvidus projekcija Bi–Sn–Zn trojnog sistema na osnovu termodinamičkih parametara iz rada Vizdala i saradnika [75]. Optimizovani fazni dijagram Bi–Sn–Zn trojnog sistema na osnovu termodinamičkih parametara iz rada Vizdala i saradnika [75] ukazuje na postojanje jedne trojne eutektičke reakcije na 131.7 °C dok je eutektički sastav 35,5 Bi–60,1 Sn–4,4 Zn (at.%) koji odgovara tački E1 na slici 2.5. Trojna legura eutektičkog sastava predstavlja leguru sa najnižom temperaturom topljenja u Bi–Sn–Zn koja može biti od značaja za dalji razvoj metalnih fazno-promenljivih materijala. U okviru ove doktorske disertacije izvršeno je ispitivanje mikrostrukturnih i termičkih osobina navedene trojne eutektičke Bi–Sn–Zn legure i određene su latentna toplota topljenja, termička difuzivnost i toplotna provodljivost.



Slika 2.5. Proračunata likvidus projekcija trojnog Bi–Sn–Zn sistema na osnovu optimizovanih termodinamičkih parametara iz rada Vizdala i saradnika [75]

## 2.5 Ispitivani sistemi na bazi galijuma

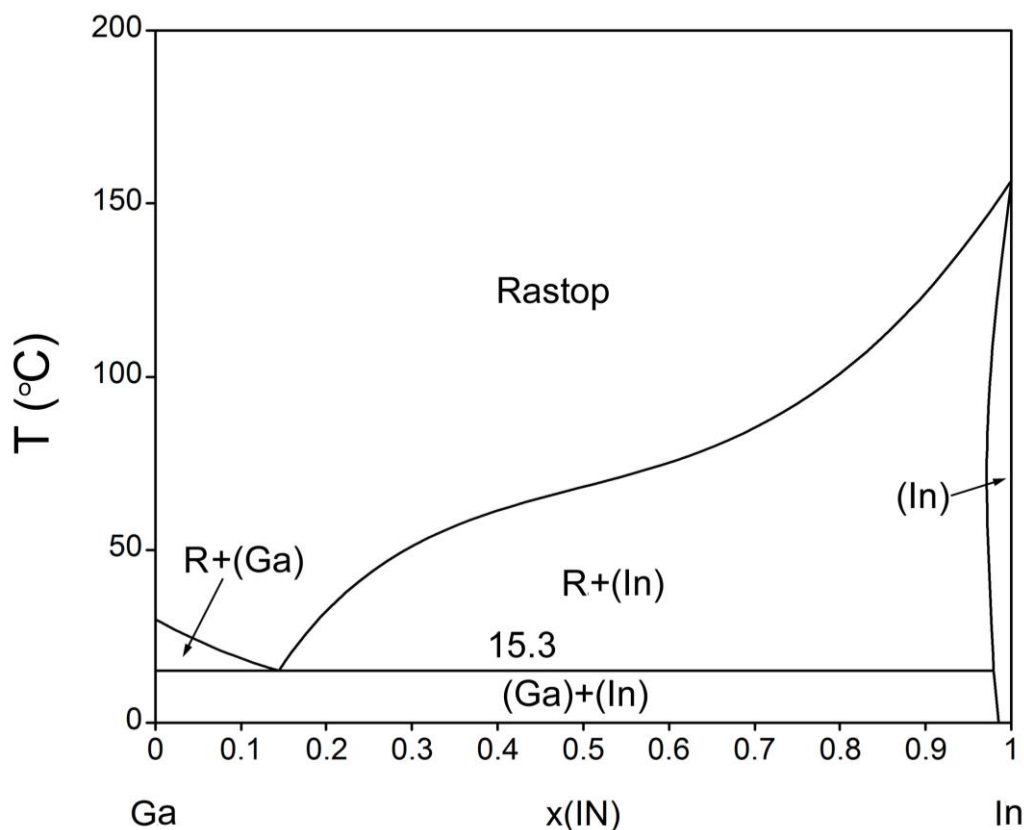
Pored važne uloge u elektronici za izradu različitih poluprovodničkih jedinjenja (GaAs, GaN, GaSb) [90-92] galijum i njegove legure imaju niz karakterističnih osobina poput niske temperature topljenja, netoksičnosti i dobre kvašljivosti, što ih čini atraktivnom opcijom za izradu lemnih materijala u mikroelektronici [93]. Takođe, galijum i legure na bazi galijuma privlače značajnu pažnju u naučnoj literaturi s obzirom na njihov potencijal za primenu u tečnom stanju.

Sa temperaturom topljenja od 29,76 °C i temperaturom ključanja od 2403 °C galijum ima izuzetno širok temperaturni opseg za primenu u tečnom stanju. Poznato je da pojedine legure galijuma poput Ga-In i Ga-In-Sn eutektičkih legura poseduju još nižu temperaturu topljenja [94]. Galijum i njegove legure sa zlatom, paladijumom i bakrom su ispitivane kao potencijalna zamena za živu u dentalnim materijalima [95, 96] kao i u visokotemperaturnim termometrima [97, 98]. Poslednjih godina vrše se intenzivna istraživanja primene galijuma i njegovih legura kao fazno-promenljivih metalnih materijala za hlađenje elektronskih uređaja poput mobilnih telefona i tablet uređaja [4, 27, 28]. U tom pogledu poznavanje termofizičkih veličina legura na bazi galijuma poput temperature topljenja, latentne toplote, specifičnog toplotnog kapaciteta, toplotne provodljivosti je od izuzetnog značaja. U okviru ove doktorske disertacije izvršeno je ispitivanje eutektičkih legura iz Ga-In i Ga-Sn sistema kao legura sa izrazitim potencijalom za primenu u oblasti niskotemperaturnih fazno-promenljivih legura.

## 2.5.1 Ga-In dvojni sistem

Eksperimentalna ispitivanja termodinamičkih veličina u dvojnomo Ga-In sistemu publikovana su u većem broju radova. Entalpije mešanja tečnih Ga-In legura ispitivali su Bros [99], Predel i Stein [100], Ansara i saradnici [101], Girard i saradnici [102]. Aktivnosti komponenata određivali su Bergman-Desnuelle [103], Klinedinst i saradnici [104] i Pong i Donaghey [105]. Dobijeni rezultati su u dobro međusobnom slaganju.

Fazne ravnoteže u dvojnomo Ga-In sistemu ispitivali su French i saradnici [106], Denny i saradnici [107], Svirbeley i saradnici [108], Heubner i saradnici [109], Hayes i Kubaschewski [110], Predel i Stein [100], Kuznetsova i saradnici [111], Shurai i saradnici [112], Zakharov [113], Gübbels [114] i Kaplun i saradnici [115]. Na osnovu navedenih eksperimentalnih rezultata Anderson i Ansara [116] izvršili su termodinamičko modelovanje Ga-In sistema i proračunali optimizovani fazni dijagram prikazan na slici 2.6. Ga i In grade eutektički sistem sa eutektičkom reakcijom na 15,3 °C, eutektičkom koncentracijom  $x(\text{In})=0,142$  i malom rastvorljivošću Ga u In.

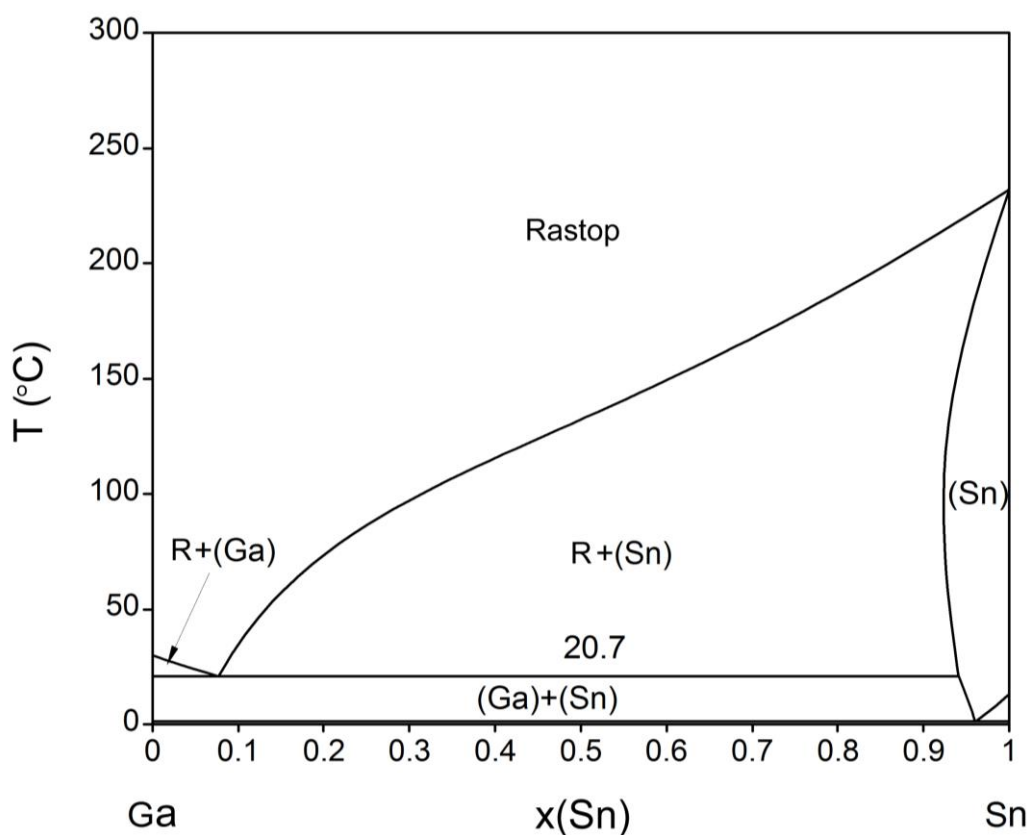


Slika 2.6. Optimizovani fazni dijagram Ga-In dvojnog sistema na osnovu termodinamičkih parametara iz rada Andersona i Ansare [116]

## 2.5.2 Ga-Sn dvojni sistem

Termodinamičko modelovanje dvojnog Ga-Sn sistema izvršili su Anderson i Ansara [117] na osnovu eksperimentalnih rezultata ispitivanja faznih ravnoteža Kroll-a [118], Puschin-a i saradnika [119], Bosio i saradnika [120], Delcroix-a i saradnika [121], Predel-a [122], Shurai-a i saradnika [123] i Trebukhov-a i saradnika [124] i termodinamičkih ispitivanja Danilin-a [125] i Bros-a i saradnika [126]. Optimizovani fazni dijagram Ga-Sn sistema prikazan je na slici 2.7.

Na osnovu optimizovanog faznog dijagrama Ga-Sn sistema prikazanog na slici 2.7. vidljivo je da Ga i Sn grade eutektički fazni dijagram sa temperaturom eutektičke reakcije od 20,7 °C i eutektičkom koncentracijom  $x(\text{Sn})=0,077$ .



Slika 2.7. Optimizovani fazni dijagram Ga-Sn dvojnog sistema na osnovu termodinamičkih parametara iz rada Andersona i Ansare [117]

Što se tiče dosadašnjih ispitivanja termofizičkih osobina legura iz Ga-Sn sistema, viskozitet, površinski napon i gustinu tečnih Ga-Sn legura eksperimentalno je određivao Gancarz [127].

### 3. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Iako primena niskotopivih metala i legura kao fazno-promenljivih materijala ima niz prednosti o kojima je prethodno diskutovano, veliki naučni i tehnološki izazovi u ovoj oblasti istraživanja još uvek postoje [3-5]. Najvažniji izazovi koji predstavljaju glavne ciljeve istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su:

- Termodinamička analiza koja obuhvata termodinamički proračun faznih ravnoteža u ispitivanim sistemima na bazi bizmuta (Bi-In, Bi-Sn, Bi-In-Sn i Bi-Sn-Zn sistemi) i galijuma (Ga-In, Ga-Sn sistemi) na osnovu optimizovanih termodinamičkih parametara, utvrđivanje sastava eutektičkih legura, termodinamički proračun temperatura topljenja, latentnih toplota topljenja i specifičnih toplotnih kapaciteta.
- Sinteza i termička obrada legura eutektičkih sastava na bazi bizmuta iz Bi-In, Bi-Sn, Bi-In-Sn i Bi-Sn-Zn sistema sa temperaturom topljenja u opsegu od 40-200 °C i eutektičkih legura na bazi galijuma iz Ga-In i Ga-Sn sistema sa temperaturom topljenja ispod 30 °C.
- Definisanje mikrostrukture i morfologije faza ispitivanih eutektičkih legura.
- Određivanje termofizičkih osobina ispitivanih eutektičkih legura na bazi bizmuta i na bazi galijuma kao što su temperature topljenja i očvršćavanja, latentna toplota topljenja, specifični toplotni kapacitet, termička difuzivnost i toplotna provodljivost. U postojećoj literaturi mnogi od navedenih podataka ne postoje ili su nekompletni i konfliktni tako da postoji potreba za stvaranjem pouzdane baze podataka.

U cilju dizajniranja i karakterizacije novih eutektičkih legura sa optimalnom temperaturom topljenja u okviru ove doktorske disertacije sprovedena je termodinamička analiza i eksperimentalno ispitivanje nekoliko višekomponentnih sistema na bazi bizmuta i galijuma sa potencijalnom primenom u oblasti fazno-promenljivih materijala. U prvom koraku izvršen je termodinamički proračun faznih dijagrama ispitivanih sistema primenom CALPHAD (calculation of phase diagrams) metode [128, 129] uz upotrebu termodinamičkog softvera Pandat [130].

Na osnovu rezultata proračuna određeni su sastavi eutektičkih legura koji su od značaja za primenu u oblasti fazno-promenljivih legura.

U eksperimentalnom delu rada izvršena je sinteza uzoraka izabranih sastava i njihova karakterizacija različitim eksperimentalnim metodama.

Eksperimentalni rad obuhvata izvođenje sledećih aktivnosti i primenu sledećih metoda:

- Priprema uzoraka topljenjem čistih metala u zaštitnoj atmosferi i njihova termička obrada,
- Skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS analizom (SEM-EDS) u cilju određivanja hemijskog sastava uzoraka, identifikacije prisutnih faza i eutektičke morfologije,
- Diferencijalna termijska analiza (DTA) u cilju određivanja temperatura faznih transformacija,
- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) u cilju određivanja latentne toplote topljenja legura eutektičkog sastava i specifične toplote,
- Merenje termičke difuzivnosti i određivanje toplotne provodljivosti ispitivanih legura.

Osnovna polazna hipoteza na kojoj je baziran rad u okviru doktorske disertacije je da se kombinovanom primenom termodinamičkog proračuna prema CALPHAD metodi i eksperimentalnih metoda strukturne i termičke karakterizacije (SEM-EDS, DSC, merenje toplotne difuzivnosti) može izvršiti identifikacija, mikrostrukturna analiza i određivanje glavnih termofizičkih osobina niskotopivih eutektičkih legura na bazi bizmuta i galijuma sa potencijalnom primenom u oblasti fazno-promenljivih metalnih materijala za akumulaciju toplote. U tom pogledu glavni ciljevi doktorske disertacije su ispitivanje legura na bazi bizmuta iz Bi-In, Bi-Sn, Bi-In-Sn i Bi-Sn-Zn sistema u cilju određivanja i karakterizacije legura eutektičkih sastava sa temperaturom

topljenja u temperaturnom opsegu od 40 do 200 °C kao i ispitivanje niskotopivih sistema legura na bazi galijuma iz Ga-In i Ga-Sn sistema u cilju određivanja i karakterizacije eutektičkih legura sa temperaturom topljenja u temperaturnom opsegu od 0 do 30 °C.

Nakon identifikacije legura sa potencijalom za primenu u oblasti fazno-promenljivih metalnih materijala sprovedena je mikrostrukturna analiza i njihova termička karakterizacija u cilju određivanja mikrostrukturnih i termičkih osobina.



## 4. EKSPERIMENTALNE METODE

U ovom poglavlju izložene su osnove eksperimentalnih metoda koje su korišćene u toku izrade doktorske disertacije.

Eksperimentalna ispitivanja izvedena su primenom sledećih eksperimentalnih tehnika:

- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC),
- Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo-disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS),
- Fleš metoda za merenje termičke difuzivnosti i određivanje toplotne provodljivosti.

### 4.1 Priprema uzoraka

Svi uzorci ispitivanih eutektičkih legura u ovoj doktorskoj disertaciji pripremljeni su topljenjem odmerenih masa sastavnih metala visoke čistoće (Bi 99,999 mas.%, In 99,999 mas.%, Ga 99,999 mas.%, Sn 99,99 mas.%, Zn 99,99 mas.%, proizvođač Alfa Aesar).

Odmerne mase čistih metala su topljene u grafitnim tiglovima. Topljenje je vršeno u laboratorijskoj vakuum peći, prikazanoj na slici 4.1., na temperaturi od 400 °C u atmosferi inertnog gasa argona kako bi se sprečila oksidacija uzoraka.



Slika 4.1. Laboratorijska peć korišćena za pripremu uzoraka

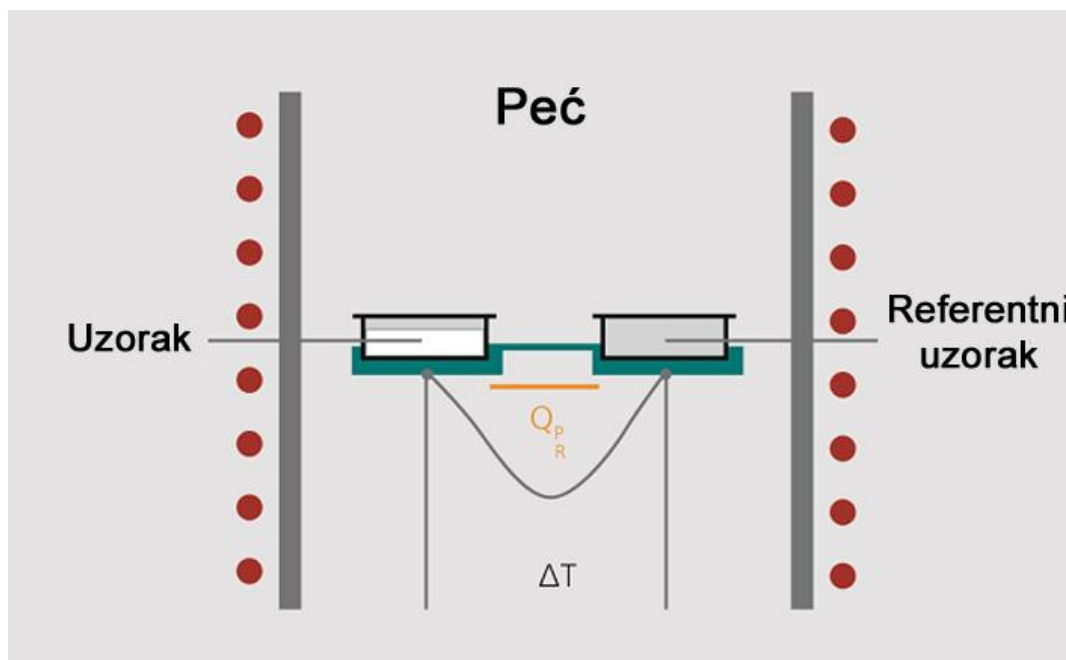
## 4.2 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je tehnika termijske analize kojom se registruje toplota (toplotni fluks) potrebna za održavanje nulte temperaturne razlike između ispitivanog uzorka i referentnog materijala, pri zadatoj brzini zagrevanja (hlađenja). DSC ima veliku primenu u oblasti termijske analize materijala i pruža mogućnost određivanja temperatura faznih transformacija i njihovih toplotnih efekata. Ova tehnika se zasniva na upoređivanju termičkih osobina ispitivanog uzorka i termički inertnog materijala, pri čemu se registruje razlika temperature između ispitivanog uzorka i referentnog materijala koji se zagrevaju/hlade pri istim uslovima. Temperatura ispitivanog uzorka pri zagrevanju i hlađenju u odnosu na temperaturu referentnog materijala uslovljena je promenom entalpije usled odvijanje nekog fizičkog procesa u ispitivanom uzorku. Ti procesi mogu biti fazne transformacije, topljenje, kristalizacija, i praćeni su oslobađanjem toplote (egzotermni efekat) ili apsorpcijom toplote (endotermni efekat).

Kod DSC metode može se kvantitativno odrediti toplota koja se razmeni u toku procesa, jer je površina endoternog ili egzoternog pika proporcionalna ukupnoj promeni toplote datog procesa.

### Princip rada DSC uređaja

DSC merna ćelija se sastoji od peći unutar koje se nalaze pozicije za lončić sa uzorkom i referentnim uzorkom sa integrisanim senzorom (slika 4.2.). Površine senzora su povezane sa termoparovima ili mogu biti delovi termoparova. Ovo omogućuje snimanje temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala kao i apsolutne temperature uzorka i referentnog materijala.



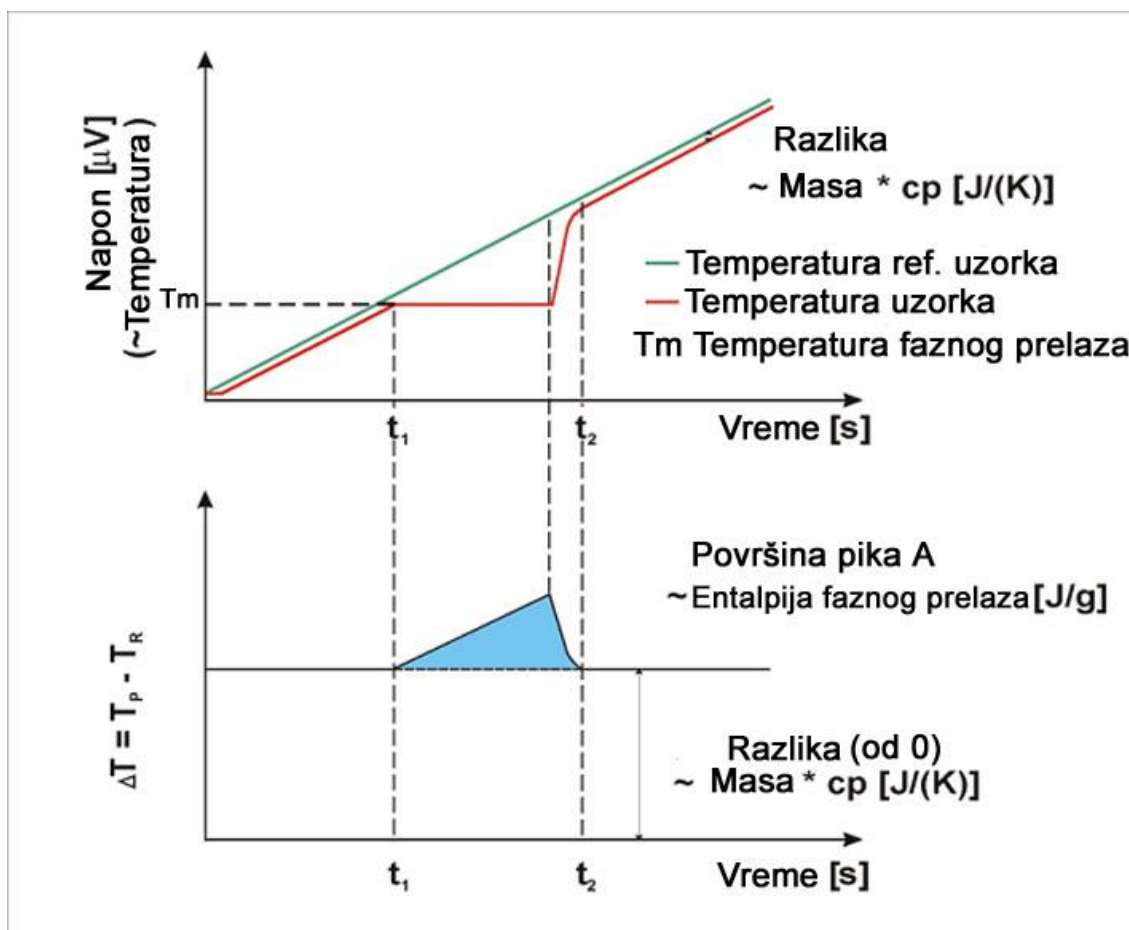
Slika 4.2. DSC merna ćelija

Usled toplotnog kapaciteta ( $c_p$ ) uzorka, referentni uzorak (obično prazni lončić od inertnog materijala) zagreva se brže u odnosu na uzorak.

Temperatura referentnog uzorka ( $T_r$  - prava zelena linija na slici 4.3.) raste nešto brže nego temperatura uzorka ( $T_p$  - crvena linija na slici 3.3.). Dve linije imaju paralelan položaj tokom zagrevanja konstantnom brzinom sve dok se u uzorku ne desi fazna transformacija. U slučaju

prikazanom na slici 4.3. fazna transformacija je topljenje uzorka na temperaturi  $t_1$ . Temperatura uzorka se ne menja tokom topljenja dok temperatura referentnog uzorka nastavlja da linearno raste. Kada se topljenje uzorka završi, njegova temperatura nastavlja linearno da raste od temperature  $t_2$ .

Razlika temperatura između dve krive zagrevanja ( $\Delta T$ ) je prikazana u donjem delu slike 4.3. U središnjem delu  $\Delta T$  krive usled procesa topljenja uzorka dolazi do formiranja pika. Površina dobijenog pika je proporcionalna toploti fazne transformacije (entalpija u J/g).

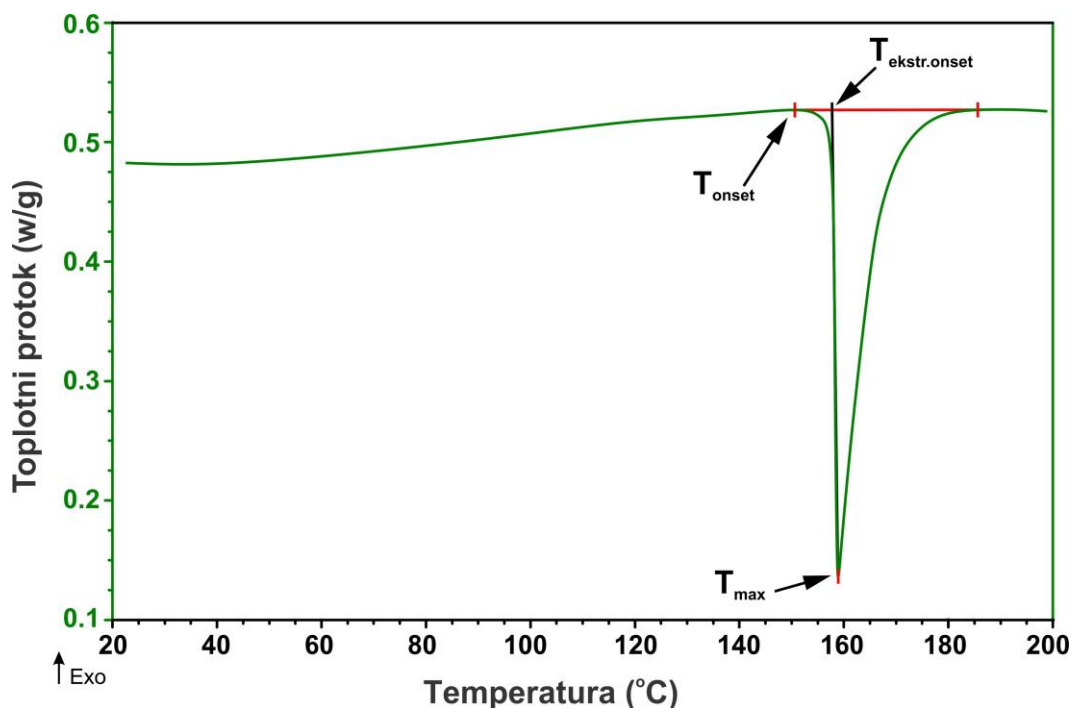


Slika 4.3. Princip rada DSC uređaja

Brzina zagrevanja/hlađenja, veličina uzorka i atmosfera su faktori koji utiču na DSC rezultate. Tipične brzine zagrevanja i hlađenja iznose 5 i 10 °Cmin<sup>-1</sup> ali se u zavisnosti od karakteristika uzorka primenjuju i veće i manje brzine. Optimalna masa uzorka za DSC merenja iznosi nekoliko desetina miligrama. Korišćenje inertnog gasa sprečava kontaminaciju i oksidaciju uzorka. Na slici 4.4. prikazana je DSC kriva zagrevanja i hlađenja za čisti element indijum sa određenom toplotom topljenja.

Na dobijenom piku na DSC krivi zagrevanja koji odgovara procesu topljenja čistog elementa mogu se uočiti tri karakteristične temperature: temperatura onseta pika ( $T_{onset}$ ), temperatura ekstrapolisanog onseta pika (Tekstr.onset) i temperatura maksimuma pika ( $T_{max}$ ) [131].

Temperatura koja odgovara početku odstupanja DSC krive od bazne linije predstavlja onset temperaturu. Pošto je identifikacija onset temperature u mnogim slučajevima složena, umesto nje određuje se temperatura ekstrapolisanog onseta pika (Tekstr.onset). Temperatura maksimuma pika predstavlja temperaturu maksimalnog odstupanja DSC krive od bazne linije.



Slika 4.4. DSC kriva zagrevanja za čisti element indijum

Kao temperatura topljenja čistog metala uzima se temperatura ekstrapolisanog onseta pika dobijena prilikom zagrevanja i/ili temperatura ekstrapolisanog onseta pika prilikom hlađenja. Usled efekta pothlađenja (engl. supercooling) često je temperatura očvršćavanja određena u uslovima hlađenja znatno niža u odnosu na temperaturu topljenja određenu u uslovima zagrevanja.

DSC kriva višekomponentnog, višefaznog uzorka obično sadrži više pikova koji predstavljaju različite toplotne efekte.

U ovakvim slučajevima temperatura ekstrapolisanog onseta pika (Tekstr.onset) u toku zagrevanja se koristi za određivanje faznih transformacija u čvrstom stanju (pre topljenja legure), temperature solidusa (početka topljenja legure) i invarijantnih reakcija [132].

Temperatura maksimuma pika ( $T_{max}$ ) se uzima za određivanje likvidus temperature uzorka.

Kod DSC krive hlađenja temperature svih toplotnih efekata se određuju na osnovu temperature ekstrapolisanog onseta pika (Tekstr.onset).

### Uređaj za DSC analizu

Merenje temperature topljenja i latentne toplote topljenja ispitivanih eutektičkih legura na bazi bizmuta izvršeno je na simultanom DSC/TGA uređaju SDT Q600 (TA Instruments) (slika 4.5.).

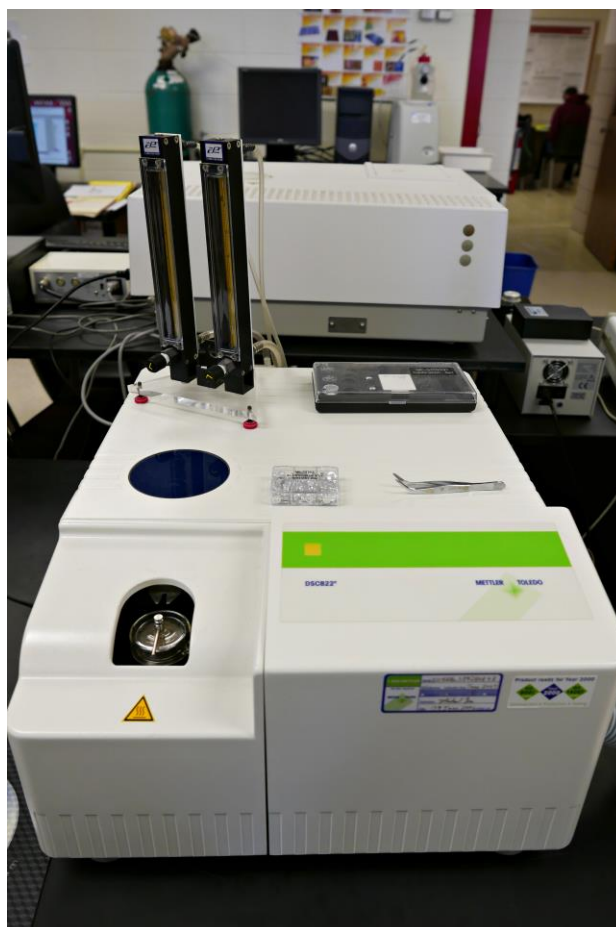
Uređaj za termijsku analizu SDT Q600 koji je korišćen u okviru ove doktorske disertacije vrši simultanu DSC i TGA analizu zagrevanjem uzorka kontrolisanom brzinom zagrevanja u temperaturnom opsegu od sobne temperature do maksimalne temperature od 1500 °C.

Eksperimenti su vršeni u inertnoj dinamičkoj atmosferi azota. Masa ispitivanih uzoraka je bila oko 30 mg, a korišćena brzina zagrevanja 5 °Cmin<sup>-1</sup>. Pre eksperimentalnog ispitivanja uzoraka urađena je temperaturna i toplotna kalibracija uređaja na osnovu metalnih standarda, metala In, Bi i Zn visoke čistoće i poznatih, literaturnih vrednosti temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja (tabela 2.1).

Termijska analiza legura na bazi galijuma, koje imaju temperature topljenja ispod sobne temperature, izvršena je na DSC uređaju Mettler Toledo 822e (slika 4.6.). Ovaj uređaj može da vrši kontrolisano zagrevanje i hlađenje u temperaturnom opsegu od  $-150$  do  $500$  °C. Masa ispitivanih uzoraka je bila oko 80 mg. Eksperimenti su vršeni u dinamičkoj atmosferi argona. Korišćeni su lončići od glinice a brzina zagrevanja i hlađenja uzorka je iznosila  $5$  °Cmin<sup>-1</sup>.



Slika 4.5. Uređaj SDT Q600 na kojem je izvršena DSC analiza legura na bazi bizmuta



Slika 4.6. Uređaj Mettler Toledo 822e na kojem je izvršena DSC analiza niskotopivih legura na bazi galijuma

### 4.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo-disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je eksperimentalna tehnika koja omogućava analizu površine različitih neorganskih i organskih materijala. Kod ove eksperimentalne metode vrši se usmeravanje snopa elektrona prema površini uzorka. Prilikom sudara primarnih elektrona (elektrona iz elektronskog topa) sa površinom ispitivanog uzorka dolazi do različitih tipova interakcija i emisije elektrona i X-zraka iz uzorka. Njihovom analizom mogu se dobiti informacije o morfologiji, topografiji, sastavu, orijentaciji zrna i kristalografskim karakteristikama ispitivanog materijala [133].

Primena SEM-a je veoma široka zbog mogućnosti izrade snimaka u visokim rezolucijama i pri vrlo velikim uvećanjima (do približno 300000 puta). Pored toga, velika primena SEM-a je i zbog dodatka spektrometra X-zračenja (EDS). Ovaj detektor omogućava izvođenje kvantitativne hemijske analize površine uzorka, određivanje prisutnih hemijskih elemenata i hemijskog sastava ispitivanog materijala. Upravo iz ovog razloga SEM-EDS je tehnika pomoću koje se vrši i karakterizacija faza.

Skenirajući elektronski mikroskop se sastoji od različitih elektronskih i optičkih delova kao i brojnih detektora. Osnovni delovi uređaja su: (i) elektronski top; (ii) kolona sa sistemom elektronske optike, držačem uzorka i detektorima; (iii) vakuumski sistem. Elektronski top emituje snop elektrona i ubrzava ih u energetskom opsegu od 1 do 40 keV.

Kolona sadrži sistem magnetnih sočiva, koji usmeravaju snop elektrona kroz evakuisanu cev prema uzorku.

Nizak pritisak u koloni održava višestepeni sistem vakuum pumpi, koje postižu vakuum od  $10^{-4}$  do  $10^{-10}$  Pa.

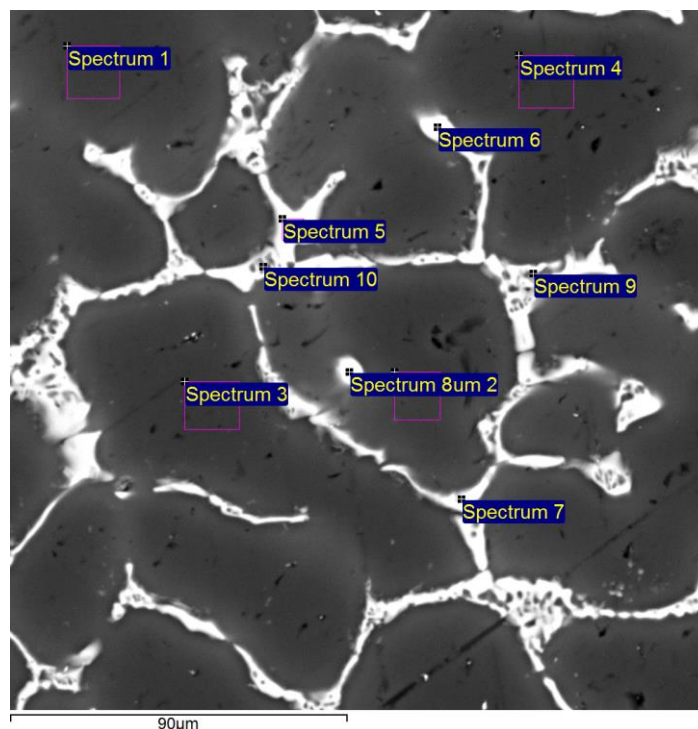
Usled sudara primarnih elektrona (elektrona iz elektronskog topa) sa površinom ispitivanog uzorka dolazi do emisije različitih signala: sekundarnih elektrona, povratno-rasutih elektrona, karakterističnih X-zraka, Auger elektrona i fotona (katodoluminescencija).

Detektor prikuplja odgovarajuće zračenje koje emituje uzorak i pretvara ga u električni signal koji se dalje obrađuje u sliku SEM-a.

Skenirajuća elektronska mikroskopija se obično sprovodi zajedno sa energetskom disperzivnom spektrometrijom (EDS), tehnikom koja koristi karakteristične spektre X-zraka emitovane od strane atoma različitih elemenata prisutnih u uzorku nakon njihovog pobuđivanja visoko-energetskim elektronima kako bi se dobile informacije o hemijskom sastavu uzorka ili pojedinačnih faza.

EDS analizom može se odrediti hemijski sastav pojedinačnih zrna (faza) prisutnih u mikrostrukturi ispitivanog materijala [133].

Kao ilustracija SEM-EDS metode na slici 4.7. prikazana je SEM mikrofotografija Al-Cu-Zn legure iz rada [134].



Slika 4.7. SEM mikrofotografija Al-Cu-Zn legure [134]

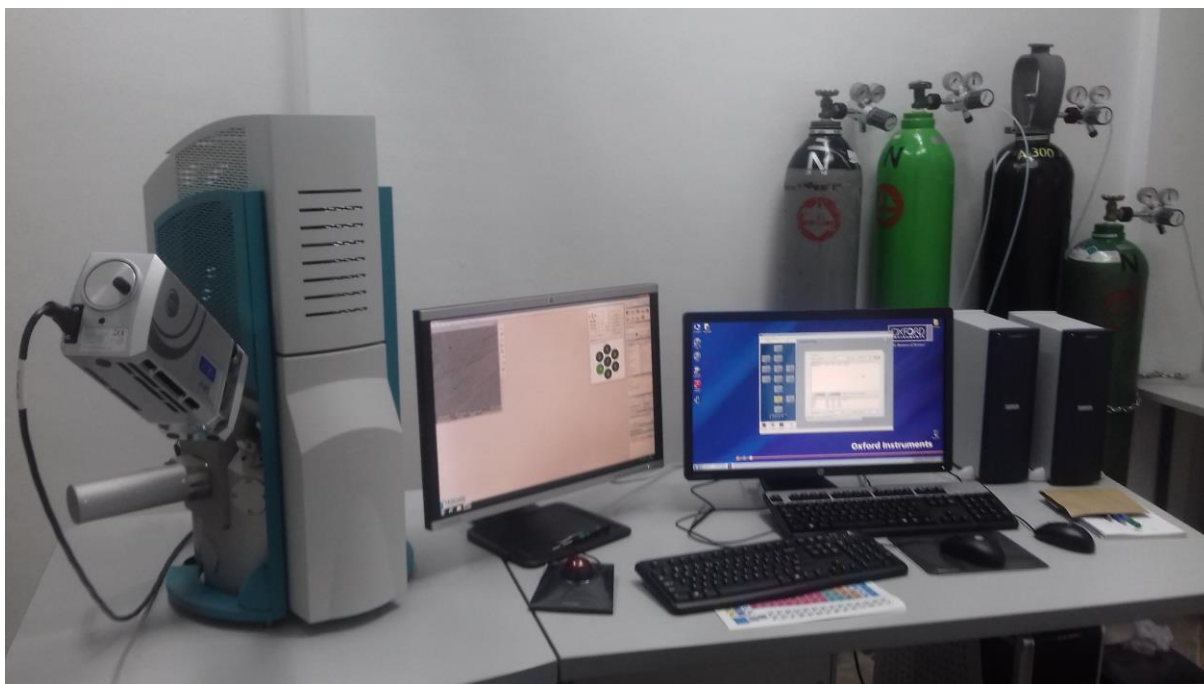
Nakon metalografske pripreme uzoraka koja uključuje brušenje i poliranje vrši se njihovo čišćenje u ultrazvučnoj kadi, pri čemu se uzorak nalazi u čaši sa odgovarajućim rastvaračem. Ultrazvučnim postupkom rastvaraju se i uklanjaju nečistoće sa površine uzorka, koji se mogu zaprljati dodirivanjem uzorka tokom pripreme, ali je potrebno ukloniti i glinicu koja je korišćena za poliranje.

Nakon čišćenja uzorak se vadi pincetom i stavlja na filter papir. Potrebno je da uzorak bude potpuno suv, što se postiže pumpicom kojom se istiskuje vazduh. Kako bi pričvrstili uzorak u uređaju koriste se držači.

Prilikom pričvrščavanja uzorka potrebno je da uzorak bude provodan. Na držače se lepi folija od ugljenika, koja je odgovarajućih dimenzija pogodnih za uzorak. Pored ugljenika, kao provodnici, mogu se koristiti folije od hroma i zlata.

U uređaju mora da vlada odgovarajući pritisak, pa se pre samog otvaranja komore vrši ventilacija kolone i komore. Nakon zatvaranja komore uključuje se vakuum pumpa koja omogućava stvaranje vakuuma. Pumpa stalno radi i održava pritisak. Kao filament se koristi volfram.

Postoje tri detektora. Jedan je SE, drugi je BSE i treći EDS. Za mikrostrukturnu analizu uzoraka korišćen je uređaj VEGA3 TESCAN, prikazan na slici 4.8.



*Slika 4.8. SEM VEGA3 TESCAN elektronski mikroskop koji je korišćen za mikrostrukturnu analizu uzoraka u okviru doktorske disertacije*

#### **4.4 Merenje termičke difuzivnosti i određivanje toplotne provodljivosti**

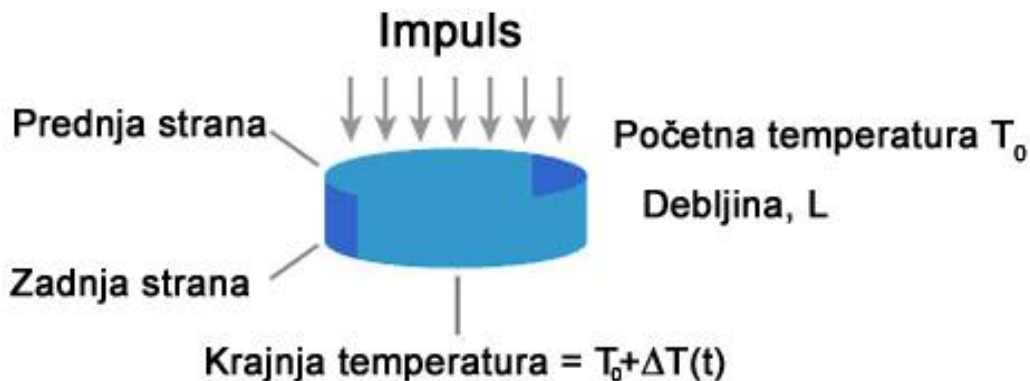
Toplotna provodljivost, termička difuzivnost i specifični toplotni kapacitet određuju sposobnost materijala da prenosi i skladišti (akumulira) toplotu. Poznavanje navedenih termofizičkih karakteristika materijala je od velike važnosti za sve procese kod kojih se u toku rada javlja veliki gradijent temperature i gde dolazi do značajne promene temperature materijala. Precizno određivanje toplotne provodljivosti, termičke difuzivnosti i specifičnog toplotnog kapaciteta je značajno za dizajniranje, modelovanje i optimizaciju fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote.

Termička difuzivnost ( $\alpha$ ,  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) je termofizička veličina koja definiše brzinu prenosa toplote kondukcijom pri promeni temperature materijala. Što je veća termička difuzivnost to je brži prenos toplote kroz materijal.

Jedan od najefikasnijih metoda merenja termičke difuzivnosti je fleš metod [135]. Ovaj metod se odlikuje kratkim vremenom merenja, u toku merenja ne dolazi do oštećenja uzorka dok merene vrednosti imaju visoku tačnost i reproduktivnost.

Fleš metoda se bazira na uniformnom ozračenju prednje strane uzorka kratkim energetskim impulsom čiji izvor može biti ksenon lampa (ksenon fleš metoda) ili laser (laser fleš metoda) kako je ilustrovano na slici 4.9.

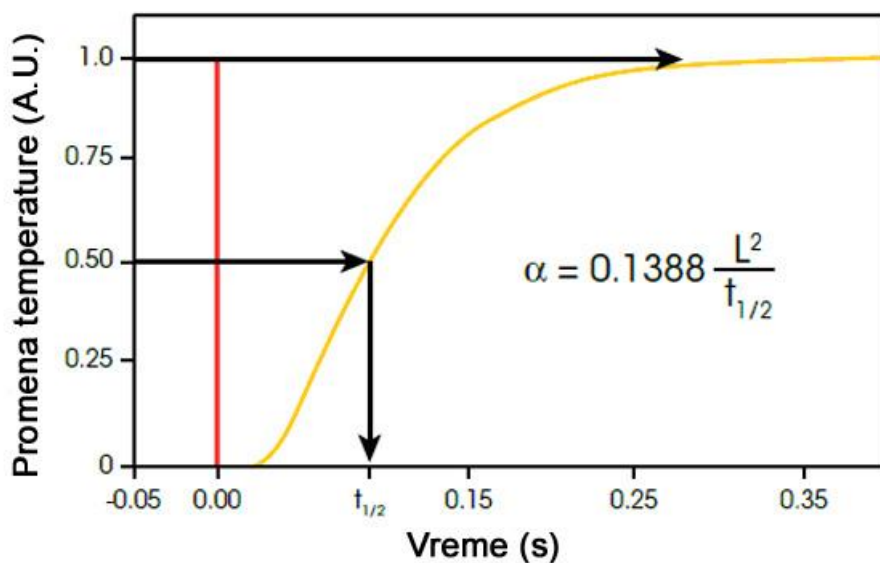




Slika 4.9. Princip merenja termičke difuzivnosti fleš metodom

Optički senzor beleži zavisnost temperature zadnje strane uzorka od vremena, na osnovu čega se vrši konstrukcija termograma kojim se prikazuje promena temperature od vremena na zadnjoj strani uzorka. Termička difuzivnost materijala se određuje na osnovu poznate debljine (L) uzorka i vremena potrebnog da se dostigne pola od maksimalnog porasta temperature ( $t_{1/2}$ ) (slika 4.10.) prema sledećoj jednačini:

$$\alpha = \frac{1.37L^2}{\pi^2 t_{1/2}} = 0.1388 \frac{L^2}{t_{1/2}} \dots\dots\dots (4.1)$$



Slika. 4.10. Određivanje poluvremena  $t_{1/2}$  i termičke difuzivnosti,  $\alpha$

Na osnovu izmerene vrednosti termičke difuzivnosti i poznatih vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta i gustine legure toplotna provodljivost legure može se proračunati primenom jednačine:

$$\lambda = C_p \alpha \rho \dots\dots\dots (4.2)$$

- $\alpha$  - termička difuzivnost ( $m^2/s$ )
- $\lambda$  - toplotna provodljivost ( $W/(mK)$ )
- $\rho$  - gustina materijala ( $kg/m^3$ )

$C_p$  - specifični toplotni kapacitet (J/kgK)

gde  $C_p$  predstavlja specifični toplotni kapacitet legure ispitivanog sastava ( $\text{Jkg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $\alpha$  termičku difuzivnost i  $\rho$  gustinu legure.

Specifični toplotni kapaciteti ispitivanih eutektičkih legura mogu da se proračunaju na osnovu optimizovanih termodinamičkih parametara sadržanih u termodinamičkoj bazi podataka.

Gustine ispitivanih legura na sobnoj temperaturi mogu se proračunati na osnovu izmerenih masa i određenih zapremina uzoraka pravilnog geometrijskog oblika.

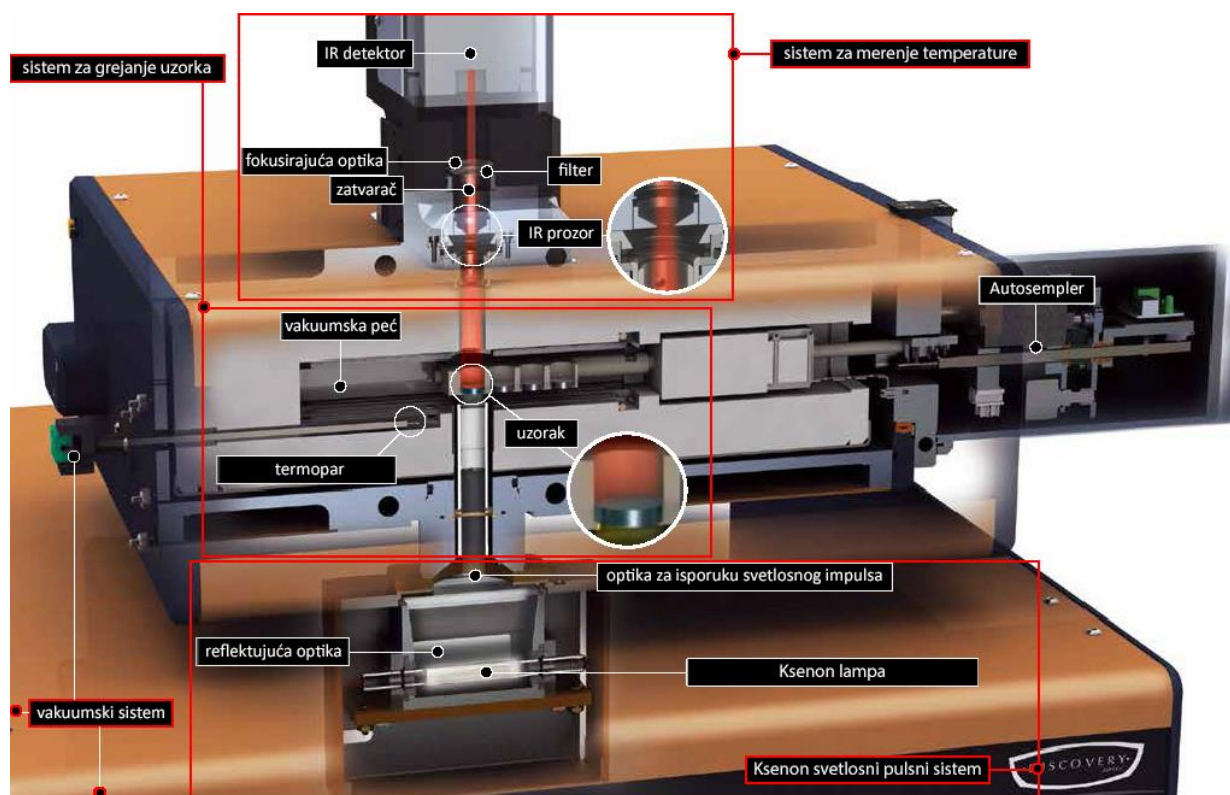
### Uređaj za merenje termičke difuzivnosti

Merenja termičke difuzivnosti ispitivanih eutektičkih legura izvršena su na uređaju Discovery Xenon Flash DXF-500 (TA Instruments) (slika 4.11.).



Slika 4.11. Discovery Xenon Flash DXF-500 (TA Instruments) za merenje termičke difuzivnosti

Na slici 4.12. prikazani su osnovni delovi uređaja, koja se sastoji iz nekoliko nezavisnih celina, i to: Ksenon svetlosnog pulsniog sistema, vakuumnog sistema, sistema za grejanje uzorka i sistema za merenje temperature.



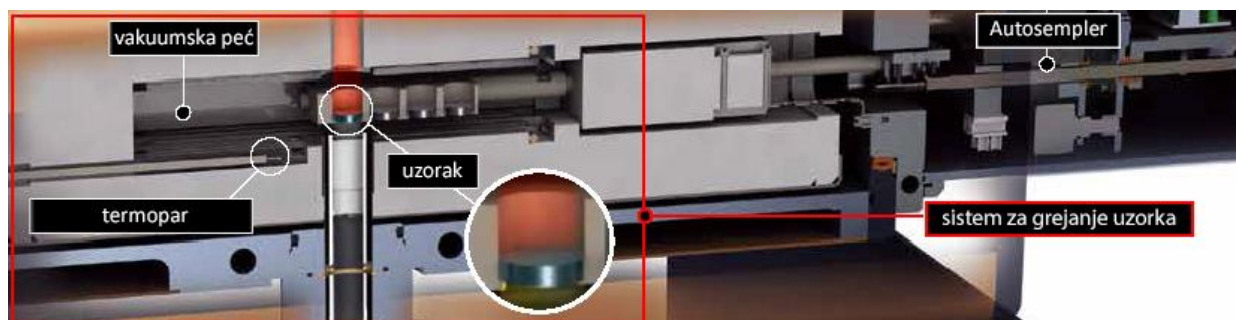
Slika 4.12. Osnovni delovi Xenon Flash DXF-500 uređaja [136]

### Ksenon svetlosni pulsni sistem

Ovaj sistem poseduje ksenon lampu kao izvor svetlosti i optiku za usmerevanje svetlosnog impulsa prema prednjoj površini uzorka. Izuzetno brzi ksenon svetlosni pulsni sistem obezbeđuje visoku tačnost merenja bez obzira na debljinu ili toplotnu provodljivost uzorka. Patentirana višestruka svetlosna cev omogućava najefikasnije sakupljanje svetlosti i uniformnu isporuku zračenja prema uzorku.

### Vakuumski sistem i sistem za grejanje

Vakuumski sistem sadrži vakuumsku komoru, difuzionu pumpu sa odgovarajućim ventilima, dva detektora i instrument za merenje nivoa vakuuma, dok sistem za grejanje sadrži peć, izvor napona i nosač uzorka sa autosemplerom. Ovaj sistem prikazan je na slici 4.13.



Slika 4.13. Šematski prikaz sistema vakuumske komore i peći, sa pratećim delovima [136]

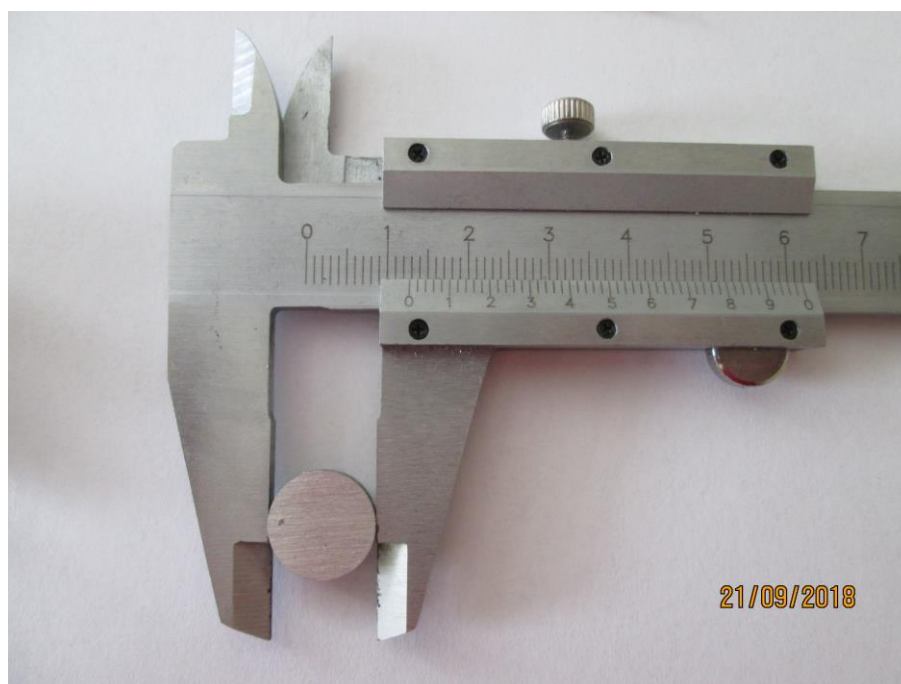
Uloga vakuumnog sistema je da proizvede i održava što viši nivo vakuuma u komori u kojoj se nalaze peć i uzorak. Održavanje vakuuma u ovoj komori je veoma važno, zato što se time minimizira razmena toplote konvekcijom između okoline i površine uzorka, i zato što se sprečava oksidacija. Horizontalno, u sredini komore, postavljena je cilindrična peć izrađena od tantala, koja se konstantno hladi tekućom vodom. Konstrukcija peći omogućava temperaturnu stabilnost i merenja na vazduhu, u inertnoj atmosferi ili u vakuumu od sobne temperature do 500 °C. Unutar nosača uzorka, na njegovom kraju, smešten je držač uzorka sa autosemplerom. Autosampler je sa patentiranim držačem od glinice za četiri uzorka, odnosno četiri pozicije.

### Sistem za merenje temperature

Sistem za merenje temperature sastoji se od IR detektora temperature, digitalnog termometra, sočiva, fokusirajuće optike, zatvarača, filtera, pojačivača signala i prateće elektronike. IR detektor se hladi tečnim azotom, a njegov držač tekućom vodom.

### Priprema uzoraka za merenje termičke difuzivnosti

Liveni uzorci metala i eutektičkih legura su u hidrauličnoj presi presovani u oblik diska prečnika 12,5 mm i debljine 2,5 mm kako je prikazano na slici 4.14.





*Slika 4.14. Presovani uzorak eutektičke legure za ispitivanje toplotne provodljivosti*

Presovani uzorci su zatim 5 h žareni na temperaturi nešto ispod solidus temperature u cilju uklanjanja zaostalih naprezanja nastalih usled plastične deformacije.

## 5. TERMODINAMIČKA ANALIZA

Termodinamička analiza u okviru doktorske disertacije izvršena je primenom CALPHAD (Calculation of Phase Diagram) metode. U narednom delu izložene su teorijske osnove primenjene metode.

### 5.1 CALPHAD (Calculation of Phase Diagram) metoda

Eksperimentalno određivanje faznih dijagrama višekomponentnih sistema je dugotrajan i skup proces. Iz ovih razloga u literaturi postoji relativno mali broj publikovanih faznih dijagrama trokomponentnih, četvorokomponentnih i višekomponentnih sistema.

Poslednjih decenija za određivanje faznih dijagrama sve se više primenjuje CALPHAD (Calculation of Phase Diagram) metoda [128, 129] koja se bazira na predviđanju faznih ravnoteža i termodinamičkih osobina višekomponentnih sistema na osnovu poznatih termodinamičkih osobina sastavnih sistema nižeg reda. CALPHAD metoda omogućava da se broj eksperimenata potrebnih za određivanje faznog dijagrama višekomponentnog sistema znatno smanji i na ovaj način učini značajna ušteda u vremenu i sredstvima.

CALPHAD metoda omogućava proračun ravnotežnog dijagrama stanja ispitivanog sistema na bazi njegovih poznatih termodinamičkih karakteristika.

CALPHAD metoda koristi različite termodinamičke modele kako bi se definisale zavisnosti Gibbs-ovih energija prisutnih faza u funkciji temperature, pritiska i sastava sistema. Skup modela (jednačina) kojima se opisuju zavisnosti pojedinačnih faza u ispitivanom sistemu od temperature, pritiska i sastava predstavlja tzv. termodinamički opis (*engl. thermodynamic description*) datog sistema. Parametri u jednačinama modela faza se određuju procesom termodinamičke optimizacije kako bi bili u najboljem slaganju sa eksperimentalnim rezultatima.

Za proračun faznog dijagrama višekomponentnog sistema potrebno je izvršiti minimizaciju ukupne Gibbs-ove energije sistema,  $G$ , na osnovu poznatih Gibbs-ovih energija individualnih faza prisutnih u sistemu [129]:

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i = \min \dots \dots \dots (5.1)$$

gde je:

$n_i$  - broj molova

$G_i$  - molarna Gibbs-ova energija faze  $i$ .

#### 5.1.1 Modeli Gibbs-ove energije faza

Jedan od prvih koraka u procesu termodinamičke optimizacije je izbor termodinamičkog modela Gibbs-ove energije faze. Termodinamički model kojim je definisana Gibbs-ova energija faze u ispitivanom sistemu mora biti u skladu sa termodinamičkim osobinama, koncentracijskim i temperaturnim opsegom stabilnosti i kristalografskim karakteristikama te faze [131]. Kao sledeći korak, za predviđanje (ekstrapolaciju) faznog dijagrama višekomponentnog sistema koriste se termodinamički modeli faza u sastavnim dvojnim i trojnim sistemima koji su u skladu sa eksperimentalnim rezultatima.

Termodinamički modeli sa najvećom primenom su: stehiometrijski model za stehiometrijske faze, model regularnih rastvora za neuređene čvrste rastvore i model podrešetki (engl. sublattice model) za faze sa uređenom kristalnom strukturom.

### 5.1.2 Stehiometrijski model

Gibbs-ova energija stehiometrijske faze može se predstaviti jednačinom sledećeg oblika:

$$G = \sum_{i=1}^n x_i G_i^{0,\phi} + G_f \dots\dots\dots (5.2)$$

gde je  $x_i$  molski udeo komponente  $i$ ,  $G_i^{0,\phi}$  Gibbs-ova energija čiste komponente  $i$  sa kristalnom strukturom  $\Phi$  i  $G_f$  je Gibbs-ova energija formiranja stehiometrijske faze. Ovaj model se koristi za opis Gibbs-ove energije stehiometrijskih faza kao što su BiIn, GaSb, InSb i dr.

### 5.1.3 Model regularnog rastvora

Model regularnog rastvora se koristi za faze sa neuređenom kristalnom strukturom poput tečne faze i neuređenih čvrstih rastvora. U ovom slučaju Gibbs-ova energija faze zavisi i od temperature i od sastava sistema i može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$G^\phi = \sum_{i=1}^n x_i G_i^{0,\phi} + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) + G^{ex,\phi} \dots\dots\dots (5.3)$$

gde je  $x_i$  molski udeo komponente  $i$ ,  $G_i^{0,\phi}$  Gibbs-ova energija čiste komponente  $i$  sa kristalnom strukturom  $\Phi$ ,  $R$  je univerzalna gasna konstanta,  $T$  je temperatura i  $G^{E,\phi}$  je ekscesna Gibbs-ova energija faze  $\Phi$ .

Svaki od navedenih članova daje određeni doprinos ukupnoj Gibbs-ovoj energiji faze. Prvi član jednačine predstavlja doprinos mehaničke mešavine čistih komponenata. Drugi član određuje doprinos usled idealnog mešanja komponenata i treći član  $G^{E,\phi}$  predstavlja ekscesnu Gibbs-ovu energiju mešanja faze.

Jednačina člana  $G^{E,\phi}$  ima polinomski oblik u funkciji od temperature i sastava dok se parametri jednačine određuju procesom optimizacije na osnovu eksperimentalnih rezultata.

Najčešće se  $G^{E,\phi}$  predstavlja Redlich-Kister jednačinom [137] koja u slučaju trokomponentnog sistema ima sledeći oblik:

$$G^{ex,\phi} = \sum_{i,j=1(i \neq l)}^n x_i x_j \sum_{k=0}^m L_{(i,j)}^k (x_i - x_j)^k + \sum_{i,j,l=1(i \neq j \neq l)} x_i x_j x_l \sum_{k=i,j,l} L_k V_k \dots\dots\dots (5.4)$$

Prvi član u jednačini (5.2) uzima u obzir dvojne interakcije dok drugi član uzima u obzir trojne interakcije. Parametri  $L_{(i,j)}^k$  predstavljaju binarne interakcione parametre (tzv. Redlich-Kister parametre) za  $i$ - $j$  sastavni binarni sistem dok parametri  $L_k$  predstavljaju ternarne intrakcione parametre.

### 5.1.4 Model podrešetki

Model podrešetki (*engl. sublattice model*) [138] se primenjuje za termodinamički opis faza sa uređenom kristalnom strukturom i tečnih faza sa jakim međuatomskom interakcijom. Oblik jednačine modela podrešetki zavisi od kristalografskih osobina faze.

Gibbs-ova energija faze se modelom podrešetki može se uopšteno predstaviti kao:

$$G = G^{ref} + G^{id} + G^{ex} \dots\dots\dots (5.5)$$

Član  $G^{ref}$  predstavlja Gibbs-ovu energiju čistih elemenata u datom fizičkom stanju na određenoj temperaturi i pritisku.

$$G^{ref} = \sum y_i^p \cdot y_j^q \cdots y_l^s G_{(i,j,\dots,l)}^0 \dots\dots\dots (5.6)$$

gde  $i, j, \dots, l$  predstavljaju elemente dok  $p, q, \dots, s$  predstavljaju pojedinačne podrešetke.  $G_{(i,j,l)}^0 = a + bT$  predstavlja Gibbs-ovu energiju krajnjih članova a  $y_i^p$  predstavlja koncentracije elemenata na pojedinačnim podrešetkama (*engl. site fractions*).

U slučaju faze koja se termodinamički može opisati modelom sa dve podrešetke sledećeg oblika  $(i, j)_1 (k, l)_1$  kod koje su elementi  $i$  i  $j$  prisutni samo na prvoj podrešetki a elementi  $k$  i  $l$  samo na drugoj podrešetki krajnji članovi bi bili hipotetička jedinjenja  $ik, il, jk$  i  $jl$ . Jedinjenje  $ik$  predstavlja hipotetičko jedinjenje kod koga su sva atomska mesta na prvoj podrešetki zauzeta  $i$ -atomima a sva atomska mesta na drugoj podrešetki zauzeta  $k$ -atomima. Slično,  $jl$  jedinjenje predstavlja jedinjenje kod koga su sva atomska mesta na prvoj podrešetki zauzeta  $j$ -atomima a sva atomska mesta na drugoj podrešetki zauzeta  $l$ -atomima [131].

Koncentracija elementa  $i$  na podrešetki  $s$  je jednaka:

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{N^s} \dots\dots\dots (5.7)$$

$n_i^s$  je broj atoma elementa  $i$  na podrešetki  $s$  a  $N^s$  je ukupan broj atoma na podrešetki  $s$ .

Član  $G^{id}$  je Gibbs-ova energija idealnog mešanja elemenata na pojedinačnim podrešetkama i izražava se jednačinom:

$$G^{id} = \sum_{p=1}^s f_p \cdot \sum_{i=1}^l y_i^p \ln(y_i^p) \dots\dots\dots (5.8)$$

Član  $G^E$  predstavlja ekscesnu Gibbs-ovu energiju mešanja i definiše se jednačinom:

$$G^{ex} = \sum y_p^i \cdot y_q^j \cdot y_r^k \cdot L_{(p,q,r)} \dots\dots\dots (5.9)$$

gde je  $L$  interakcioni parametar:

$$L_{(p,q,r)} = \sum_v L_{(p,q,r)}^v \cdot (y_p^i - y_q^j)^v \dots\dots\dots (5.10)$$

Za slučaj dvokomponentne faze sa dve podrešetke  $(A,B)_p(A,B)_q$  pojedini članovi iz jednačine (5.5) mogu se izraziti kao:

$$G^0 = y_A^I y_A^II G_{A:A}^0 + y_A^I y_B^II G_{A:B}^0 + y_B^I y_A^II G_{B:A}^0 + y_B^I y_B^II G_{B:B}^0 \dots\dots\dots (5.11)$$



$$G^{ideal} = pRT \left[ y_A^I \ln(y_A^I) + y_B^I \ln(y_B^I) \right] + qRT \left[ y_A^{II} \ln(y_A^{II}) + y_B^{II} \ln(y_B^{II}) \right] \dots\dots\dots (5.12)$$

$$G^{xx} = y_A^I y_B^{II} \left[ y_A^{II} \sum_{k=0} L_{A,B:A}^k (y_A^I - y_B^I)^k + y_B^{II} \sum_{k=0} L_{A,B:B}^k (y_A^I - y_B^I)^k \right] \\ + y_A^{II} y_B^I \left[ y_A^I \sum_{k=0} L_{A:A,B}^k (y_A^{II} - y_B^{II})^k + y_B^I \sum_{k=0} L_{B,A:B}^k (y_A^{II} - y_B^{II})^k \right] \dots\dots\dots (5.13)$$

gde su:

$y^I, y^{II}$  - koncentracije komponenta A i B na prvoj i drugoj podrešetki,

$G_{A:A}^0, G_{A:B}^0, G_{B:A}^0, G_{B:B}^0$  - Gibbs-ove energije krajnjih članova,

$A_p A_q, A_p B_q, B_p A_q$  i  $B_p B_q$  - krajnji članovi,

$L_{A,B:A}^k, L_{A,B:B}^k$  - interakcioni parametri između komponenta A i B na prvoj podrešetki,

$L_{A:A,B}^k, L_{B:A,B}^k$  - interakcioni parametri između komponenta A i B na drugoj podrešetki.

### 5.1.5 Proračun faznih dijagrama na bazi CALPHAD metode

Proračun faznih dijagrama i termodinamičkih veličina višekomponentnog sistema vrši se primenom specijalnih programa koji rade na principu CALPHAD metode a na bazi određenih termodinamičkih modela Gibbs-ovih energija faza koje se u tom sistemu mogu javiti. Termodinamički modeli sa vrednostima termodinamičkih parametara moraju biti definisani i sadržani u termodinamičkoj bazi podataka koju program koristi pri proračunu.

Danas postoji veći broj komercijalnih termodinamičkih programa na bazi CALPHAD metode. Najpoznatiji su ThermoCalc [139], MTDATA [140, 141], FactSage [142] i Pandat [130].

Pandat, koji je primenjen za proračune u okviru izrade doktorske disertacije, spada u programe iz tzv. nove generacije termodinamičkih programa i zahvaljujući poboljšanom algoritmu omogućava da se automatski vrše proračuni najstabilnije ravnoteže faza [130].

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

### 6.1 Bi-In dvojni sistem

#### 6.1.1 Termodinamička analiza

Primenom CALPHAD (calculation of phase diagrams) metode [128, 129] izvršena je termodinamička analiza ispitivanih eutektičkih legura iz Bi–In dvojnog sistema. Rezultati proračuna uključuju eutektičke temperature i sastave legura, dijagrame udela stabilnih faza u zavisnosti od temperature, entalpije topljenja legura eutektičkih sastava kao i vrednosti specifičnih topljnih kapaciteta eutektičkih legura. Proračun je izveden termodinamičkim programom Pandat [130], na osnovu optimizovanih termodinamičkih parametara sadržanih u COST 531 bazi podataka [62].

U tabeli 6.1. navedene su čvrste faze koje su razmatrane prilikom termodinamičkog proračuna zajedno sa njihovim kristalografskim podacima.

Tabela 6.1. Razmatrane čvrste faze iz Bi–In dvojnog sistema sa njihovim kristalografskim veličinama [62]

Faza	Ime faze u termodinamičkoj bazi podataka	Pearsonov simbol	Strukturbericht oznaka
(Bi)	RHOMBO_A7	hR2	A7
(In)	TETRAG_A6	tI2	A6
BiIn	BIIN	tP4	B10
Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	BI3IN5	tI32	D8 <sub>1</sub>
BiIn <sub>2</sub>	BIIN_BRASS	hP6	B8 <sub>2</sub>
α	TET_ALPHA1	tI2	A6 mod

U dvojnog Bi–In sistemu kao stabilne faze se javljaju tečna faza, (Bi) i (In) čvrsti rastvori, tri stehiometrijska intermetalna jedinjenja (BiIn, Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> i BiIn<sub>2</sub> faze) i visoko-temperaturna α faza. Proračunati optimizovani fazni dijagram dvojnog Bi–In sistema prikazan je na slici 2.2.

Proračunate eutektičke reakcije, eutektičke temperature i eutektički sastavi kao i proračunate entalpije topljenja legura eutektičkih sastava su prikazani u tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Proračunate eutektičke reakcije, temperature eutektičkih reakcija, sastavi eutektičkih legura i odgovarajuće entalpije topljenja na osnovu termodinamičkih parametara iz [62]

T (°C)	Eutektička reakcija	Sastav u molskim udelima		Sastav u masenim procentima		Entalpija topljenja (Jmol <sup>-1</sup> )
		x(Bi)	x(In)	mas.% Bi	mas.% In	
109,2	Rastop → BiIn + (Bi)	0,5256	0,4744	66,85	33,15	6465,5
87,8	Rastop → BiIn <sub>2</sub> + Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	0,3367	0,6633	48,02	51,98	4784,1
71,8	Rastop → BiIn <sub>2</sub> + α	0,2208	0,7792	34,03	65,97	3192,2

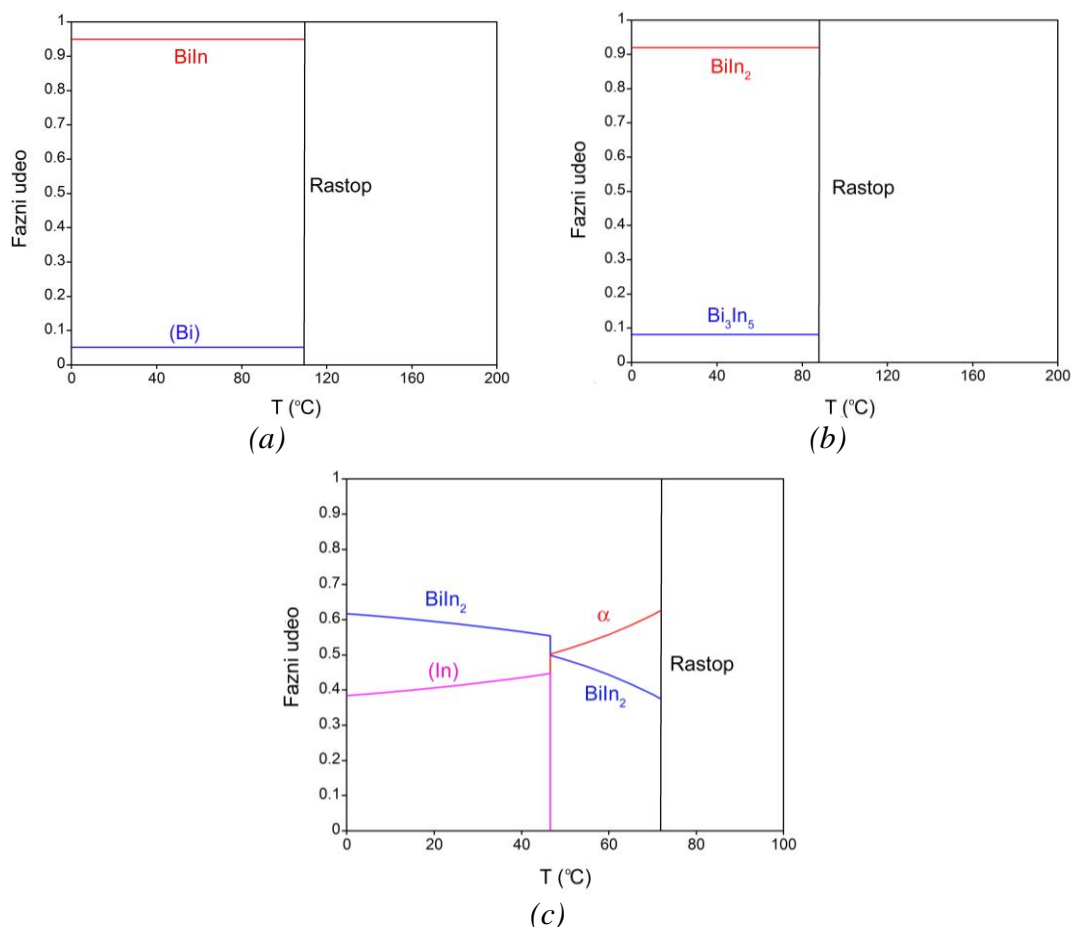
### 6.1.1.1 Proračun udela eutektičkih faza

Proračunati dijagrami udela stabilnih faza u zavisnosti od temperature za legure eutektičkih sastava prikazani su na slici 6.1.

Na slici 6.1.a predstavljena je zavisnost udela stabilnih faza od temperature za Bi–47,44 at.% In eutektičku leguru. Može se videti da je iznad eutektičke temperature legura potpuno u tečnom stanju. Na eutektičkoj temperaturi od 109.2 °C dolazi do njenog izotermalnog očvršćavanja prema reakciji  $\text{Rastop} \rightarrow \text{BiIn} + (\text{Bi})$  pri kojoj nastaje eutektička mešavina BiIn i (Bi) faza. Ispod eutektičke temperature mikrostruktura Bi–47,44 at.% In legure sastoji se od BiIn i (Bi) eutektičke mešavine faza. Takođe je vidljivo da je fazni udeo BiIn faze u eutektičkoj strukturi znatno veći (preko 90%) od udela (Bi) faze.

Zavisnost udela ravnotežnih faza ode temperature za Bi–66,33 at.%In eutektičku leguru data je na slici 6.1.b. Može se videti da tokom hladjenja legure na eutektičkoj temperaturi od 87,8 °C dolazi do eutektičke reakcije  $\text{Rastop} \rightarrow \text{BiIn}_2 + \text{Bi}_3\text{In}_5$  kada očvršćavanjem rastopa nastaje eutektička smeša BiIn<sub>2</sub> i Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> faza. Fazni udeo BiIn<sub>2</sub> faze je znatno veći (iznad 90%) od faznog udela Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> faze.

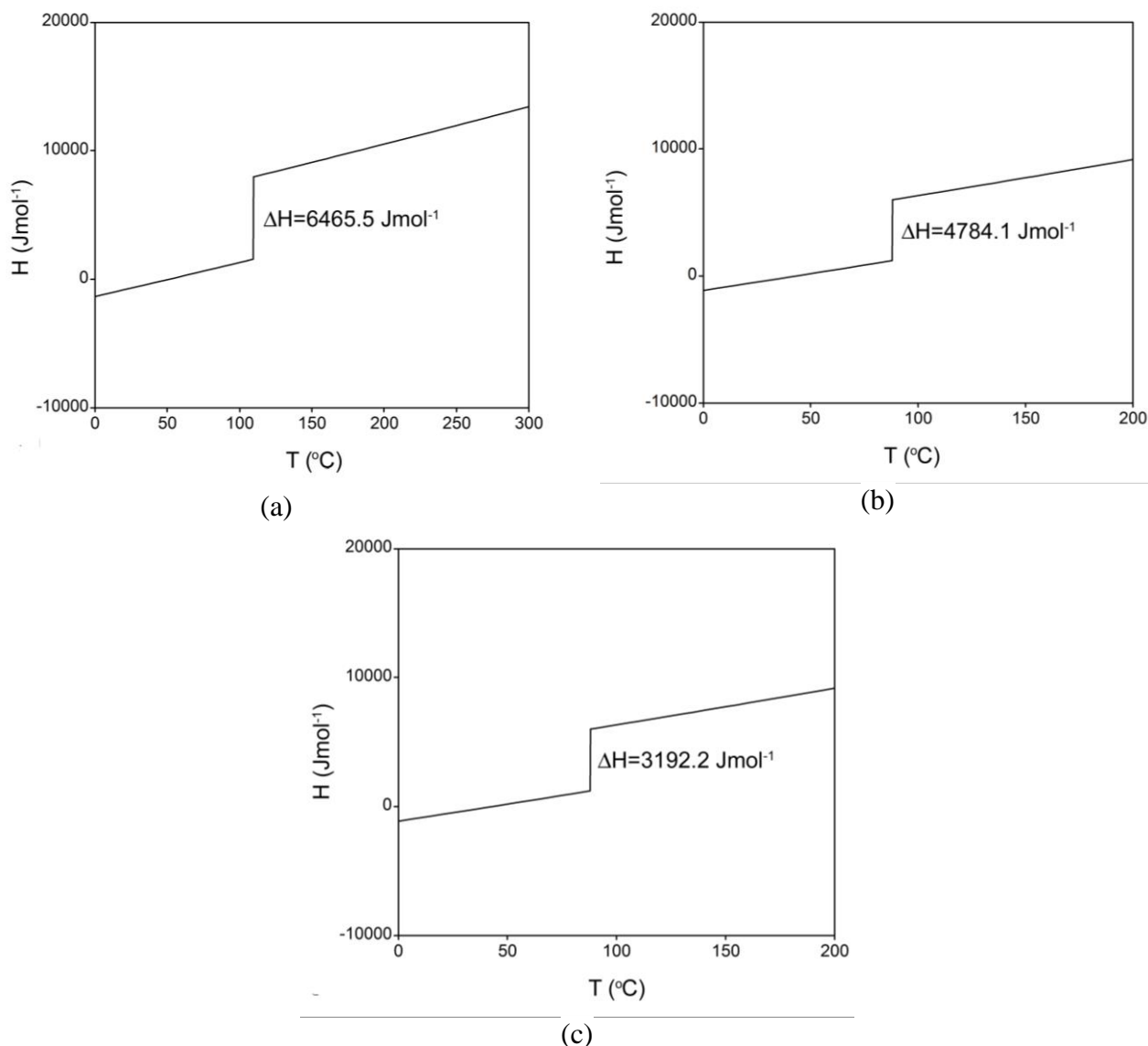
Dijagram zavisnosti udela ravnotežnih faza od temperature za eutektičku leguru Bi–77,92 at.% In dat je na slici 6.1.c. Može se videti da usled dešavanja  $\text{Rastop} \rightarrow \text{BiIn}_2 + \alpha$  eutektičke reakcije na 71,8 °C dolazi do stvaranja BiIn<sub>2</sub>+ $\alpha$  eutektikuma sa nešto većim faznim udelom  $\alpha$  faze. Daljim hladjenjem, pri ravnotežnim uslovima, dolazi do dešavanja eutektoidne reakcije  $\alpha \rightarrow \text{BiIn}_2 + (\text{In})$  na 46,6 °C, tako da se mikrostruktura legure na sobnoj temperaturi sastoji od BiIn<sub>2</sub> i (In) faza.



Slika 6.1. Proračunati dijagram zavisnosti udela ravnotežnih faza od temperature za leguru: (a) Bi–47,44 at.%In (BiIn-E<sub>1</sub>); (b) Bi–66,33 at.%In (BiIn-E<sub>2</sub>); (c) Bi–77,92 at.%In (BiIn-E<sub>3</sub>)

### 6.1.1.2 Proračun entalpije topljenja

Proračunate zavisnosti entalpija od temperature za ispitivane eutektičke legure iz Bi-In sistema prikazane su na slici 6.2. Vidljivo je da sa porastom temperature dolazi do postepenog porasta entalpije. Na proračunatim temperaturama eutektičkih reakcija, usled dešavanja eutektičke transformacije, dolazi do naglog porasta vrednosti entalpije. Razlika vrednosti entalpija tečne i čvrste legure na eutektičkoj temperaturi predstavlja teorijsku vrednost entalpije topljenja tj. latentne toplote topljenja ispitivane legure.

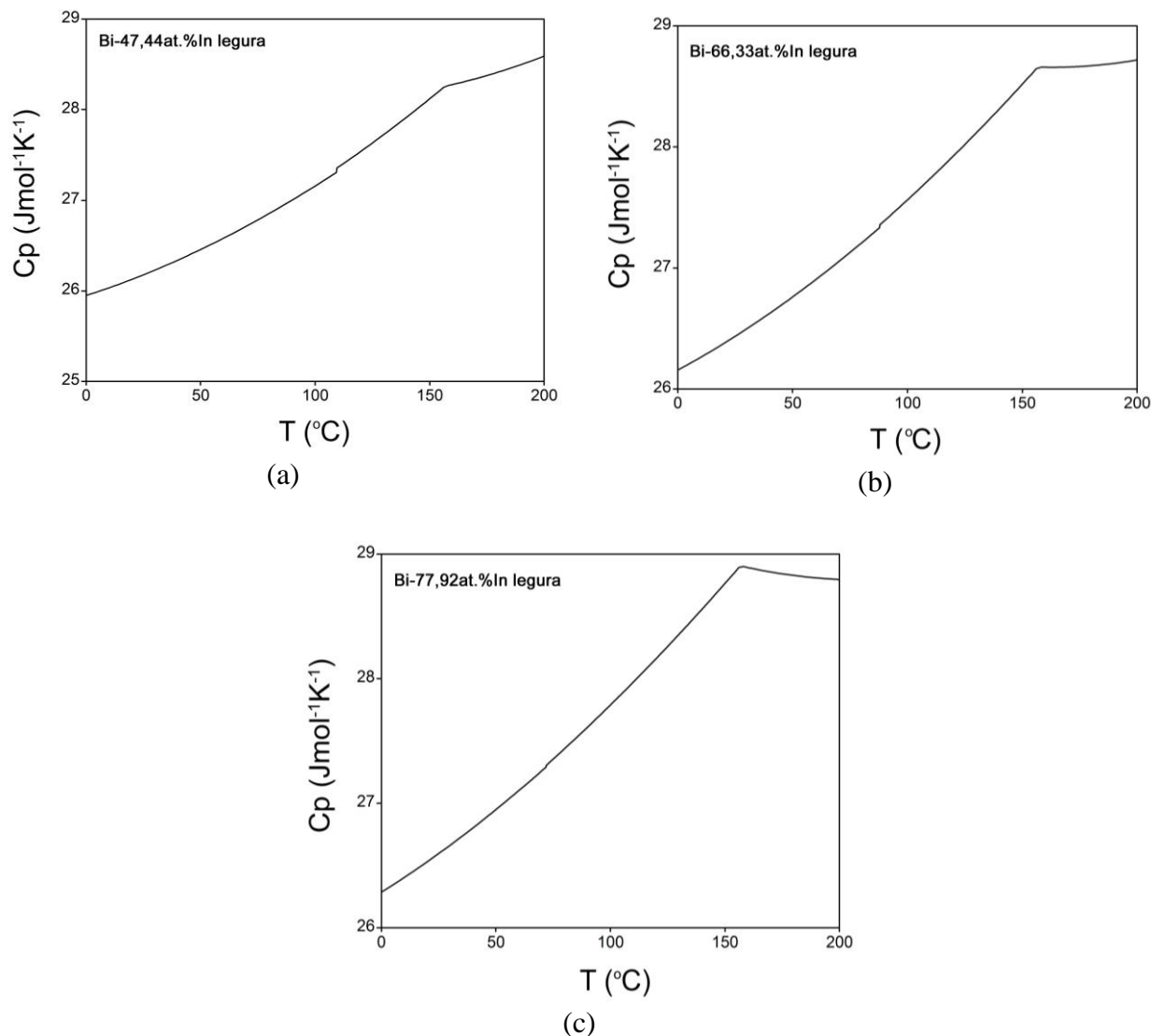


Slika 6.2. Proračunati dijagram zavisnosti entalpije od temperature za leguru: (a) Bi- 47,44 at.%In ( $BiIn-E_1$ ); (b) Bi- 66,33 at.%In ( $BiIn-E_2$ ); (c) Bi-77,92 at.%In ( $BiIn-E_3$ )

Na osnovu rezultata termodinamičkog proračuna vidljivo je da sa porastom sadržaja indijuma tj. smanjenjem sadržaja bizmuta dolazi do sniženja temperature topljenja i latentne toplote topljenja. Tako legura Bi- 47,44 at.% In ima najvišu proračunatu latentnu toplotu topljenja ( $6465,5 \text{ Jmol}^{-1}$ ), legura Bi- 66,33 at.% In ima  $4784,1 \text{ Jmol}^{-1}$  dok legura Bi-77,92 at.% In ima  $3192,2 \text{ Jmol}^{-1}$ .

### 6.1.1.3 Proračun specifičnog toplotnog kapaciteta

Proračunate zavisnosti specifičnih toplotnih kapaciteta od temperature za ispitivane eutektičke legure iz Bi-In sistema prikazane su na slici 6.3.

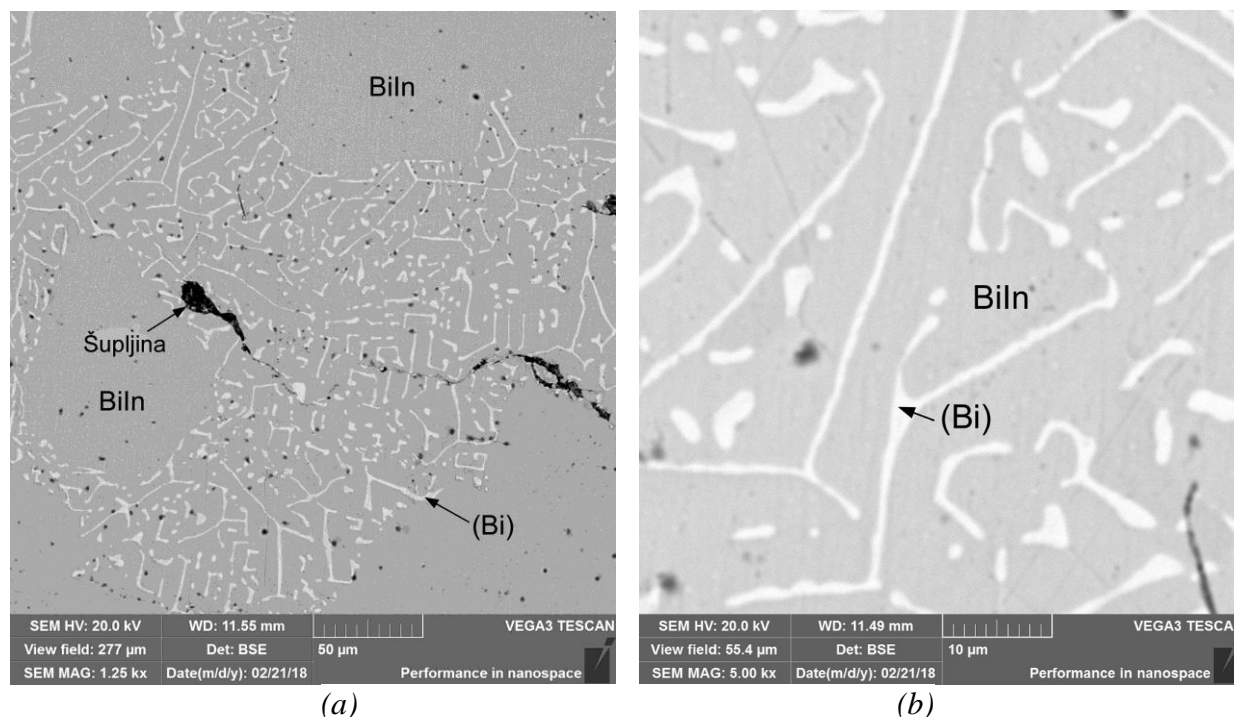


Slika 6.3. Proračunate zavisnosti specifičnih toplotnih kapaciteta ( $C_p$ ) od temperature ( $T$ ) za ispitivane eutektičke legure: (a) BiIn-E1 (Bi–47,44 at.%In), (b) BiIn-E2 (Bi–66,33 at.%In) i (c) BiIn-E3 (Bi–77,92 at.%In)

Na osnovu proračunatih zavisnosti specifičnih toplotnih kapaciteta od temperature može se zaključiti da sa porastom temperature dolazi do postepenog porasta vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta svih triju eutektičkih legura. Analogno proračunatim dijagramima entalpija i na dijagramima specifičnog toplotnog kapaciteta ispitivanih legura su vidljivi karakteristični prelomi na krivama koji odgovaraju proračunatim temperaturama eutektičkih reakcija. Proračunate vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta su iskorišćene za određivanje toplotne provodljivosti ispitivanih eutektičkih legura na 25  $^{\circ}\text{C}$ .

## 6.1.2 Mikrostrukturalna analiza

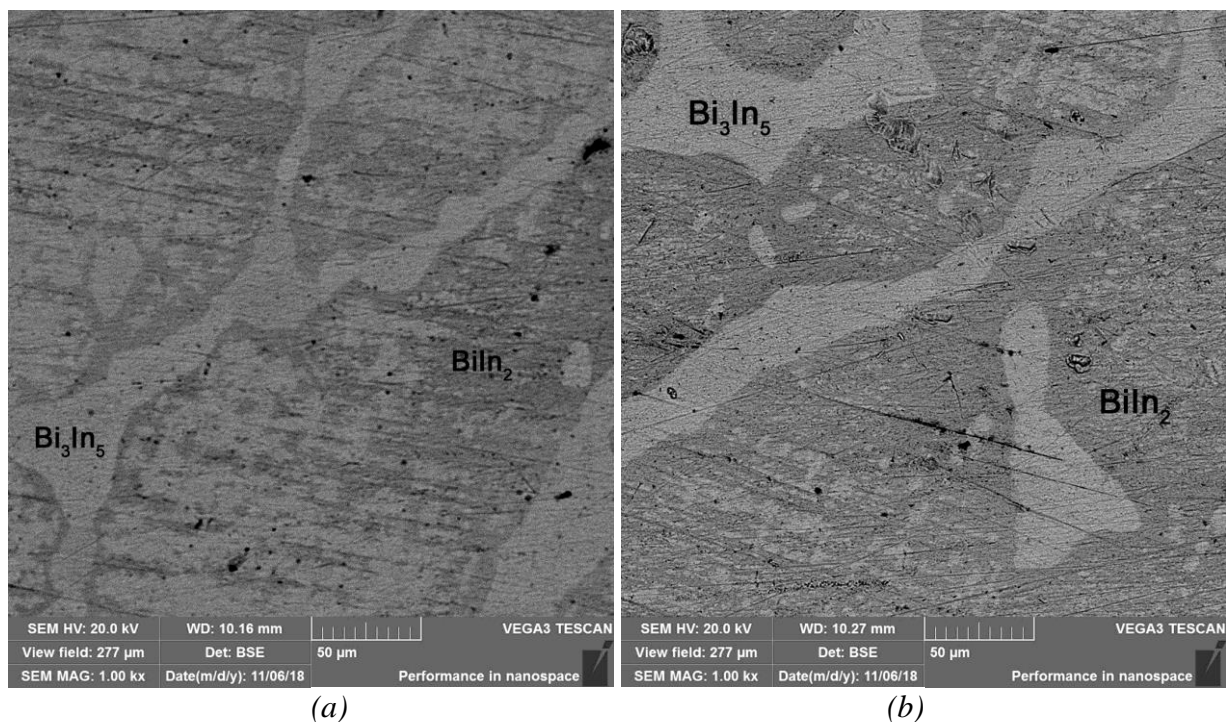
Mikrostrukturalna analiza eutektičkih legura iz dvojnog Bi–In sistema izvedena je primenom SEM-EDS metode. Karakteristične SEM mikrofotografije Bi–47,44 at.% In legure prikazane su na slici 6.4. U mikrostrukturi Bi–47,44 at.% In legure mogu se uočiti dve faze. Siva faza, sa znatno većim faznim udelom, predstavlja BiIn fazu. Svetla faza sa manjim faznim udelom, koja se u mikrostrukturi ispitivane legure javlja u obliku mreže međusobno povezanih tankih lamela, predstavlja (Bi) fazu.



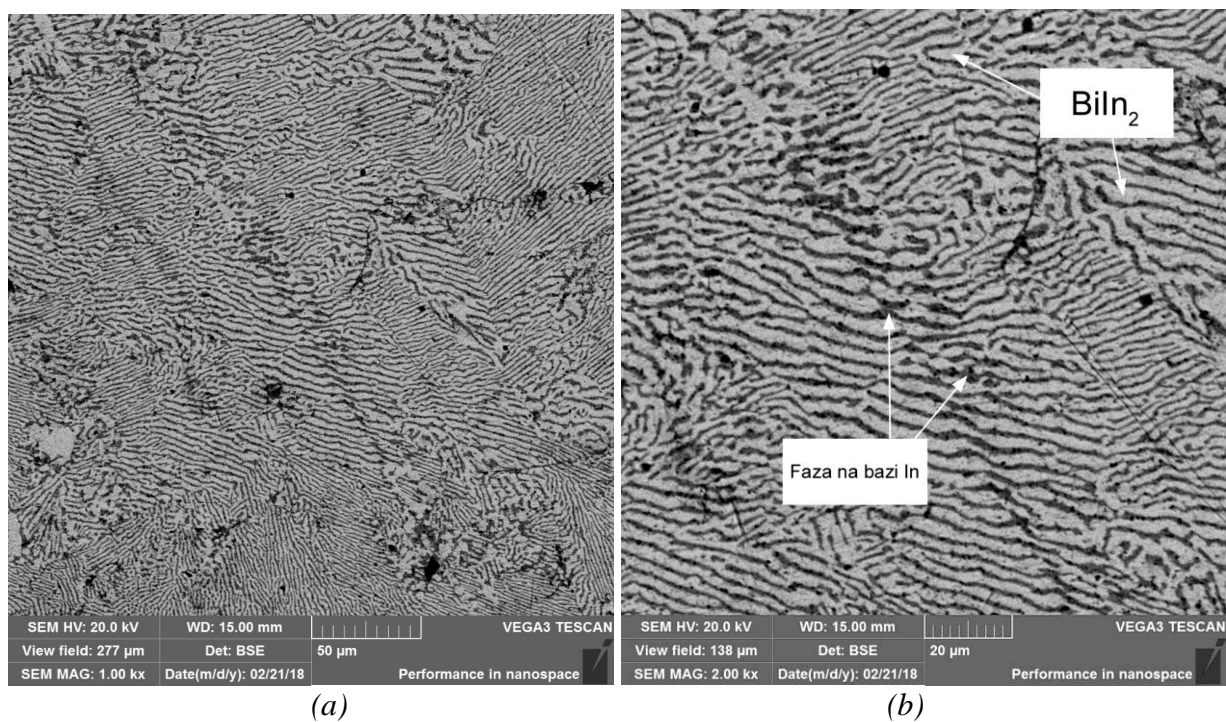
Slika 6.4. SEM mikrofotografija Bi–47,44 at.% In (BiIn- $E_1$ ) eutektičke legure pod različitim uvećanjima: (a) 1250x; (b) 5000x

SEM mikrofotografije Bi–66,33 at.% In eutektičke legure prikazane su na slici 6.5. Mikrostruktura Bi–66,33 at.% In eutektičke legure pokazuje sličnu nepravilnu eutektičku morfologiju kao i Bi–47,44 at.% In legura. EDS analizom identifikovane su dve faze: BiIn<sub>2</sub> kao tamno siva faza i Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> kao svetlo siva faza na slici 6.5. Fazni udeo BiIn<sub>2</sub> faze je značajno veći od faznog udela Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> faze što je u saglasnosti sa rezultatima termodinamičkog proračuna (slika 6.1.b).

SEM mikrofotografija Bi–77,92 at.% In eutektičke legure je predstavljena na slici 6.6. Uočljivo je da, za razliku od mikrostruktura prethodnih Bi–In eutektičkih legura, mikrostruktura ove legure pokazuje nepravilnu (neregularnu) lamelarnu eutektičku strukturu. Lamelarna eutektička morfologija je karakteristična za eutektičke legure sa približno jednakim faznim udelima što je slučaj kod Bi–77,92 at.% In legure (slika 6.1.c). Na osnovu rezultata EDS analize utvrđeno je da svetle lamele predstavljaju intermetalno jedinjenje BiIn<sub>2</sub> dok tamne lamele predstavljaju fazu bogatu na indijumu.



Slika 6.5. SEM mikrofotografije Bi-66,33 at.%In (BiIn-E<sub>2</sub>) eutektičke legure



Slika 6.6. SEM mikrofotografija Bi-77,92 at.% In (BiIn-E<sub>3</sub>) eutektičke legure pod uvećanjem: (a) 1000x; (b) 2000x

Određivanje ukupnog sastava uzoraka je urađeno EDS analizom celokupne površine poliranih uzoraka. Hemijski sastav prisutnih faza određen je EDS analizom površine faze u različitim delovima uzorka (najmanje pet različitih mesta po uzorku). Eksperimentalno određeni hemijski sastavi prikazani u tabeli 6.3. predstavljaju izračunate prosečne vrednosti većeg broja ponovljenih merenja.

Tabela 6.3. Eksperimentalno određeni ukupni sastavi i sastavi prisutnih faza i odgovarajući proračunati sastavi ispitivanih Bi–In eutektičkih legura

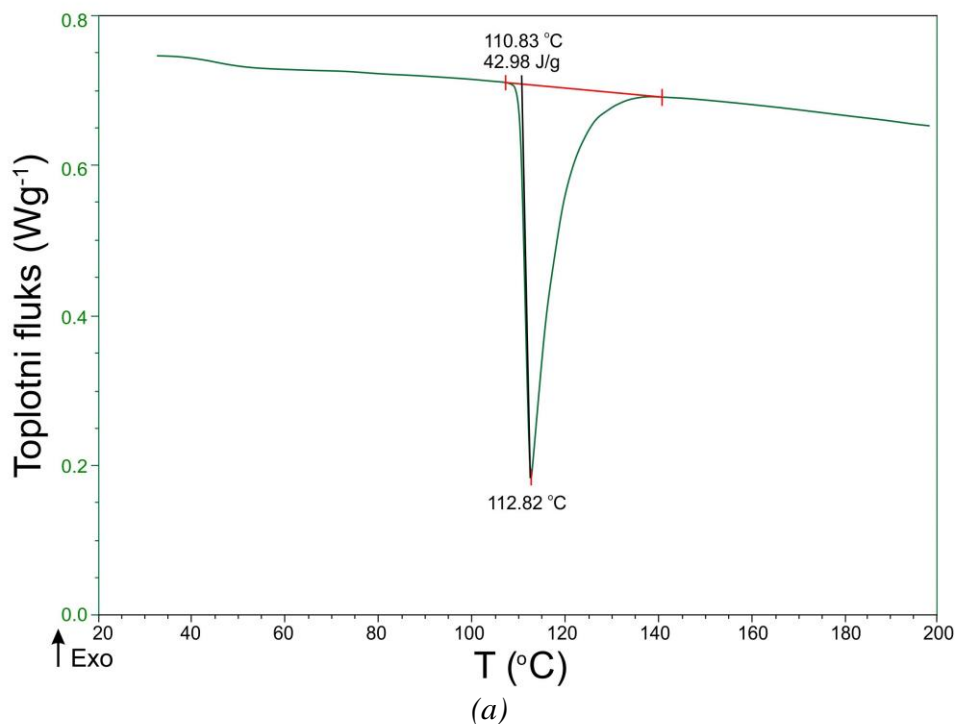
Nominalni ukupni sastav (at.%)	Eksperimentalni ukupni sastav (at.%)	Faze na sobnoj temperaturi		Sastav faze (at.%)			
		Proračun	Eksperiment	Bi		In	
				Proračun	Eksperiment	Proračun	Eksperiment
Bi <sub>52,56</sub> In <sub>47,44</sub>	Bi <sub>51,89</sub> In <sub>48,11</sub>	(Bi)	(Bi)	100,00	100,00	0,00	0,00
		BiIn	BiIn	50,00	49,94	50,00	50,06
Bi <sub>33,67</sub> In <sub>66,33</sub>	Bi <sub>33,97</sub> In <sub>66,03</sub>	BiIn <sub>2</sub>	BiIn <sub>2</sub>	33,33	31,55	66,67	68,45
		Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	37,50	36,75	62,50	63,25
Bi <sub>22,08</sub> In <sub>77,92</sub>	Bi <sub>22,12</sub> In <sub>77,88</sub>	BiIn <sub>2</sub>	BiIn <sub>2</sub>	33,33	31,34	66,67	68,66
		(In)	Faza bogata na In	6,03	5,27	93,97	94,73

Na osnovu podataka iz tabele 6.3 može se zaključiti da postoji veoma dobro međusobno slaganje između eksperimentalno određenih sastava legura i prisutnih faza i odgovarajućih proračunatih vrednosti.

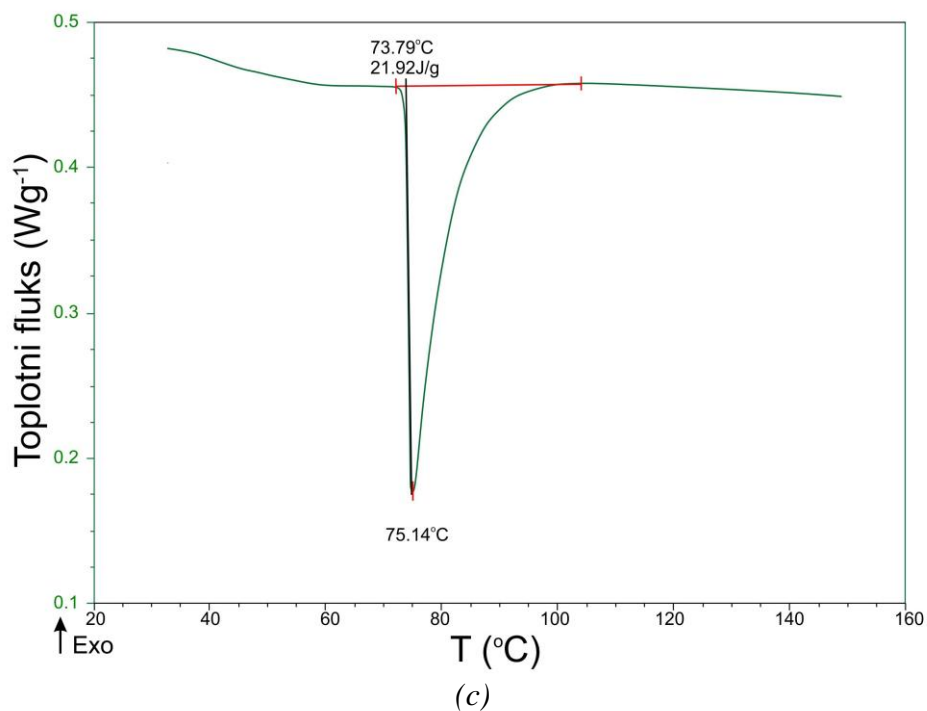
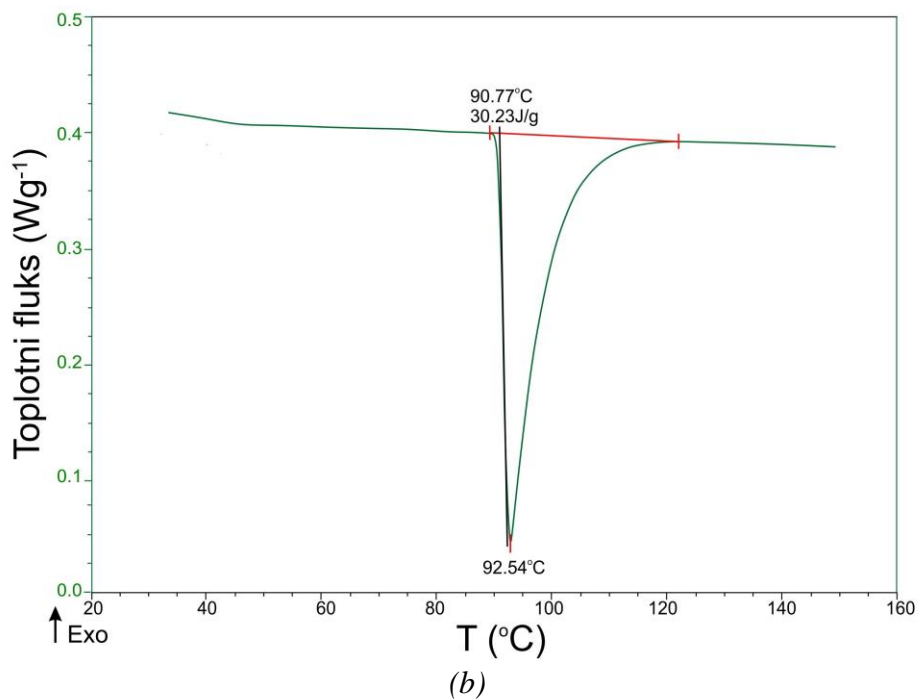
### 6.1.3 Određivanje temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) primenjena je za određivanje eutektičkih temperatura i latentnih toplota topljenja ispitivanih eutektičkih legura iz Bi–In dvojnog sistema. Za određivanje eutektičke temperature korišćena je temperatura ekstrapolisanog početka (onseta) endotermnog pika dobijenog pri zagrevanju uzorka.

Primeri DSC kriva zagrevanja za sva tri ispitivana uzorka dati su na slici 6.7.







Slika 6.7. DSC kriva zagrevanja eutektičke legure:  
 (a) Bi-47,44 In; (b) Bi-66,33 In; (c) Bi-77,92 In (u at.%)

Izračunate prosečne vrednosti eutektičkih temperatura i latentnih toplota topljenja sa standardnim greškama, dobijene na osnovu pet ponovljenih DSC merenja, prikazane su u tabeli 6.4.

Tabela 6.4. Poređenje eksperimentalno određenih temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja sa proračunatim vrednostima za ispitivane eutektičke legure iz Bi–In sistema

Sastav legure (at.%)	Proračun		Eksperimentalni rezultati	
	Eutektička temperatura (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )	Eutektička temperatura (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )
Bi–47,44In	109,2	39,4	110,7±0,2	42,7±0,2
Bi–66,33In	87,8	32,6	90,7±0,1	30,2±0,1
Bi–77,92In	71,8	23,5	73,8±0,2	21,8±0,1

Eksperimentalno određena temperatura topljenja i latentna toplota topljenja za Bi–47,44 at.% In eutektičku leguru iznose 110,7 °C i 42,7 Jg<sup>-1</sup>, respektivno. Ove vrednosti su nešto veće u odnosu na odgovarajuće vrednosti dobijene termodinamičkim proračunom (109,2 °C i 39,4 Jg<sup>-1</sup>).

Za Bi–66,33 at.% In eksperimentalno određena temperatura topljenja i latentna toplota topljenja iznose 90,7 °C i 30,2 Jg<sup>-1</sup> dok su odgovarajuće proračunate vrednosti 87,8 °C i 32,6 Jg<sup>-1</sup>.

Primenom DSC metode Pan i saradnici [32] odredili su latentnu toplotu topljenja 30,8 Jg<sup>-1</sup> za Bi–64,5 at.% In leguru.

Eksperimentalno određena temperatura topljenja i latentna toplota topljenja za Bi–77,92 at.% In eutektičku leguru iznose 73,8 °C i 21,8 Jg<sup>-1</sup> a odgovarajuće proračunate vrednosti 71,8 °C i 23,5 Jg<sup>-1</sup>. Ovi rezultati su u dobrom slaganju sa rezultatima Pana i saradnika [32] koji su za Bi–78.2 at.% In leguru dobili 73,15 °C i 22,46 Jg<sup>-1</sup>.

Može se zaključiti da su eksperimentalno određene vrednosti temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja u dobrom slaganju sa rezultatima termodinamičkog proračuna za sve tri eutektičke legure iz Bi–In sistema.

### 6.1.4 Određivanje termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti

Određivanje toplotne provodljivosti ( $\lambda$ ) eutektičkih legura BiIn–E<sub>1</sub> (Bi–47,44 In), BiIn–E<sub>2</sub> (Bi–66,33 In) i BiIn–E<sub>3</sub> (Bi–77,92 In) na sobnoj temperaturi izvršeno je primenom jednačine:

$$\lambda = C_p \alpha \rho \dots \dots \dots (6.1)$$

gde  $C_p$  predstavlja specifični toplotni kapacitet legure ispitivanog sastava,  $\alpha$  termičku difuzivnost i  $\rho$  gustinu legure.

Specifični toplotni kapaciteti ispitivanih eutektičkih legura mogu da se proračunaju na osnovu parametara iz termodinamičke baze podataka koja je korišćena za proračun faznih ravnoteža u Bi–In sistemu. Gustine ispitivanih legura na sobnoj temperaturi direktno su određene na osnovu poznatih masa i zapremine ispitivanih uzoraka. Termička difuzivnosti ispitivanih legura je određena eksperimentalno primenom ksenon fleš metode, kako je opisano u poglavlju 4.4.

U tabeli 6.5 prikazane su proračunate vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta, gustine, eksperimentalno određene vrednosti termičke difuzivnosti kao i određene vrednosti toplotne provodljivosti za ispitivane eutektičke legure iz Bi–In sistema.

Tabela 6.5. Vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta, gustine, termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti za ispitivane eutektičke legure iz Bi-In sistema na 25 °C

Legura, at. %	Specifični toplotni kapacitet, $C_p$ ( $Jg^{-1}K^{-1}$ )	Gustina ( $gcm^{-3}$ )	Termička difuzivnost, $\alpha$ ( $mm^2s^{-1}$ )	Toplotna provodljivost, $\lambda$ ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )
Bi na 25 °C	0,122 [46]	9,808 [46]		8,2 [46]
Bi-47,44In (BiIn-E1) na 25 °C	0,147	8,810	6,270±0,188	8,131±0,540
Bi-66,33In (BiIn-E2) na 25 °C	0,165	8,323	8,860±0,266	12,182±0,975
Bi-77,92In (BiIn-E3) na 25 °C	0,181	7,996	13,780±0,413	19,880±1,590
In na 25 °C	0,233 [46]	7,30 [46]		83,7 na 0 °C [46]

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 6.5 može se videti da vrednosti termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti ispitivanih eutektičkih legura iz Bi-In sistema rastu sa porastom sadržaja indijuma. Najnižu termičku difuzivnost ( $6,270 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ ) i najnižu toplotnu provodljivost ( $8,131 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ima Bi-47,44 In (BiIn-E1) legura. Njena toplotna provodljivost je skoro identična toplotnoj provodljivosti čistog Bi ( $8,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Bi-66,33 In (BiIn-E2) ima nešto veće vrednosti termičke difuzivnosti ( $8,860 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ ) i toplotne provodljivosti ( $12,182 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), dok Bi-77,92 In (BiIn-E3) ima najveće vrednosti termičke difuzivnosti ( $13,780 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ ) i toplotne provodljivosti ( $19,880 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Izračunate vrednosti toplotne provodljivosti za sve tri Bi-In eutektičke legure su dosta niske, znatno bliže vrednosti toplotne provodljivosti čistog bizmuta a mnogo niže od toplotne provodljivosti čistog In ( $83,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

## 6.2 Bi-Sn dvojni sistem

### 6.2.1 Termodinamička analiza

Termodinamički proračun faznih ravnoteža i molarne entalpije topljenja eutektičke Bi-Sn legure izvršen je primenom CALPHAD metode i optimizovanih termodinamičkih parametara iz [75, 80]. Rezultati termodinamičkog proračuna obuhvataju fazni dijagram dvojnog Bi-Sn sistema, dijagram udela ravnotežnih faza u funkciji od temperature i dijagram zavisnosti molarne entalpije Bi-Sn legure eutektičkog sastava u zavisnosti od temperature. Proračunati fazni dijagram Bi-Sn dvojnog sistema prikazan je na slici 2.3.

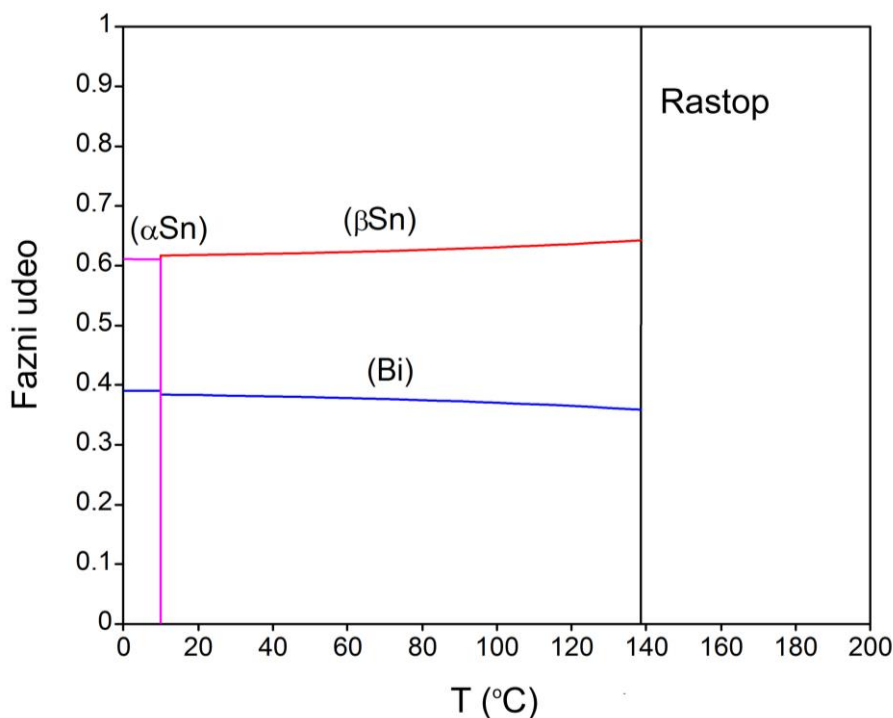
Pregled rezultata termodinamičke analize koja uključuje proračunate vrednosti eutektičke temperature, eutektičkog sastava i entalpije topljenja legure eutektičkog sastava su dati u tabeli 6.6.

*Tabela 6.6. Proračunate vrednosti eutektičke temperature, eutektičkog sastava i entalpije topljenja na osnovu termodinamičkih parametara iz [75, 80]*

T (°C)	Eutektička reakcija	Sastav u molskim udelima		Sastav u masenim procentima (mas.%)		Proračunata entalija topljenja (Jmol <sup>-1</sup> )
		x(Bi)	x(Sn)	Bi	Sn	
138,4	Rastop → (Bi)+(Sn)	0,3887	0,6113	52,28	47,18	8227

### 6.2.1.1 Proračun udela eutektičkih faza

Proračunati dijagram udela stabilnih faza u funkciji temperature za eutektičku Bi-Sn leguru predstavljen je na slici 6.8.

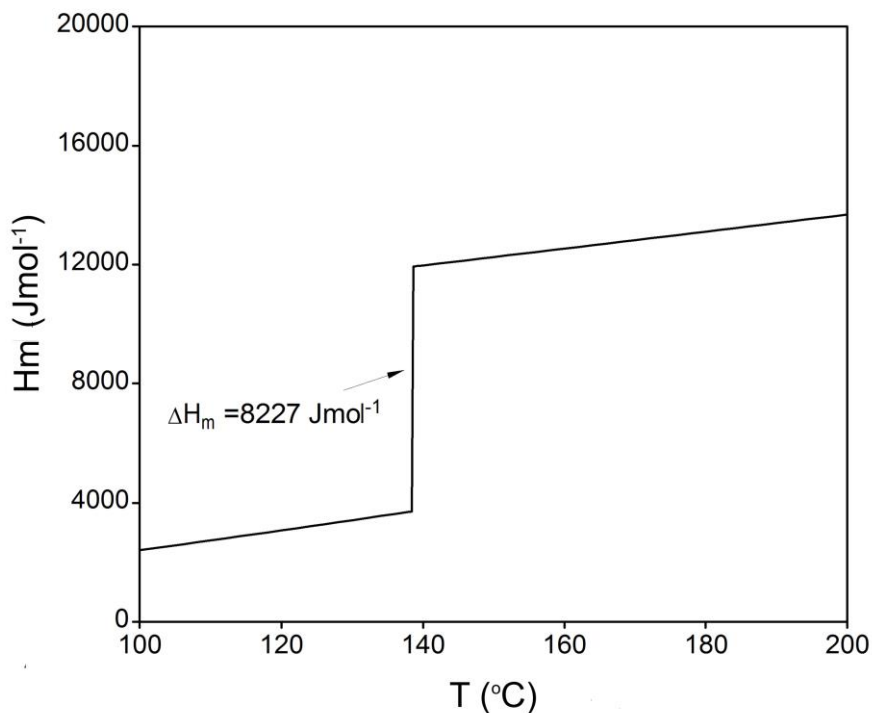


Slika 6.8. Proračunati dijagram udela ravnotežnih faza u zavisnosti od temperature za eutektičku Bi-61,13 at.% Sn leguru

Iznad eutektičke temperature (138,4 °C) Bi-61,13 at.% Sn legura je potpuno u tečnom stanju. Hlađenjem legure na eutektičkoj temperaturi dolazi do fazne transformacije usled dešavanja eutektičke reakcije  $\text{Rastop} \rightarrow (\text{Bi}) + (\text{Sn})$  prilikom koje dolazi do očvršćavanja rastopa uz formiranje eutektičke mešavine (Bi) i (Sn) čvrstih rastvora. Ispod eutektičke temperature mikrostruktura Bi-61,13 at.% Sn legure sastoji se od eutektičke mešavine (Bi) i (Sn) faza. Na osnovu proračunatog dijagrama na slici 6.8. može se videti da je ravnotežni fazni udeo (Sn) čvrstog rastvora veći (oko 60%) u odnosu na ravnotežni fazni udeo (Bi) čvrstog rastvora (oko 40%).

### 6.2.1.2 Proračun entalpije topljenja

Na slici 6.9. prikazana je proračunata zavisnost molarne entalpije ( $H_m$ ) u zavisnosti od temperature ( $T$ ) za eutektičku Bi-61,13 at.% Sn leguru.

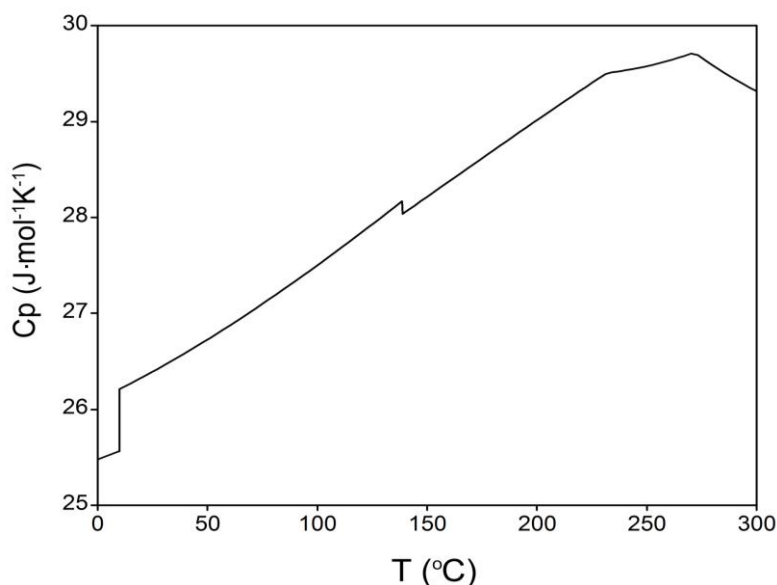


Slika 6.9. Proračunata zavisnost molarne entalpije ( $H_m$ ) od temperature ( $T$ ) za eutektičku Bi-61,13 at.% Sn leguru

Sa slike 6.9. može se videti da na eutektičkoj temperaturi (138,4  $^{\circ}\text{C}$ ) dolazi do nagle promene vrednosti molarne entalpije eutektičke legure. Promena entalpije usled topljenja legure predstavlja entalpiju topljenja ( $\Delta H_m$ ) tj. latentnu toplotu topljenja i ona je jednaka razlici vrednosti molarnih entalpija tečne i čvrste legure na eutektičkoj temperaturi. Proračunata latentna toplota topljenja eutektičke legure iznosi 8227  $\text{Jmol}^{-1}$  (53,5  $\text{Jg}^{-1}$ ).

### 6.2.1.3 Proračun specifičnog toplotnog kapaciteta

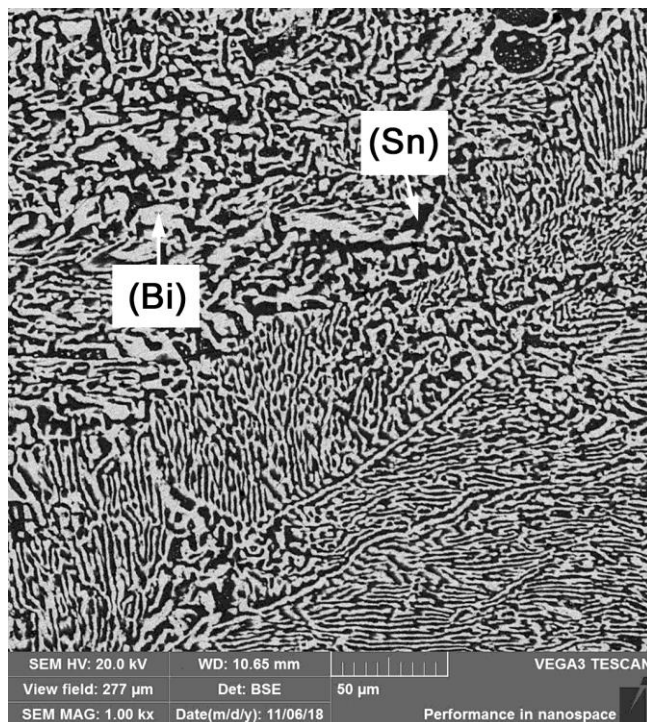
Na slici 6.10. prikazana je proračunata zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta od temperature za ispitivanu Bi-61,13 at.% Sn leguru. Specifični toplotni kapacitet ispitivane eutektičke legure raste sa porastom temperature sve do približno 260 °C, kada dolazi do blagog smanjenja vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta. Na krivoj specifičnog toplotnog kapaciteta ispitivane Bi-Sn eutektičke legure mogu se uočiti dva oštra prevoja na karakterističnim temperaturama faznih transformacija. Prvi, na temperaturi nižoj od sobne, predstavlja fazni prelaz iz ( $\alpha$ Sn) u ( $\beta$ Sn) alotropsku modifikaciju kalaja. Drugi, na 138,4 °C, odgovara eutektičkoj faznoj transformaciji pri kojoj dolazi do topljenja legure.



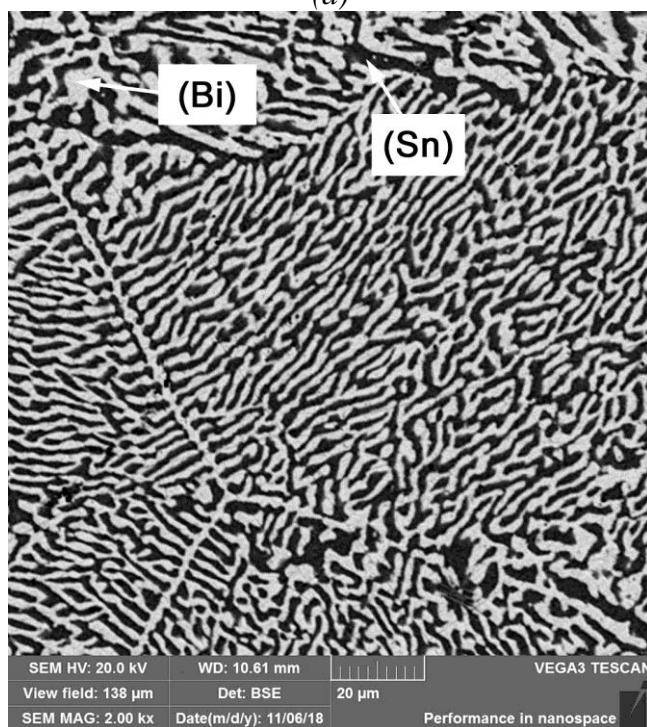
Slika 6.10. Proračunata zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta ( $C_p$ ) od temperature ( $T$ ) za ispitivanu eutektičku Bi-61,13 at.%Sn leguru

## 6.2.2 Mikrostrukturna analiza

Mikrostrukturna analiza eutektičke legure iz dvojnog Bi–Sn sistema izvedena je primenom SEM-EDS metode. Na slici 6.11. prikazana je mikrostruktura Bi-61,13 at.% Sn eutektičke legure pod različitim uvećanjima. Može se videti da se mikrostruktura ispitivane legure odlikuje lamelarnom eutektičkom morfologijom. Svetle lamele predstavljaju fazu bogatu na bizmutu (Bi), dok tamne lamele predstavljaju fazu bogatu na kalaju (Sn). Lamele obe faze su vrlo malih dimenzija.

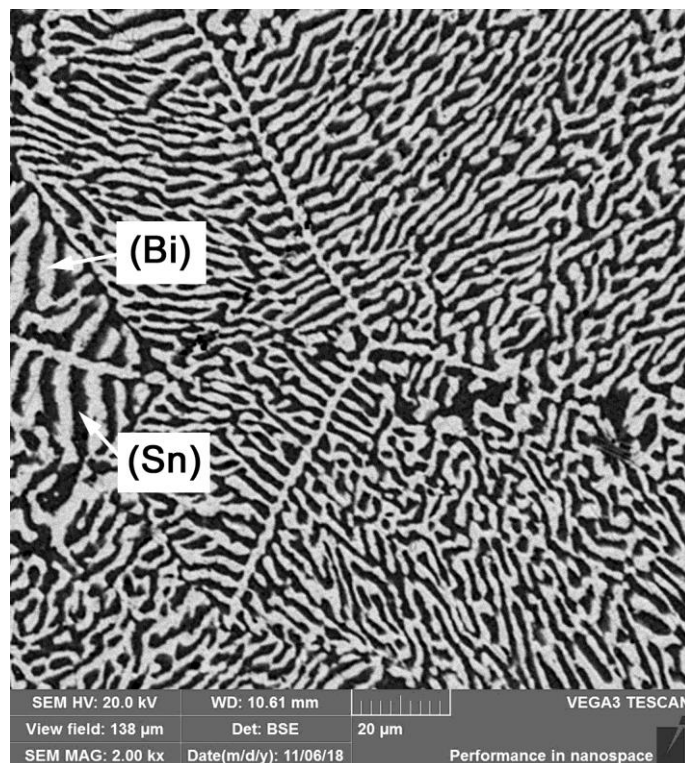


(a)



(b)





(c)

Slika 6.11. SEM mikrofotografija Bi-61,13 at.%Sn eutektičke legure pod uvećanjem: (a) 1000x; (b) 2000x; (c) 2000x

U tabeli 6.7. su prikazani rezultati EDS analize koji obuhvataju određeni ukupni sastav ispitivane legure kao i prosečne sastave faza.

Tabela 6.7. Eksperimentalno određeni (EDS analiza) ukupni sastav i sastavi faza u poređenju sa proračunatim ravnotežnim sastavima faza na 25 °C za ispitivanu Bi–Sn eutektičku leguru

Eksperimentalno određeni ukupni sastav legure (at.%)		Faze		Sastavi faza			
Bi	Sn	Proračun	Eksperiment	Bi (at.%)		Sn (at.%)	
				Proračun	Eksperiment	Proračun	Eksperiment
38,8±0,2	61,2±0,3	(Bi)	(Bi) (Svetla faza)	1,3	3,9±0,1	98,7	96,1±0,3
		(Sn)	(Sn) (Tamna faza)	99,5	96,0±0,2	0,5	4,0±0,1

Može se zaključiti da je eksperimentalno određeni ukupni sastav legure u vrlo dobrom slaganju sa nominalnim. Eksperimentalno određeni sastavi faza pokazuju nešto veću rastvorljivost Bi i Sn u (Sn) i (Bi) čvrstim rastvorima.

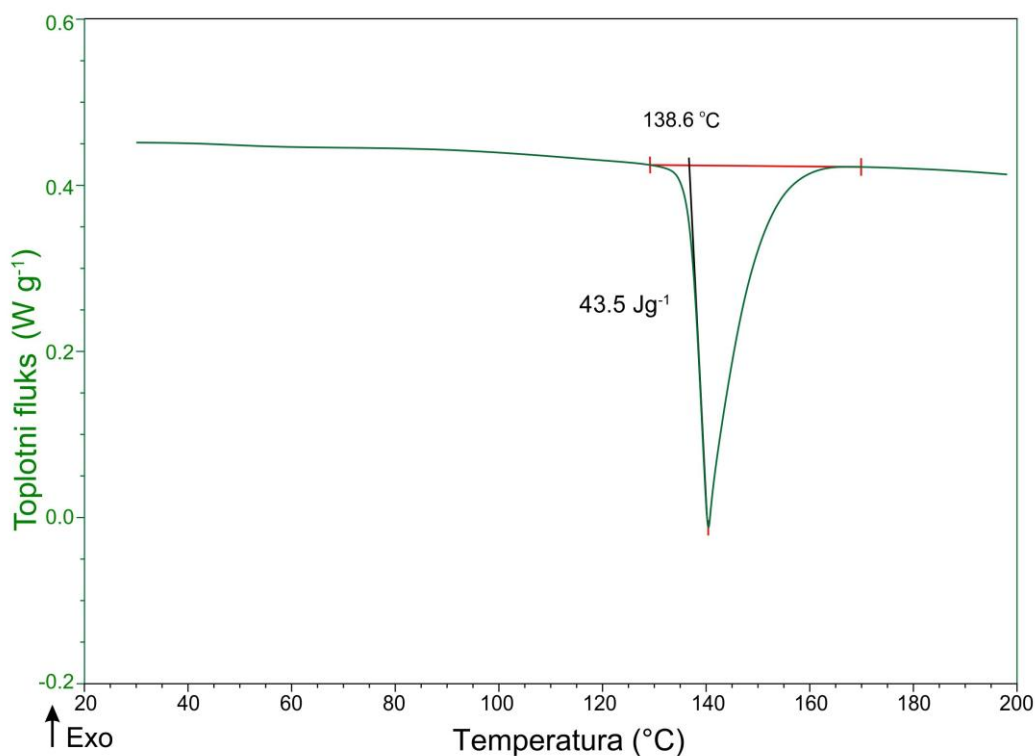
### 6.2.3 Određivanje temperature topljenja i latentne toplote topljenja

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je primenjena za određivanje eutektičke temperature koja ujedno predstavlja i temperaturu topljenja i latentne toplote topljenja ispitivane Bi–Sn eutektičke legure. Za određivanje eutektičke temperature korišćena je temperatura početka (onseta) DSC pika, dobijenog prilikom zagrevanja ispitivane legure. DSC eksperimenti su vršeni kontrolisanim zagrevanjem legure. Primenjena brzina zagrevanja iznosila je  $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ . Na slici 6.12. prikazana je DSC kriva iz trećeg ciklusa zagrevanja ispitivane legure.

Na prikazanoj DSC krivoj zagrevanja uočljiv je jedan izraženi endotermni pik.

Prosečna temperatura ekstrapolisanog onseta (početka) pika ( $138,6\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) je u vrlo dobrom slaganju sa proračunatom eutektičkom temperaturom Bi–61,13 at.%Sn legure ( $138,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Eksperimentalno određena latentna toplota topljenja Bi–61,13 at.%Sn legure iznosi  $43,5\pm 0,2\text{ Jg}^{-1}$  i značajno je manja od odgovarajuće proračunate vrednosti ( $53,5\text{ Jg}^{-1}$ ) i takođe manja od latentnih toplota topljenja čistog bizmuta ( $52,1\text{ Jg}^{-1}$ ) i čistog kalaja ( $59,6\text{ Jg}^{-1}$ ). Međutim, dobijena vrednost je u dobrom slaganju sa rezultatima Ge-a i saradnika [28], koji su dobili vrednost od  $44,8\text{ Jg}^{-1}$ .



Slika 6.12. DSC kriva zagrevanja za Bi-61,13 at.% Sn eutektičku leguru

U tabeli 6.8. prikazano je poređenje rezultata DSC analize sa rezultatima termodinamičkog proračuna za eutektičku Bi-61,13 at.%Sn leguru.

Tabela 6.8. Poređenje rezultata DSC analize sa rezultatima termodinamičkog proračuna za eutektičku Bi-61,13 at.%Sn leguru

Sastav legure (at.%)	Termodinamički proračun		Eksperimentalni rezultati	
	Temperatura topljenja (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )	Temperatura topljenja (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )
Bi-61,13Sn	138,4	53,5	138,6±0,1	43,5±0,1

## 6.2.4 Određivanje termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti

Na osnovu izmerene vrednosti termičke difuzivnosti legure na 25 °C koja iznosi 16,940 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, kao i proračunatih vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta (0,172 Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) i određene gustine (8,356 gcm<sup>-3</sup>) određena vrednost toplotne provodljivosti Bi-Sn legure iznosi 24,347 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

Sumarni rezultati određivanja toplotne provodljivosti ispitivane legure dati su u tabeli 6.9.

Tabela 6.9. Vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta, gustine, termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti za ispitivanu eutektičku leguru iz Bi-Sn sistema na 25 °C

Legura (at. %)	Specifični toplotni kapacitet, Cp (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Specifični toplotni kapacitet, Cp (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Gustina (gcm <sup>-3</sup> )	Termička difuzivnost, α (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Toplotna provodljivost, λ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Bi na 25 °C		0,122	9,808		8,2 [46]
Bi-61,13Sn na 25 °C	26,390	0,172	8,356	16,940±0,508	24,347±1,948
Sn na 25 °C		0,205	7,168		62,8 [46]

Određena vrednost toplotne provodljivosti Bi-Sn eutektičke legure je viša od toplotnih provodljivosti eutektičkih legura iz Bi-In sistema ali značajno niža u odnosu na toplotnu provodljivost čistog kalaja.

## 6.3 Bi-In-Sn trojni sistem

### 6.3.1 Termodinamička analiza

U ovom delu doktorske disertacije izvršena je termodinamička analiza Bi-In-Sn eutektičkih legura na bazi termodinamičkih parametara iz rada Witusiewicz-a i saradnika [82].

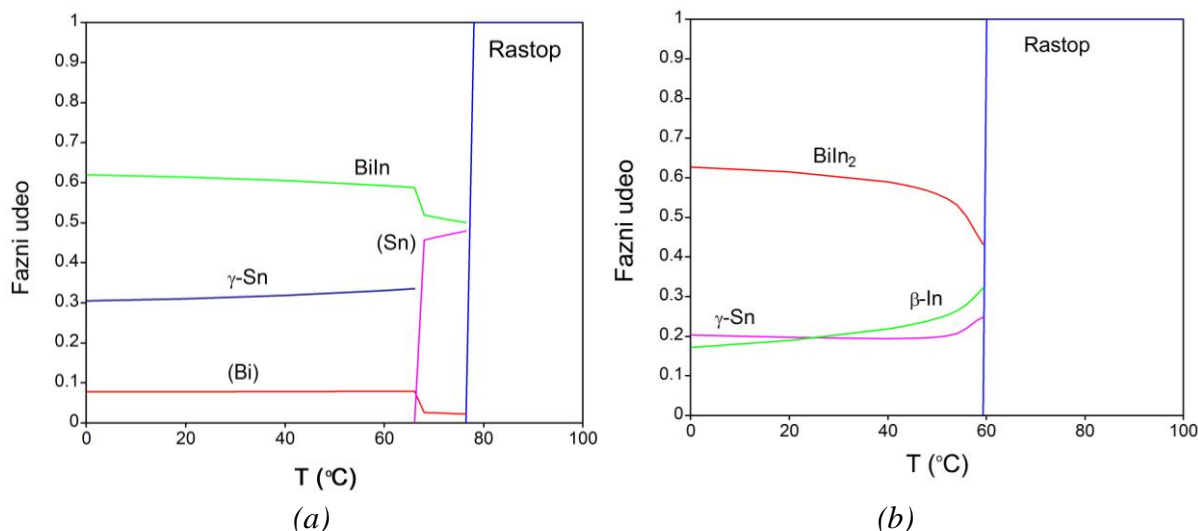
Sumarni rezultati termodinamičke analize za eutektičke legure iz Bi-In-Sn trojnog sistema su dati u tabeli 6.10.

Tabela 6.10. Sumarni rezultati termodinamičke analize za legure eutektičkog sastava iz trojnog Bi-In-Sn sistema

Oznaka legure	Eutektička temperatura (°C)	Reakcija	Sastav (at.%)			Sastav (mas.%)			Proračunata entalpija topljenja (Jmol <sup>-1</sup> )
			Bi	In	Sn	Bi	In	Sn	
BiInSn-E <sub>1</sub>	76,4	Rastop $\leftrightarrow$ (Sn)+(Bi)+BiIn	39,3	36,0	24,7	53,8	27,0	19,2	5264
BiInSn-E <sub>2</sub>	59,2	Rastop $\leftrightarrow$ $\beta$ +BiIn <sub>2</sub> + $\gamma$	20,7	60,2	19,1	32,0	51,2	16,8	3604

#### 6.3.1.1 Proračun udela eutektičkih faza

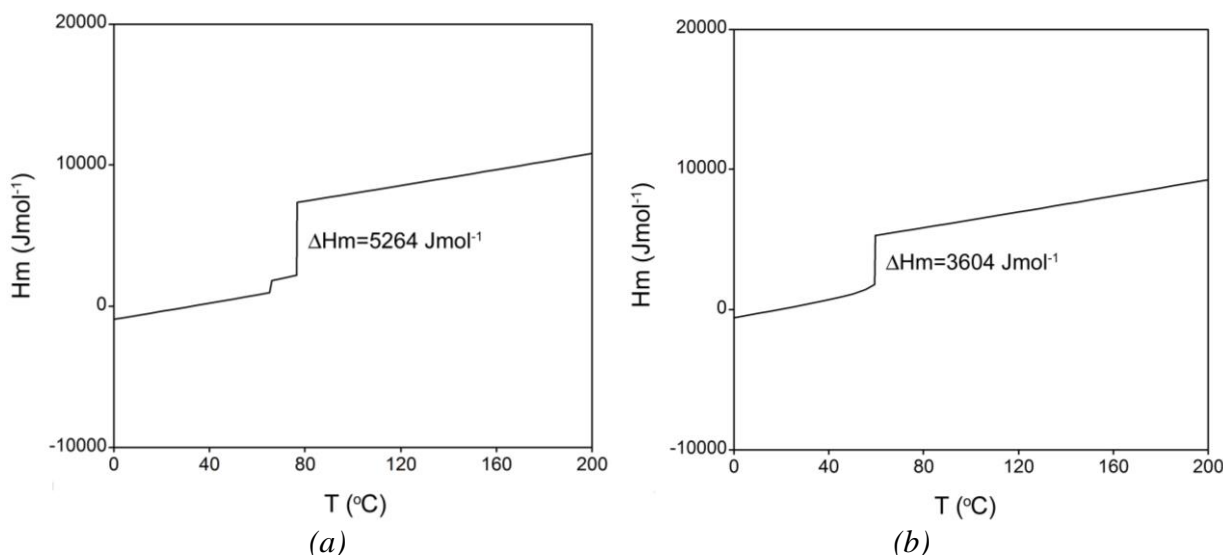
Slika 6.13 pokazuju proračunate temperaturne zavisnosti udela ravnotežnih faza za ispitivane eutektičke legure 53,8 mas.% Bi–27,0 mas.% In–19,2 mas.% Sn (legura BiInSn-E<sub>1</sub>) i 32,0 mas.% Bi–51,2 mas.% In–16,8 mas.% Sn (legura BiInSn-E<sub>2</sub>). Vidljivo je da tokom hlađenja na proračunatim eutektičkim temperatura (76,4 °C za leguru BiInSn-E<sub>1</sub> i 59,2 °C za leguru BiInSn-E<sub>2</sub>) dolazi do izotermalne fazne transformacije pri kojoj očvršćavanjem rastopa nastaje eutektička mešavina tri čvrste faze prema sledećim trojnim eutektičkim reakcijama: Rastop $\leftrightarrow$ (Sn)+(Bi)+BiIn i Rastop $\leftrightarrow$  $\beta$ +BiIn<sub>2</sub>+ $\gamma$ . Prema rezultatima termodinamičkog proračuna, u slučaju legure BiInSn-E<sub>1</sub>, BiIn jedinjenje ima najveći fazni udeo a faza (Bi) najmanji fazni udeo (manji od 0,1). U slučaju legure BiInSn-E<sub>2</sub>, intermetalno jedinjenje BiIn<sub>2</sub> ima najveći fazni udeo, a  $\beta$  i  $\gamma$  faza imaju približno jednake fazne udele.



Slika 6.13. Proračunati dijagram zavisnosti udela ravnotežnih faza od temperature na osnovu optimizovanih termodinamičkih parametara iz rada Witusiewicz-a i saradnika [82]: (a) 53.8 % Bi–27.0 % In–19.2 % Sn (BiInSn-E1); (b) 32.0 % Bi–51.2 % In–16.8 % Sn (BiInSn-E1)

### 6.3.1.2 Proračun entalpije topljenja

Na slici 6.14. prikazane su proračunate zavisnosti entalpije od temperature za ispitivane eutektičke legure iz Bi-In-Sn trojnog sistema.

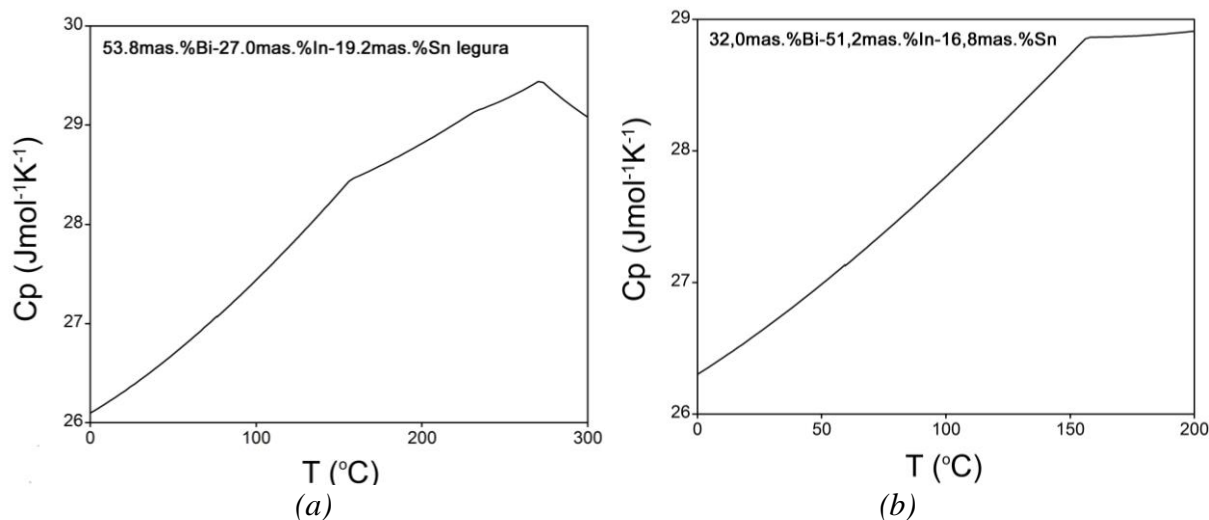


Slika 6.14. Proračunate zavisnosti entalpija od temperature za eutektičke legure: (a) 53.8 % Bi–27.0 % In–19.2 % Sn (BiInSn-E1); (b) 32.0 % Bi–51.2 % In–16.8 % Sn (BiInSn-E2)

Termodinamički proračun ukazuje da je latentna toplota topljenja 53.8 % Bi–27.0 % In–19.2 % Sn (BiInSn-E1) legure ( $5246 \text{ Jmol}^{-1}$ ) znatno veća od latentne toplote topljenja 32.0 % Bi–51.2 % In–16.8 % Sn (BiInSn-E2) ( $3604 \text{ Jmol}^{-1}$ ). Proračunate vrednosti latentnih toplota topljenja Bi-In-Sn eutektičkih legura upoređene su sa rezultatima DSC analize u narednom delu rada.

### 6.3.1.3 Proračun specifičnih toplotnih kapaciteta

Na slici 6.15 prikazana je proračunata zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta ( $C_p$ ) u zavisnosti od temperature za ispitivane legure BiInSn-E<sub>1</sub> (53,8 % Bi–27,0 % In–19,2 % Sn) i BiInSn-E<sub>2</sub> (32,0 % Bi–51,2 % In–16,8 % Sn).



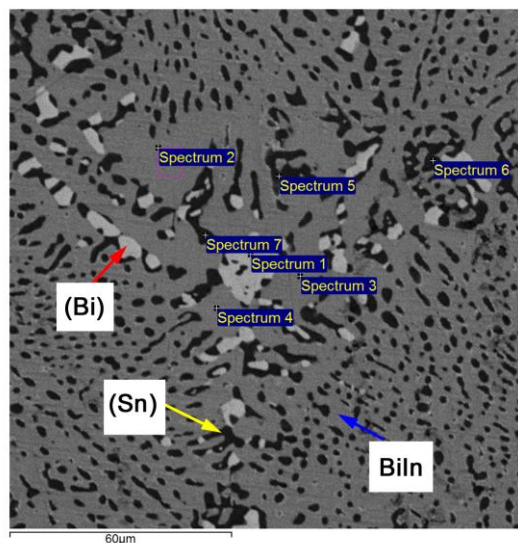
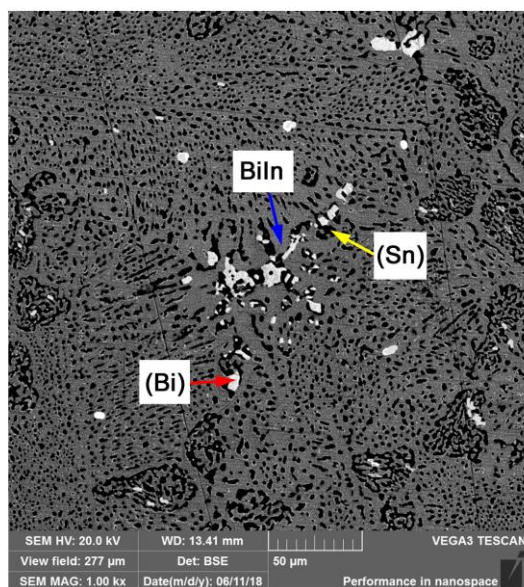
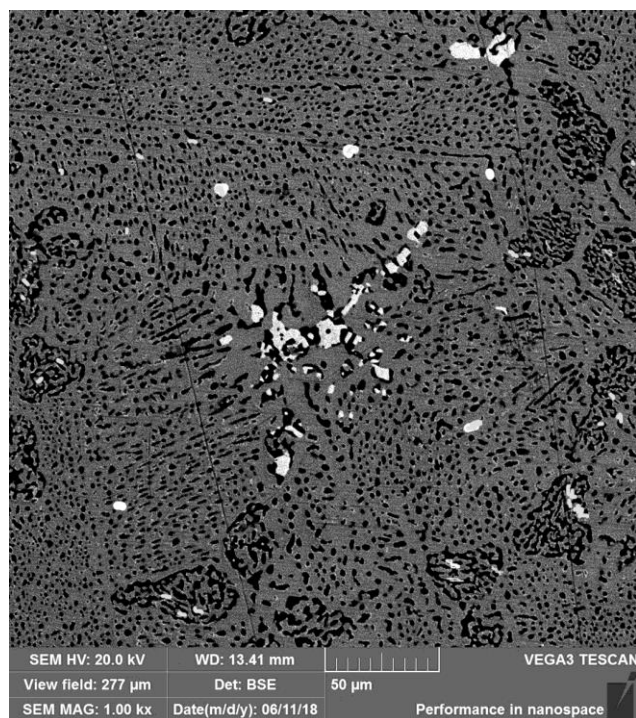
Slika 6.15. Proračunate zavisnosti specifičnih toplotnih kapaciteta ( $C_p$ ) od temperature ( $T$ ) za ispitivane eutektičke legure: (a) BiInSn-E<sub>1</sub> (53.8 mas.% Bi–27.0 mas.% In–19.2 mas.% Sn); (b) BiInSn-E<sub>2</sub> (32.0 mas.% Bi–51.2 mas.% In–16.8 mas.% Sn)

Prevoji na temperaturama eutektičkih reakcija su kod obe ispitivane legure jako slabo izraženi što ukazuje da proces topljenja ne dovodi do značajne promene specifičnih toplotnih kapaciteta legura.

### 6.3.2 Mikrostrukturalna analiza

Mikrostrukture eutektičkih legura BiInSn-E<sub>1</sub> (53,8 % Bi–27,0 % In–19,2 % Sn) i BiInSn-E<sub>2</sub> (32,0 % Bi–51,2 % In–16,8 % Sn) analizirane su pomoću SEM-EDS metode.

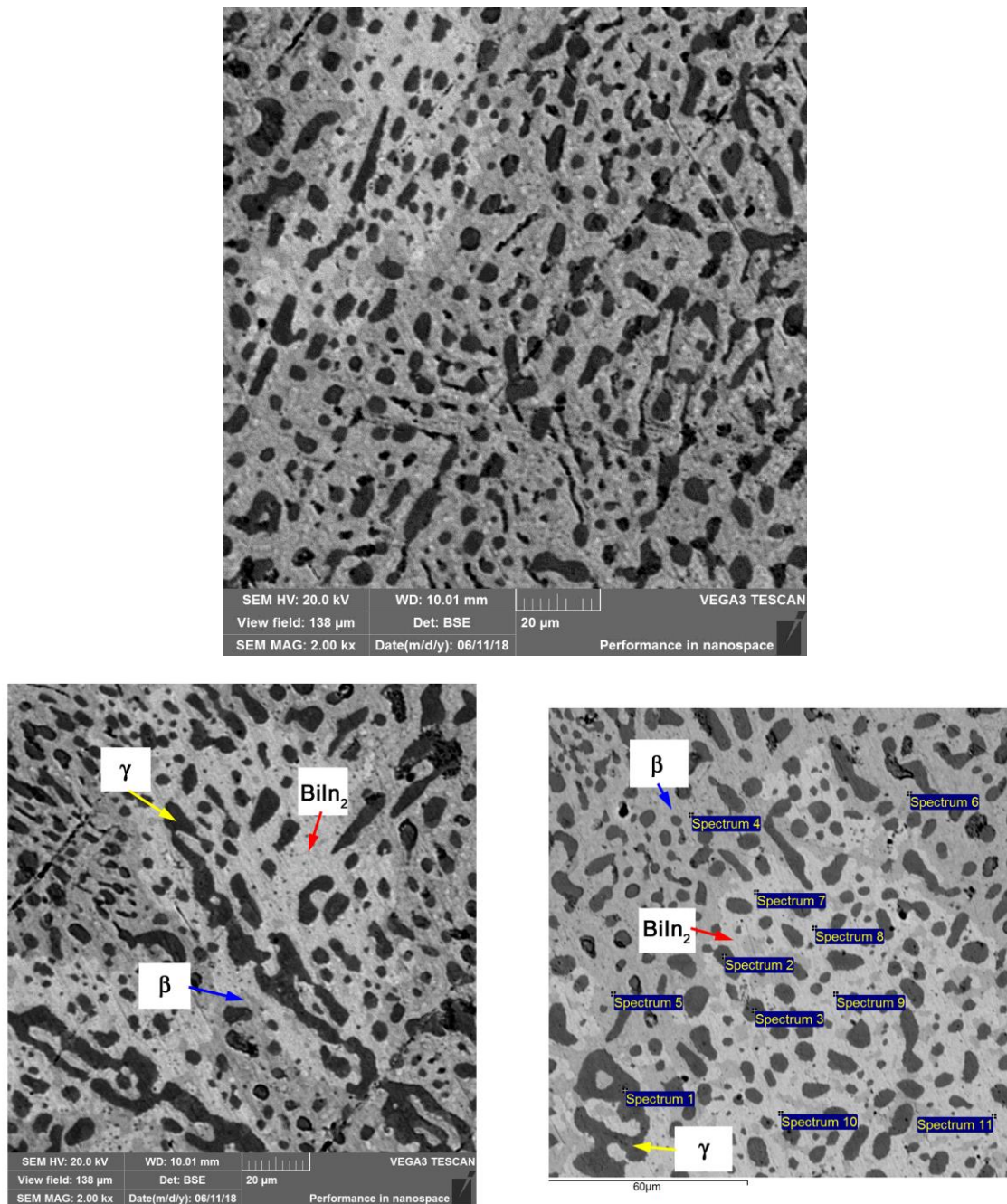
Karakteristične SEM mikrofotografije površina ispitivanih uzoraka pod različitim uvećanjima prikazane su na slikama 6.16 i 6.17.



Slika 6.16. SEM mikrofotografije legure  $\text{BiInSn-E}_1$

SEM-EDS analizom u mikrostrukturi  $\text{BiInSn-E}_1$  legure identifikovane su tri faze. Svetla faza predstavlja čvrsti rastvor bogat na bizmutu tj. (Bi) fazu. Siva faza predstavlja intermetalno jedinjenje  $\text{BiIn}$  i ima najveći fazni udeo, što je u slaganju sa rezultatima termodinamičkog proračuna udela faza prikazanog na slici 6.13a. Treća identifikovana faza je tamna faza bogata na kalaju koja predstavlja čvrsti rastvor na bazi kalaja tj. (Sn) fazu.

SEM mikrofotografije BiInSn-E<sub>2</sub> legure prikazane su na slici 6.17.



Slika 6.17. SEM mikrofotografije legure BiInSn-E<sub>2</sub>

Na osnovu rezultata SEM-EDS analize utvrđeno je postojanje tri faze u mikrostrukturi legure BiInSn-E<sub>2</sub>. BiIn<sub>2</sub> intermetalno jedinjenje predstavlja svetlu fazu. Siva faza je β faza, bogata na indijumu. Tamna faza je γ faza, sa visokim sadržajem kalaja.



U tabeli 6.11. prikazano je poređenje rezultata EDS analize sa rezultatima termodinamičkog proračuna.

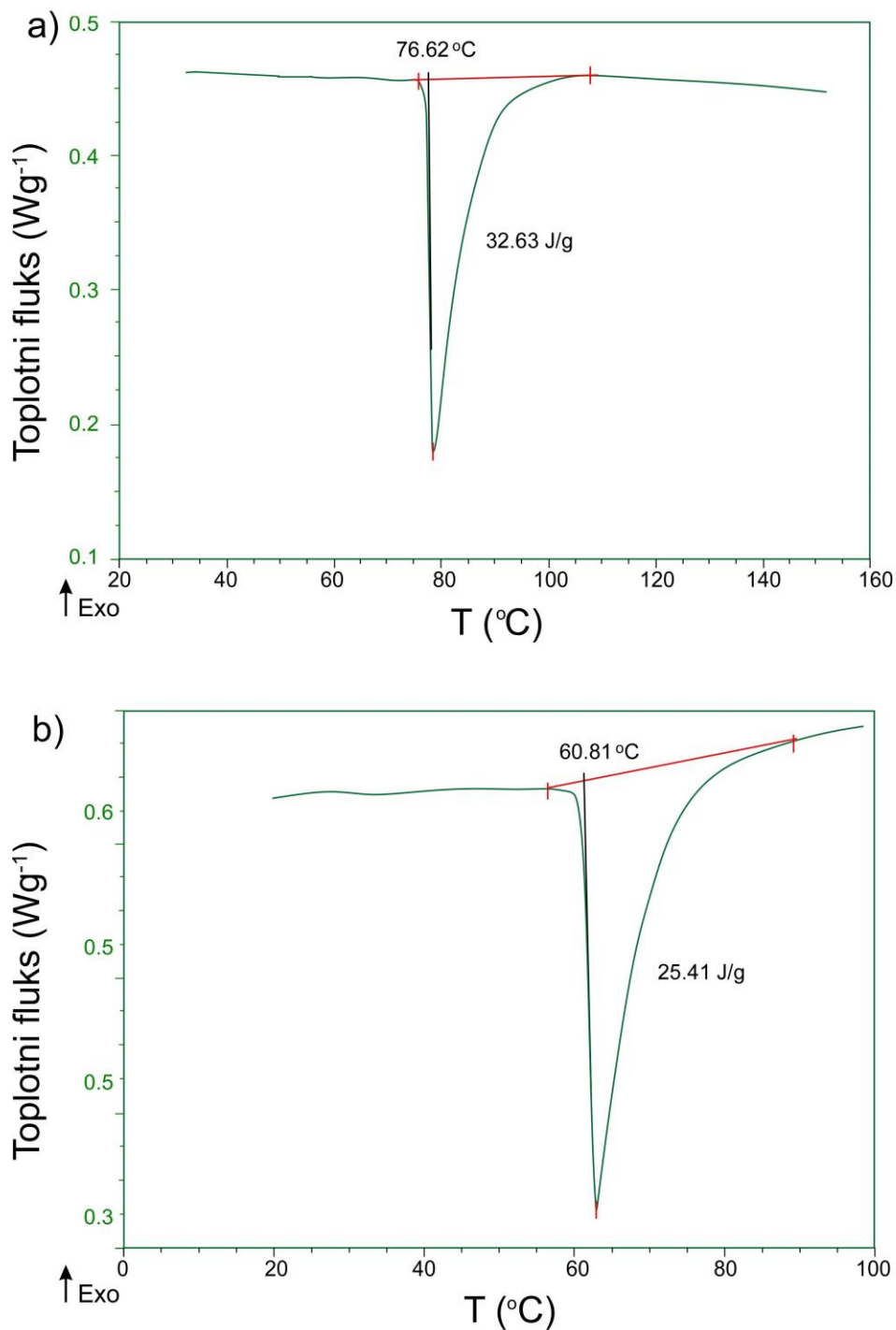
Može se videti da je najbolje slaganje između eksperimentalno određenih sastava eutektičkih faza i rezultata termodinamičkog proračuna prisutno kod (Bi), BiIn i BiIn<sub>2</sub> faza na bazi bizmuta. EDS analiza sastava faza na bazi kalaja ((Sn) i  $\gamma$ ) pokazala je značano viši sadržaj kalaja od odgovarajućih proračunatih vrednosti.

*Tabela 6.11. Poređenje proračunatih sastava konstitutivnih faza eutektičke mikrostrukture sa rezultatima EDS analize za ispitivane legure iz Bi-In-Sn sistema*

Ukupni sastav legure (mas.%)	Faza		Sastav faze (at.%)					
	Proračun	Eksp.	Bi		In		Sn	
			Proračun	Eksp.	Proračun	Eksp.	Proračun	Eksp.
53,8 % Bi– 27,0 % In– 19,2 % Sn (BiInSn-E <sub>1</sub> )	BiIn	BiIn (siva faza)	49,4	51,6	50,0	48,4	0,6	0,0
	(Sn)	(Sn) (tamna faza)	26,1	7,1	22,9	0,0	51,0	92,9
	(Bi)	(Bi) (svetla faza)	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
32,0 % Bi– 51,2 % In– 16,8 % Sn (BiInSn-E <sub>2</sub> )	BiIn <sub>2</sub>	BiIn <sub>2</sub> (svetla faza)	32,0	36,8	66,7	63,2	1,3	0,0
	$\beta$ -In	$\beta$ -In (siva faza)	8,8	26,8	66,8	61,3	24,5	11,9
	$\gamma$ -Sn	$\gamma$ -Sn (tamna faza)	16,2	8,2	40,4	31,3	43,4	60,5

### 6.3.3 Određivanje temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja

Na slici 6.18. prikazani su primeri DSC kriva zagrevanja za BiInSn-E<sub>1</sub> i BiInSn-E<sub>2</sub> legure.



Slika 6.18. DSC krive zagrevanja: (a) 53,8 % Bi–27,0 % In–19,2 % Sn (BiInSn-E<sub>1</sub>) eutektička legura; (b) 32,0 % Bi–51,2 % In–16,8 % Sn (BiInSn-E<sub>2</sub>) eutektička legura.

U tabeli 6.12. prikazano je poređenje rezultata DSC analize i termodinamičkog proračuna.

Tabela 6.12. Poređenje eksperimentalno određenih eutektičkih temperatura i latentnih toplote topljenja određenih DSC metodom i termodinamičkim proračunom

Legura (mas.%)	DSC rezultati		Proračun	
	Eutektička temperatura (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )	Eutektička temperatura (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )
53,8%Bi–27,0%In–19,2%Sn (BiInSn-E <sub>1</sub> )	76,6±0,2	32,6±0,1	76,4	34,5
32,0%Bi–51,2%In–16,8%Sn (BiInSn-E <sub>2</sub> )	60,8±0,1	25,4±0,1	59,2	26,7

Vidljivo je dobro slaganje između eksperimentalno određenih temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja. Nešto veća razlika između eksperimentalno određene temperature topljenja (60,8±0,1 °C) i proračunate vrednosti (59,2 °C) prisutna je kod BiInSn-E<sub>2</sub> legure.

### 6.3.4 Određivanje termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti

Na osnovu proračunatih vrednosti specifičnih toplotnih kapaciteta i gustina legura, kao i eksperimentalno određenih vrednosti termičke difuzivnosti izvršen je proračun toplotne provodljivosti ispitivanih BiInSn-E<sub>1</sub> i BiInSn-E<sub>2</sub> trojnih Bi-In-Sn eutektičkih legura.

Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 6.13. Toplotna provodljivost legure BiInSn-E<sub>1</sub> iznosi 11,081 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, dok toplotna provodljivost za leguru BiInSn-E<sub>2</sub> iznosi 17,093 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

Dobijena vrednost toplotne provodljivosti za BiInSn-E<sub>2</sub> leguru je u dobrom slaganju sa publikovanom vrednošću toplotne provodljivosti komercijalne eutektičke Bi-In-Sn legure tzv. Field-ovog metala (18 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) [143].

Tabela 6.13. Vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta, gustine, termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti za ispitivane eutektičke legure iz Bi-In-Sn sistema na 25 °C

T (°C)	Legura, mas.%	Specifični toplotni kapacitet (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Gustina (gcm <sup>-3</sup> )	Termička difuzivnost (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Toplotna provodljivost (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
76,4	53.8Bi–27.0In–19.2Sn BiInSn- E1	0,1725	8,430	7,620±0,229	11,081±0,886
59,2	32.0Bi–51.2In–16.8Sn BiInSn- E1	0,197	7,924	10,950±0,329	17,093±1,367

## 6.4 Bi-Sn-Zn trojni sistem

### 6.4.1 Termodinamička analiza

Termodinamička analiza trojne Bi-Sn-Zn eutektičke legure izvršena je na bazi optimizovanih termodinamičkih parametara iz rada Vizdala i saradnika [75] uvrštenih u COST 531 termodinamičku bazu podataka. Rezultati proračuna obuhvataju eutektičku temperaturu i sastav eutektičke legure, dijagram udela faza, entalpije i specifičnog toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature za Bi-Sn-Zn leguru eutektičkog sastava.

Proračunata temperatura eutektičke reakcije i eutektički sastav kao i vrednost proračunate entalpije topljenja prikazane su u tabeli 6.14.

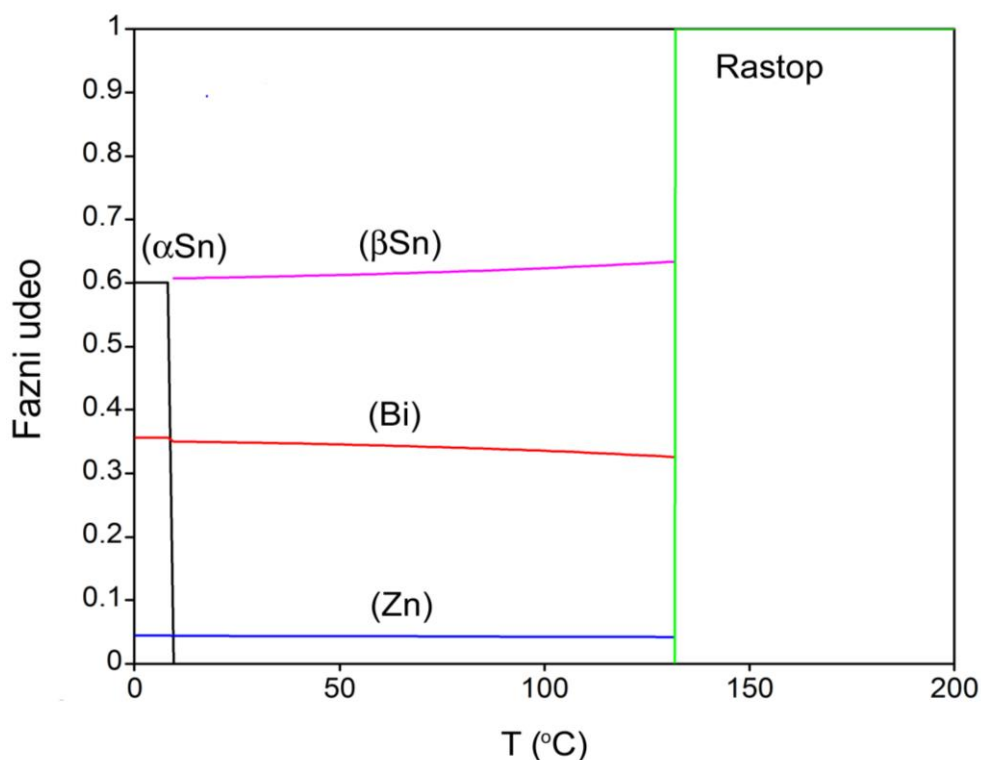
*Tabela 6.14. Proračunate vrednosti eutektičke temperature, eutektičkog sastava i entalpije topljenja za eutektičku leguru iz Bi-Sn-Zn sistema na osnovu termodinamičkih parametara iz [75]*

T (°C)	Trojna eutektička reakcija	Sastav u molskim udelima			Sastav u masenim procentima			Proračunata entalpija topljenja (Jmol <sup>-1</sup> )
		x(Bi)	x(Sn)	x(Zn)	mas.%Bi	mas.%Sn	mas.%Zn	
131,7	Rastop →(Sn)+(Bi)+(Zn)	0,355	0,601	0,044	50,0	48,1	1,9	8059

### 6.4.1.1 Proračun udela eutektičkih faza

Na slici 6.19. prikazan je proračunati dijagram udela stabilnih faza u funkciji od temperature za ispitivanu Bi-Sn-Zn eutektičku leguru.

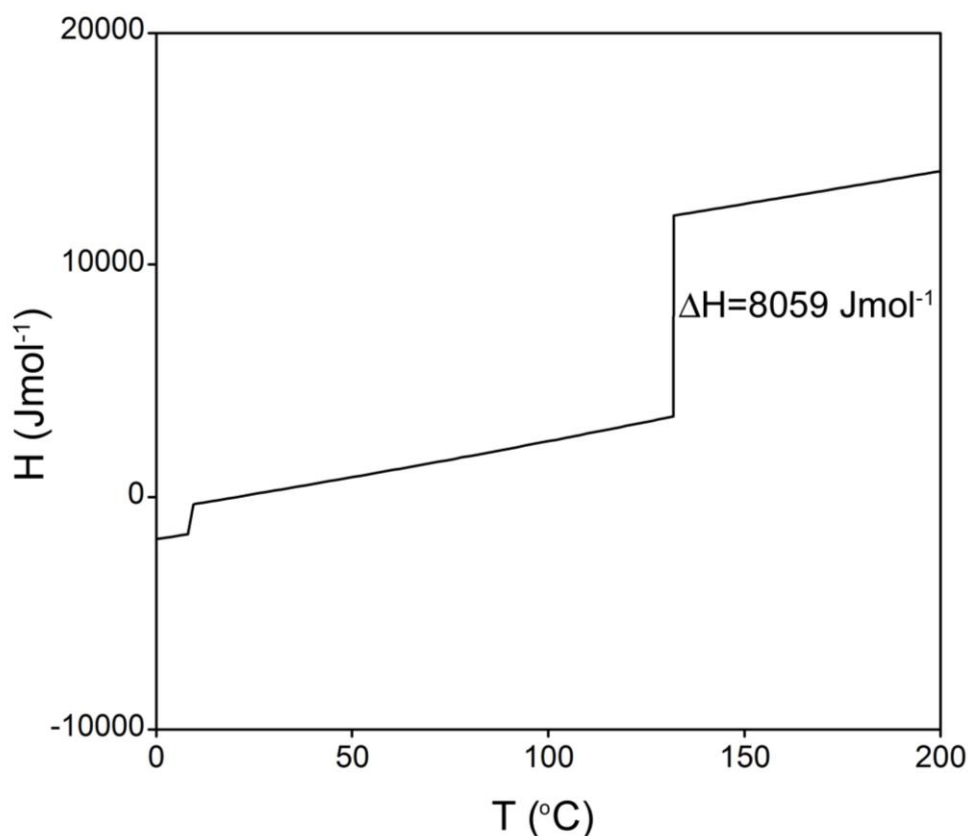
Hlađenjem legure na eutektičkoj temperaturi od 131,7 °C dolazi do dešavanja trojne eutektičke reakcije  $\text{Rastop} \rightarrow (\text{Sn}) + (\text{Bi}) + (\text{Zn})$ . Pri ovoj faznoj transformaciji dolazi do izotermalnog očvršćavanja rastopa prilikom kojeg se formira eutektička mešavina čvrstih rastvora na bazi kalaja, bizmuta i cinka tj. (Sn), (Bi) i (Zn) faza. U eutektičkoj strukturi najveći fazni udeo ima (Sn) faza, zatim (Bi) faza dok je udeo (Zn) faze veoma mali.



Slika 6.19. Proračunati dijagram stabilnih faza u zavisnosti od temperature za ispitivanu Bi-Sn-Zn eutektičku leguru

### 6.4.1.2 Proračun entalpije topljenja

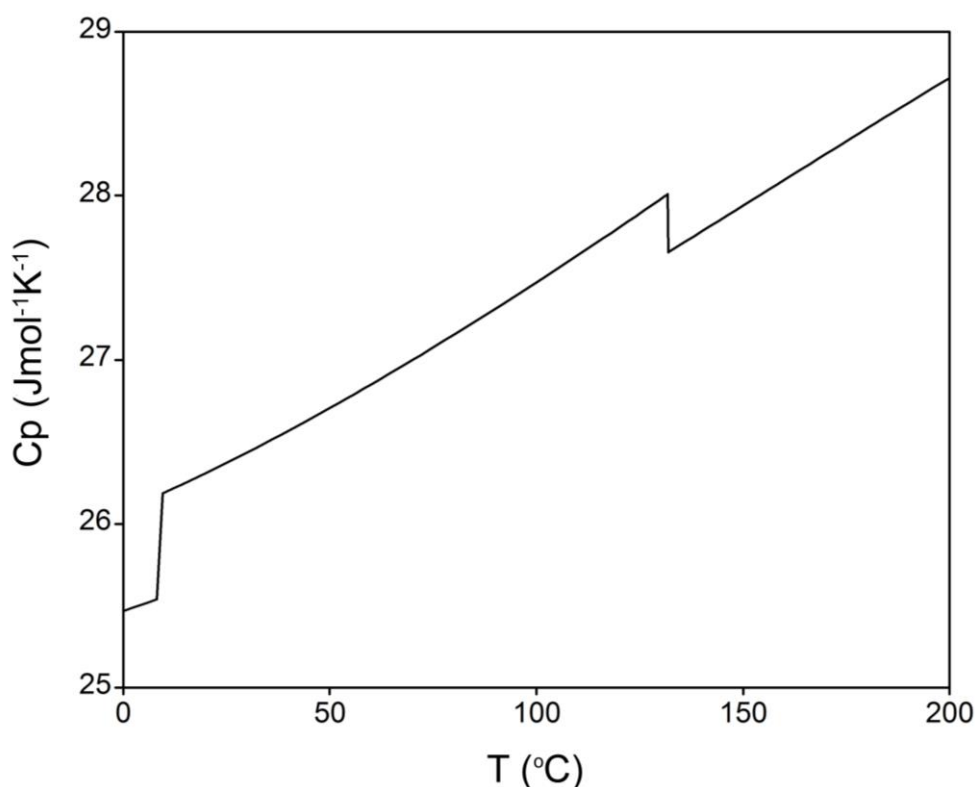
Na slici 6.20. prikazana je promena entalpije Bi-Sn-Zn eutektičke legure u zavisnosti od temperature. Na krivoj entalpije vidljiva su dva prevoja. Prvi na niskoj temperaturi je manji i uslovljen je alotropskom modifikacijom kalaja tj. faznim prelazom iz ( $\alpha$ Sn) u ( $\beta$ Sn) fazu. Drugi izraženiji prevoj se javlja sa daljim porastom temperature na eutektičkoj temperaturi usled dešavanja trojne eutektičke reakcije  $(\text{Sn})+(\text{Bi})+(\text{Zn}) \rightarrow \text{Rastop}$  koja dovodi do topljenja legure. Proračunata promena entalpije usled dešavanja eutektičke reakcije tj. topljenja legure predstavlja entalpiju topljenja legure i iznosi  $8059 \text{ Jmol}^{-1}$  ( $54.3 \text{ Jg}^{-1}$ ).



Slika 6.20. Proračunata zavisnost entalpije od temperature za eutektičku Bi-Sn-Zn leguru

### 6.4.1.3 Proračun specifičnog toplotnog kapaciteta

Proračunata zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta od temperature za eutektičku Bi-Sn-Zn leguru prikazana je na slici 6.21. Može se videti da sa porastom temperature dolazi do porasta specifičnog toplotnog kapaciteta. Kao i u slučaju entalpije, i na krivoj specifičnog toplotnog kapaciteta se javljaju dva karakteristična prevoja usled dešavanja faznih transformacija  $(\alpha\text{Sn}) \rightarrow (\beta\text{Sn})$  i  $(\text{Sn})+(\text{Bi})+(\text{Zn}) \rightarrow \text{Rastop}$  tokom zagrevanja legure. Proračunata vrednost specifičnog toplotnog kapaciteta legure na 25 °C iskorišćena je za određivanje toplotne provodljivosti ispitivane eutektičke legure.

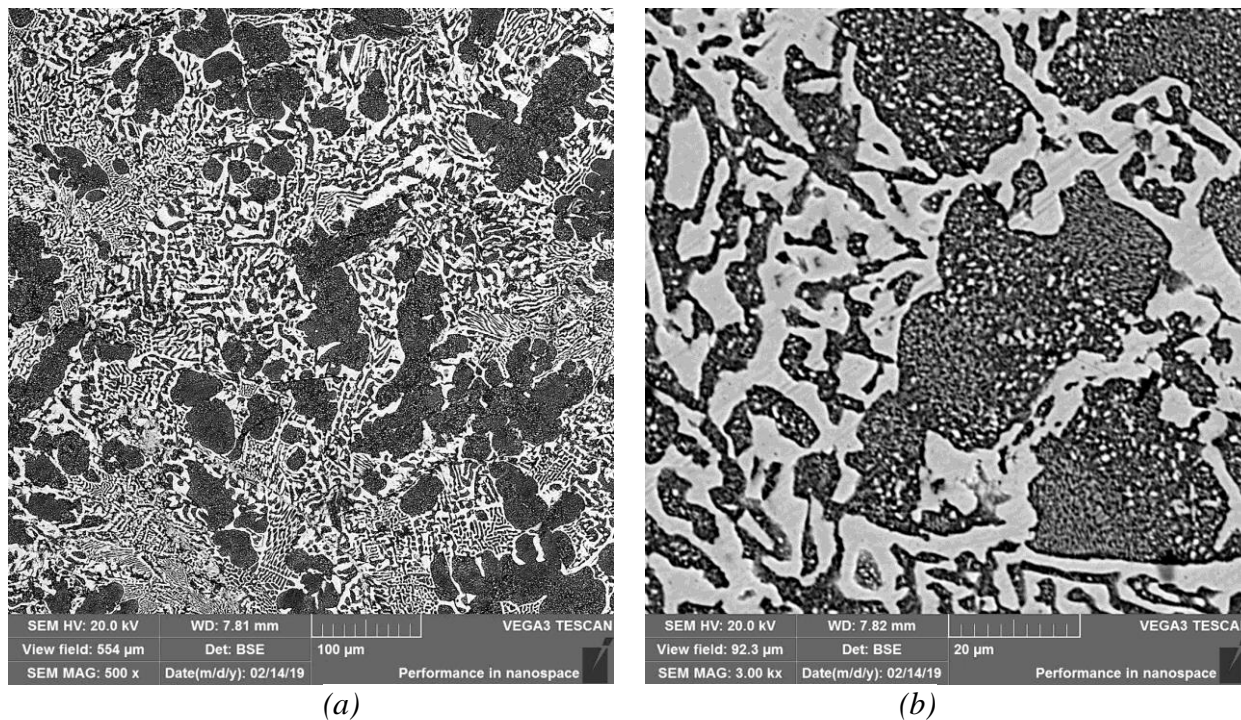


Slika 6.21. Proračunata zavisnost specifičnog toplotnog kapaciteta od temperature za eutektičku Bi-Sn-Zn leguru

## 6.4.2 Mikrostrukturna analiza

Mikrostruktura i sastav Bi-Sn-Zn eutektičke legure ispitivani su primenom SEM-EDS metode.

Na slici 6.22. prikazana je mikrostruktura Bi-Sn-Zn eutektičke legure pod različitim uvećanjima.



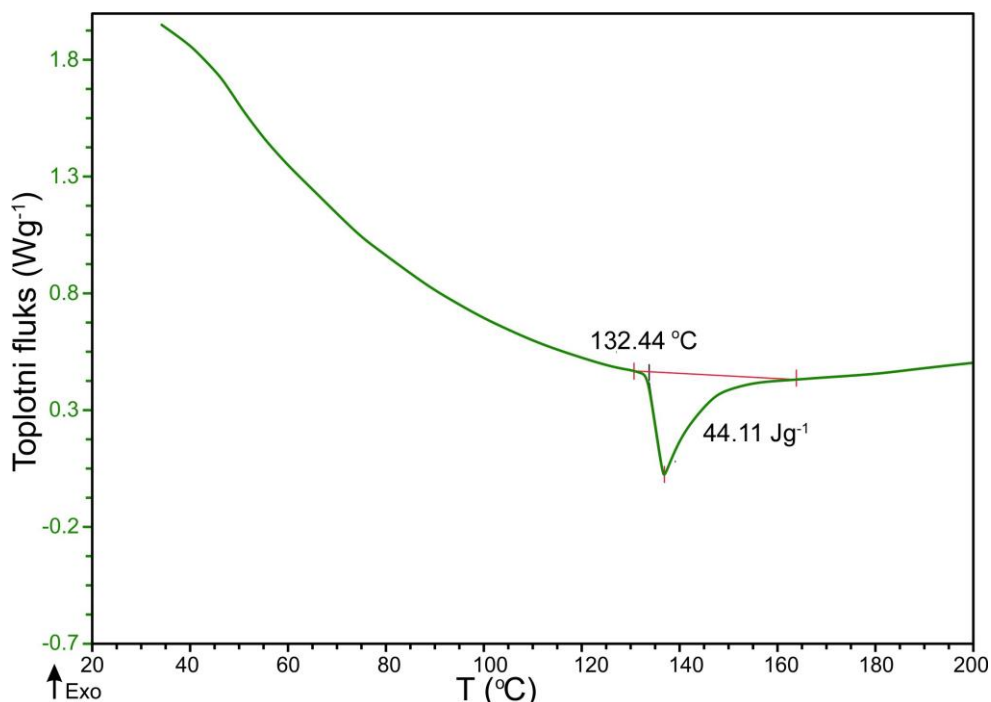
Slika 6.22. SEM mikrofotografije Bi-Sn-Zn eutektičke legure: (a) uvećanje 500x; (b) uvećanje 3000x

U mikrostrukтури Bi-Sn-Zn eutektičke legure vidljive su svetle eutektičke lamele (Bi) faze. Tamna polja predstavljaju veoma finu mešavinu (Sn) i (Zn) faza.



### 6.4.3 Određivanje temperature topljenja i latentne toplote topljenja

Eksperimentalno određivanje temperature topljenja i latentne toplote topljenja ispitivane Bi-Sn-Zn eutektičke legure izvršeno je primenom DSC analize. Na slici 6.23. je prikazan primer DSC krive zagrevanja uzorka Bi-Sn-Zn eutektičke legure.



Slika 6.23. DSC kriva zagrevanja ispitivane trojne Bi-Sn-Zn eutektičke legure

Na DSC krivoj zagrevanja uočljiv je jedan izraženi endotermni pik. Određena temperatura ekstrapolisiranog početka pika odgovara temperaturi trojne eutektičke reakcije tj. temperaturi topljenja ispitivane legure.

Tabela 6.15. Poređenje proračunatih vrednosti temperature i latentne toplote topljenja sa odgovarajućim eksperimentalno određenim vrednostima

Proračun		DSC rezultati	
Temperatura topljenja (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )	Temperatura topljenja (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )
131,7	54,3	132,4±0,1	44,1±0,2

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 6.15. može se zaključiti da je eksperimentalno određena temperatura topljenja 132,4±0,1 °C nešto viša od proračunate vrednosti (131,7 °C). Eksperimentalno određena latentna toplota topljenja 44,1±0,2 Jg<sup>-1</sup> je značajno manja od proračunate vrednosti 54,3 Jg<sup>-1</sup>.

#### 6.4.4 Određivanje termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti

Rezultati određivanja toplotne provodljivosti Bi-Sn-Zn eutektičke legure su sumirani u tabeli 6.16.

Tabela 6.16. Vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta, gustine, termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti za ispitivanu eutektičku leguru iz Bi-Sn-Zn sistema na 25 °C

Legura (mas.%)	Specifični toplotni kapacitet, $C_p$ ( $Jg^{-1}K^{-1}$ )	Gustina, $\rho$ ( $gcm^{-3}$ )	Termička difuzivnost, $\alpha$ ( $mm^2s^{-1}$ )	Toplotna provodljivost, $\lambda$ ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )
50,0Bi–48,1Sn–1,9Zn	0,178	8,282	15,520±0,466	22,880±1,830

Određena toplotna provodljivost Bi-Sn-Zn eutektičke legure na 25 °C iznosi 22,88  $Wm^{-1}K^{-1}$ .

Određena vrednost je viša od toplotne provodljivosti čistog bizmuta ali znatno niža od toplotnih provodljivosti kalaja i cinka. Toplotna provodljivost Bi-Sn-Zn eutektičke legure je bliska određenoj toplotnoj provodljivosti Bi-Sn eutektičke legure iz ovog rada (24,347  $Wm^{-1}K^{-1}$ ) i znatno niža od toplotne provodljivosti Sn-Zn eutektičke legure (61  $Wm^{-1}K^{-1}$ ) iz rada [4].

## 6.5 Ga-In dvojni sistem

### 6.5.1 Termodinamička analiza

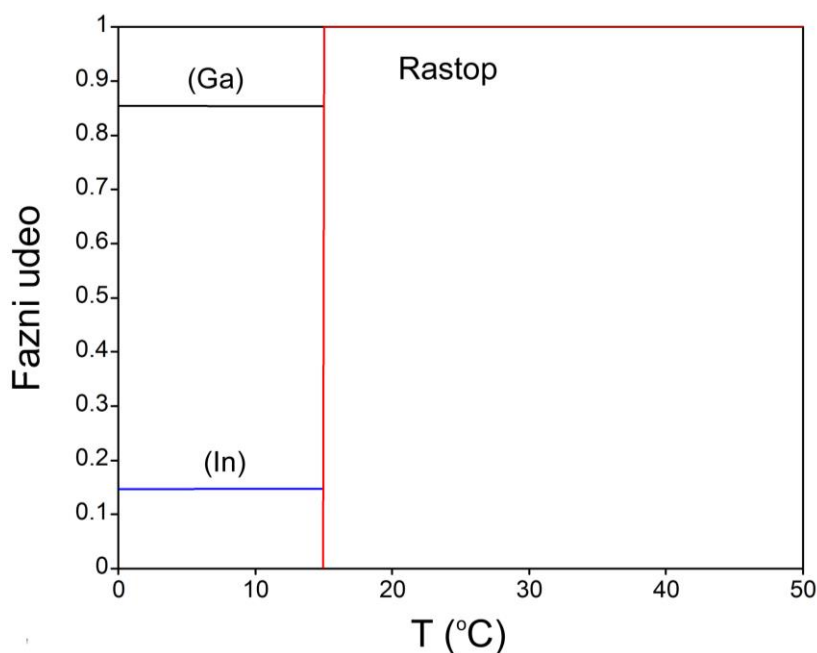
Termodinamička analiza Ga-In eutektičke legure izvršena je na bazi optimizovanih termodinamičkih parametara iz rada Andersona i Ansare [116]. Optimizovani fazni dijagram Ga-In sistema prikazan je na slici 2.6. U tabeli 6.17. prikazani su rezultati termodinamičkog proračuna koji uključuju temperaturu eutektičke reakcije, sastav eutektičke legure i teorijsku vrednost entalpije topljenja legure eutektičkog sastava.

Tabela 6.17. Proračunate vrednosti eutektičke temperature, eutektičkog sastava i latentne toplote topljenja Ga-In eutektičke legure na osnovu termodinamičkih parametara iz [116]

T (°C)	Eutektička reakcija	Sastav eutektičke legure u molskim udelima		Proračunata latentna toplota topljenja (Jmol <sup>-1</sup> )
		x(Ga)	x(In)	
15,3	Rastop → (Ga)+(In)	0,8580	0,1420	5518

#### 6.5.1.1 Proračun udela eutektičkih faza

Na slici 6.24. prikazan je proračunati dijagram udela ravnotežnih faza u zavisnosti od temperature za ispitivanu Ga-14,20 at.% In eutektičku leguru.

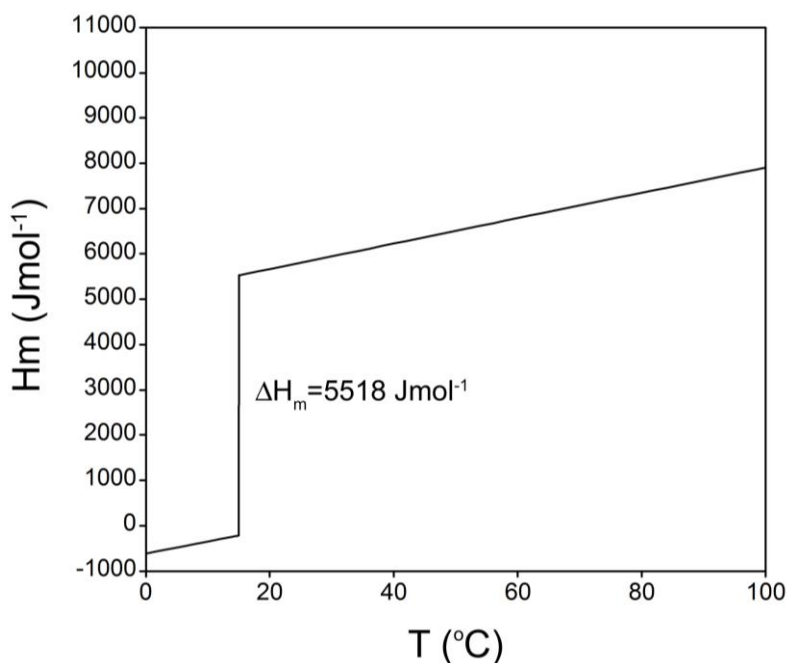


Slika 6.24. Proračunati dijagram udela ravnotežnih faza u zavisnosti od temperature za eutektičku Ga-14,20 at.% In leguru

Iznad eutektičke temperature (15,3 °C) Ga-14,20 at.% In legura je potpuno u tečnom stanju. Hlađenjem legure, sa dostizanjem eutektičke temperature, dolazi do eutektičke reakcije  $\text{Rastop} \rightarrow (\text{Ga})+(\text{In})$  uz formiranje eutektičke smeše (Ga) i (In) čvrstih rastvora. Prema rezultatima termodinamičkog proračuna prikazanim na slici 6.24, fazni udeo (Ga) faze je znatno veći (oko 85 %) od faznog udela (In) faze (oko 15 %).

### 6.5.1.2 Proračun entalpije topljenja

Na slici 6.25. prikazana je proračunata zavisnost molarne entalpije za Ga-14,20 at.% In eutektičku leguru od temperature.



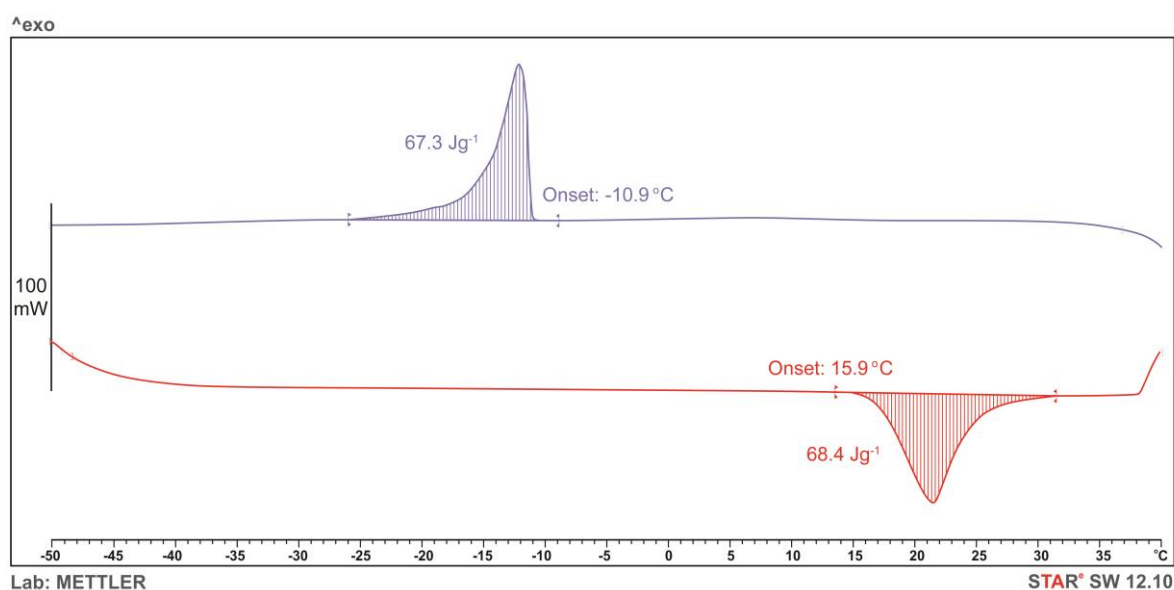
Slika 6.25. Proračunata zavisnost molarne entalpije ( $H_m$ ) u funkciji temperature ( $T$ ) za ispitivanu eutektičku Ga-14,20 at.% In leguru

Sa proračunatog dijagrama prikazanog na slici 6.25. može se videti da vrednost molarne entalpije Ga-14,20 at.% In legure postepeno raste sa porastom temperature dok na eutektičkoj temperaturi od 15,3 °C dolazi do naglog porasta molarne entalpije ispitivane legure. Nagli skok vrednosti molarne entalpije se javlja usled dešavanja eutektičke reakcije koja dovodi do topljenja legure. Razlika između vrednosti molarne entalpije legure u tečnom i čvrstom stanju na eutektičkoj temperaturi predstavlja teorijsku vrednost molarne entalpije topljenja legure tj. latentnu toplotu topljenja legure. Proračunata vrednost latentne toplote topljenja za Ga-14,20 at.% In eutektičku leguru iznosi  $5518 \text{ Jmol}^{-1}$  ( $72,4 \text{ Jg}^{-1}$ ).

## 6.5.2 Određivanje temperature topljenja i latentne toplote topljenja

Kako je navedeno u poglavlju 4, zbog veoma niskih temperatura topljenja (ispod sobne temperature) termijska analiza eutektičkih legura na bazi galijuma izvršena je na DSC uređaju Mettler Toledo 822e (slika 4.6). Ovaj uređaj ima mogućnost da vrši kontrolisano zagrevanje i hlađenje u temperaturnom opsegu od  $-150$  do  $500$  °C. Masa ispitivanih uzoraka je bila oko 80 mg. Analizirani opseg temperatura je bio od  $-50$  do  $100$  °C dok je brzina zagrevanja i hlađenja iznosila  $5$  °Cmin<sup>-1</sup>. Eksperimenti su izvedeni u zaštitnoj atmosferi argona visoke čistoće. Izvršena su ukupno 5 ciklusa zagrevanja i hlađenja. Temperature topljenja i očvršćavanja legure su određene na osnovu temperature ekstrapolisanog onseta DSC pika.

Na slici 6.26. prikazan je DSC termogram za treći ciklus zagrevanja i hlađenja ispitivane Ga-14,20 at.% In eutektičke legure.



Slika 6.26. DSC termogram za Ga-14,20 at.% In leguru

Jedan endotermni DSC pik je detektovan prilikom zagrevanja i jedan egzotermni DSC pik je detektovan prilikom hlađenja ispitivane legure. Endotermni toplotni efekat prilikom zagrevanja uzorka odgovara faznoj transformaciji topljenja legure tokom kojeg dolazi do apsorpcije određene količine toplote legure iz okoline. Temperatura topljenja odgovara temperaturi ekstrapolisanog početka pika. Prosečna vrednost temperature topljenja Ga-14,20 at.% In legure dobijena na osnovu ponovljenih ciklusa zagrevanja uzorka iznosi  $15.9 \pm 0.1$  °C i nešto je veća u odnosu na vrednost dobijenu termodinamičkim proračunom ( $15.3$  °C).

Površina DSC pika je proporcionalna veličini toplotnog efekta. Prosečna latentna toplota topljenja Ga-14,20 at.% In legure iznosi  $68,4 \pm 0,2$  Jg<sup>-1</sup> i nešto je manja od proračunate vrednosti ( $72,4$  Jg<sup>-1</sup>).

DSC pik identifikovan tokom hlađenja ispitivanog uzorka odgovara egzotermnom toplotnom efektu, u ovom slučaju očvršćavanju ispitivane Ga-14,20 at.% In legure. Prosečna vrednost temperature očvršćavanja ispitivane legure izračunata na osnovu ponovljenih ciklusa hlađenja iznosi  $-10,9 \pm 0,2$  °C. Ova temperaturna vrednost je znatno niža u odnosu na određenu temperaturu topljenja ispitivane legure. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da pri eksperimentalnim uslovima ispitivanja Ga-14,20 at.% In legura ispoljava izraženi efekat pothlađenja (*engl. undercooling, supercooling*) koji je već utvrđen za čisti metal galijum [144].

Efekat pothlađenja u najvećem broju slučajeva nije poželjna karakteristika fazno-promenljivih materijala i može znatno ograničiti njihovu praktičnu primenu. Oslobođena količina toplota koja odgovara egzotermnoj faznoj transformaciji očvršćavanja legure predstavlja latentnu toplotu očvršćavanja. Eksperimentalno određena prosečna vrednost latentne toplote očvršćavanja iznosi  $67,3 \pm 0,2 \text{ Jg}^{-1}$  je manja od latentne toplote topljenja ( $68,4 \pm 0,2 \text{ Jg}^{-1}$ ). Sumarni rezultati DSC analize zajedno sa rezultatima termodinamičkog proračuna dati su u tabeli 6.18.

*Tabela 6.18. Eksperimentalno određene vrednosti temperature i latentne toplote topljenja i očvršćavanja za eutektičku Ga-14,20 at.% In leguru zajedno sa rezultatima termodinamičkog proračuna*

Sastav legure (at.%)	Proračun		Eksperimentalni rezultati			
	Temperatura topljenja (°C)	Latentna toplota topljenja ( $\text{Jg}^{-1}$ )	Temperatura topljenja (°C)	Latentna toplota topljenja ( $\text{Jg}^{-1}$ )	Temperatura očvršćavanja (°C)	Latentna toplota očvršćavanja ( $\text{Jg}^{-1}$ )
Ga-14,20 at.%In	15,3	72,4	$15,9 \pm 0,1$	$68,4 \pm 0,1$	$-10,9 \pm 0,2$	$67,3 \pm 0,2$

## 6.6 Ga-Sn dvojni sistem

### 6.6.1 Termodinamička analiza

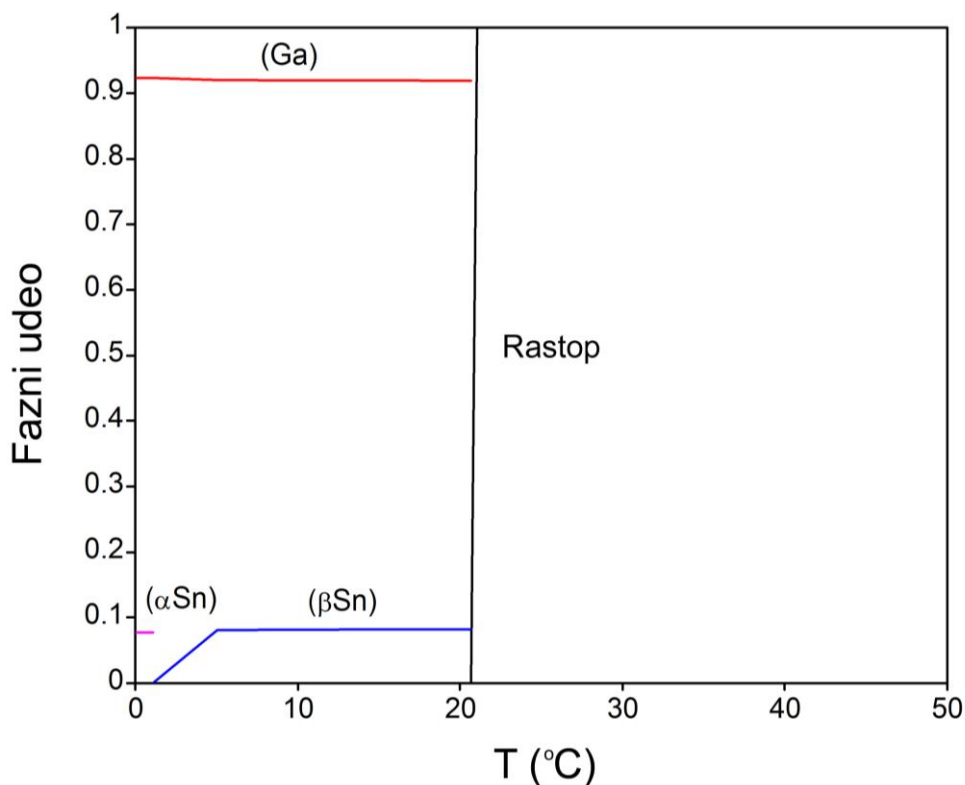
Optimizovani termodinamički parametri iz rada Ansare i saradnika [117] su iskoršćeni za termodinamičku analizu eutektičke legure u Ga-In sistemu.

*Tabela 6.19. Proračunate vrednosti eutektičke temperature, eutektičkog sastava i latentne toplote topljenja Ga-Sn eutektičke legure na osnovu termodinamičkih parametara iz [117]*

T (°C)	Eutektička reakcija	Sastav eutektičke legure u molskim udelima		Proračunata latentna toplota topljenja (Jmol <sup>-1</sup> )
		x(Ga)	x(Sn)	
20,7	Rastop → (Ga)+(Sn)	0,9230	0,0770	5911

#### 6.6.1.1 Proračun udela eutektičkih faza

Na slici 6.27. prikazan je proračunati dijagram udela ravnotežnih faza u zavisnosti od temperature za eutektičku Ga-7,70 at.% Sn leguru.

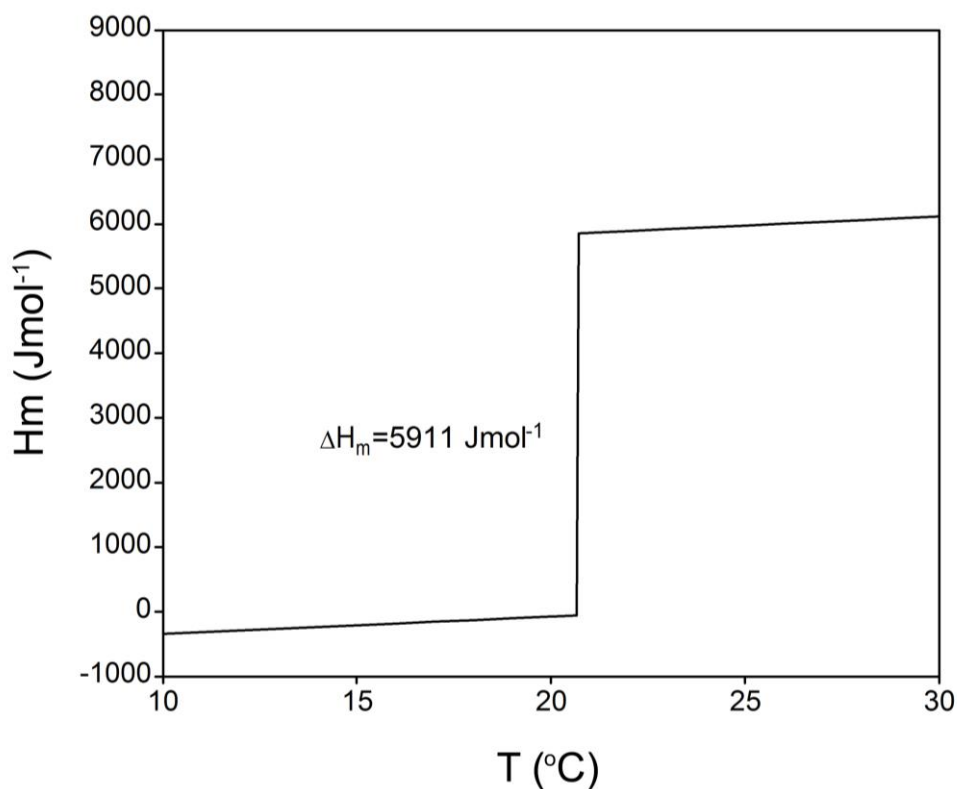


*Slika 6.27. Proračunati dijagram udela ravnotežnih faza u zavisnosti od temperature za eutektičku Ga-7,70 at.% Sn leguru*

Na osnovu dijagrama prikazanog na slici 6.27. može se videti da hlađenjem legure i dostizanjem eutektičke temperature od 20,7 °C dolazi do eutektičke reakcije  $\text{Rastop} \rightarrow (\text{Ga})+(\text{Sn})$  koju prati formiranje eutektičke smeše (Ga) i (Sn) čvrstih rastvora. Fazni udeo (Ga) faze u eutektičkoj mikrostrukturi je mnogo veći od faznog udela (Sn) faze.

### 6.6.1.2 Proračun entalpije topljenja

Na slici 6.28. prikazana je proračunata zavisnost molarne entalpije od temperature za ispitivanu eutektičku Ga-7,70 at.% Sn leguru. Može se videti da na temperaturi eutektičke reakcije (20,7 °C) dolazi do skoka vrednosti entalpije ispitivane legure dok proračunata latentna toplota topljenja iznosi 5911 Jmol<sup>-1</sup> (80,4 Jg<sup>-1</sup>). U narednom delu proračunate vrednosti temperature topljenja i latentne toplote topljenja za eutektičku Ga-7,70 at.% Sn leguru upoređene su sa rezultatima DSC analize.

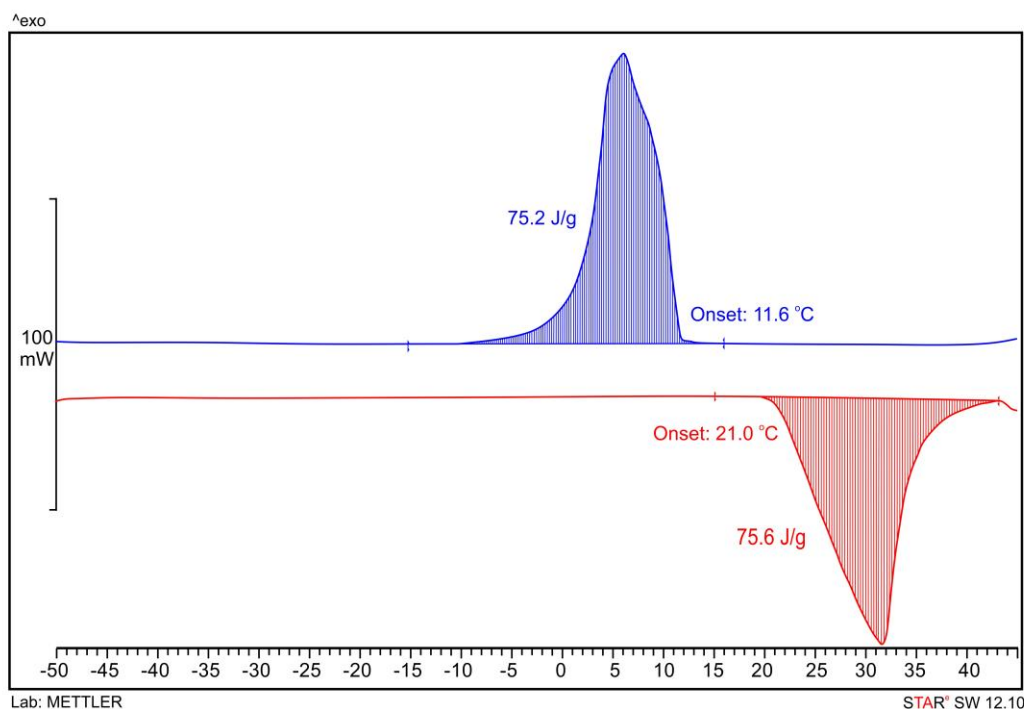


Slika 6.28. Proračunata zavisnost molarne entalpije ( $H_m$ ) u funkciji temperature ( $T$ ) za ispitivanu eutektičku Ga-7,70 at.% Sn leguru



## 6.6.2 Određivanje temperature topljenja i latentne toplote topljenja

Primenom DSC metode eksperimentalno su određene temperature topljenja i očvršćavanja kao i latentne toplote topljenja i očvršćavanja ispitivane eutektičke Ga-7,70 at.% Sn legure. Na slici 6.29. prikazan je DSC termogram za ispitivanu leguru sa karakterističnim DSC pikovima dobijenim prilikom zagrevanja i hlađenja uzorka.



Slika 6.29. DSC termogram za Ga-7,70 at.% Sn leguru

Tokom zagrevanja uzorka dobijen je izražen endotermni DSC pik koji odgovara faznoj transformaciji topljenja legure. Prosečna temperatura ekstrapolisanog početka pika iznosi  $21.0 \pm 0.1$  °C, što je u dobrom slaganju sa proračunatom temperaturom topljenja ( $20,7$  °C). Odgovarajuća prosečna vrednost količine toplote koja odgovara endotermnom DSC piku iznosi  $75.6 \pm 0.1$  Jg<sup>-1</sup> što je nešto niža vrednost od proračunate latentne toplote topljenja legure ( $80,4$  Jg<sup>-1</sup>).

Tokom hlađenja legure takođe je identifikovan jedan izražen egzotermni pik koji odgovara procesu očvršćavanja ispitivane legure. Prosečna vrednost temperature očvršćavanja je određena na osnovu temperature ekstrapolisanog početka DSC pika iznosi  $11.6 \pm 0.2$  °C. Na osnovu prethodnog može se zaključiti da i Ga-7,70 at.% Sn legura ispoljava efekat pothlađenja ali da on nije izražen kao kod Ga-14,20 at.% In legure. Odgovarajuća eksperimentalno određena latentna toplota očvršćavanja ispitivane legure iznosi  $75.2 \pm 0.1$  Jg<sup>-1</sup> i približno je jednaka određenoj latentnoj toploti topljenja. Eksperimentalno određene latentne toplote topljenja i očvršćavanja ispitivane Ga-7,70 at.% Sn legure su u dobrom slaganju sa rezultatima Pan-a i saradnika [32], koji su publikovali vrednosti latentnih toplota topljenja od  $78,3$  i  $79,2$  Jg<sup>-1</sup> za Ga-8,4 at.% Sn i Ga-5,0 at.% Sn legure.

Prosečne vrednosti temperatura topljenja i latentne toplote topljenja i očvršćavanja sa standardnim greškama dobijene na osnovu ponovljenih DSC ciklusa zagrevanja i hlađenja su date u tabeli 6.18 zajedno sa rezultatima termodinamičkog proračuna.

Tabela 6.18. Eksperimentalno određene vrednosti temperature i latentne toplote topljenja i očvršćavanja za eutektičku Ga-7,70 at.% Sn leguru zajedno sa rezultatima termodinamičkog proračuna

Sastav legure (at.%)	Proračun		Eksperimentalni rezultati			
	Temperatura topljenja (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )	Temperatura topljenja (°C)	Latentna toplota topljenja (Jg <sup>-1</sup> )	Temperatura očvršćavanja (°C)	Latentna toplota očvršćavanja (Jg <sup>-1</sup> )
Ga-7,70 at.% Sn	20,7	80,4	21,0±0,1	75,6±0,1	11,6±0,2	75,2±0,2

## 7. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije izvršena su termodinamička i mikrostrukturna ispitivanja kao i termička karakterizacija eutektičkih legura na bazi bizmuta iz sistema legura Bi-In, Bi-Sn, Bi-In-Sn i Bi-Sn-Zn kao i eutektičkih legura na bazi galijuma iz sistema legura Ga-In i Ga-Sn sa značajnim potencijalom primene u oblasti metalnih fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote. Na osnovu pregleda literature iz oblasti istraživanja fazno-promenljivih materijala ustanovljeno je da legure na bazi niskotopivih elemenata bizmuta i galijuma predstavljaju potencijalne metalne materijale za izradu fazno-promenljivih materijala za rad na niskim temperaturama. Izbor sistema eutektičkih legura na bazi bizmuta i galijuma izvršen je pregledom postojećih rezultata iz ove oblasti a glavni cilj doktorske disertacije je bio stvaranje pouzdane baze podataka na osnovu sprovedene termodinamičke analize i eksperimentalnih istraživanja koja bi uključivala mikrostrukturne karakteristike i termofizičke osobine ispitivanih eutektičkih legura i predstavljala dobar osnov za dalja ispitivanja u ovoj oblasti.

U prvoj fazi istraživanja, primenom CALPHAD metode, a na osnovu optimizovanih termodinamičkih parametara iz postojeće literature izvršena je termodinamička analiza ispitivanih sistema na bazi bizmuta legura Bi-In, Bi-Sn, Bi-In-Sn i Bi-Sn-Zn i sistema na bazi galijuma Ga-In i Ga-Sn. Za svaki ispitivani sistem termodinamička analiza je obuhvatila proračun faznog dijagrama, temperatura i sastava eutektičkih legura, latentnih toplota topljenja, entalpija, specifičnih toplotnih kapaciteta kao i udela faza legura eutektičkih sastava.

U drugoj, eksperimentalnoj fazi istraživanja izvršena je priprema izabranih legura eutektičkih sastava i eksperimentalna analiza.

Za ispitivane eutektičke legure na bazi bizmuta sprovedena je mikrostrukturna i termička karakterizacija. Dobijeni rezultati mikrostrukturnih ispitivanja SEM-EDS metodom obuhvataju određivanje koegzistirajućih faza i eutektičke morfologije. Termička karakterizacija ispitivanih legura obuhvatila je određivanje temperature topljenja, latentne toplote topljenja, specifičnog toplotnog kapaciteta, termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti.

Za ispitivane legure na bazi galijuma, zbog njihove niske temperature topljenja, nije izvršena mikrostrukturna analiza i određivanje toplotne provodljivosti. Dobijeni rezultati ispitivanja eutektičkih legura na bazi galijuma obuhvataju termodinamičke proračune temperatura i latentnih toplota topljenja i udela eutektičkih faza. Takođe, primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije eksperimentalno su određene temperature topljenja i očvršćavanja kao i latentne toplote topljenja i očvršćavanja.

Prvi ispitivani sistem na bazi bizmuta u okviru disertacije je bio dvojni Bi-In sistem. Termodinamički proračun na bazi optimizovanih termodinamičkih parametara je ukazao da se u ovom sistemu javljaju tri eutektičke reakcije. Daljim proračunom utvrđen je sastav eutektičkih legura, temperatura i mehanizam eutektičkih reakcija, udeo eutektičkih faza, promena entalpije i specifičnih toplotnih kapaciteta u funkciji temperature za Bi-In legure eutektičkih sastava. Eksperimentalni deo istraživanja eutektičkih legura iz Bi-In sistema je obuhvatio njihovu pripremu i ispitivanje strukturnih i termičkih osobina. Nominalni sastavi pripremljenih legura su bili Bi- 47,44 at.% In (BiIn-E<sub>1</sub> legura), Bi- 66,33 at.% In (BiIn-E<sub>2</sub> legura) i Bi-77,92 at.% In (BiIn-E<sub>3</sub> legura). Rezultati EDS analize pokazali su da nije bilo značajnih odstupanja nominalnih sastava od eksperimentalno određenih. SEM-EDS metodom analizirana je eutektička morfologija ispitivanih legura i urađena je identifikacija prisutnih faza. Utvrđeno je da se mikrostruktura BiIn-E<sub>1</sub> legure sastoji od BiIn i (Bi) faza. Fazni udeo BiIn faze je bio znatno veći od faznog udela (Bi) faze. U mikrostrukтури BiIn-E<sub>2</sub> legure identifikovane su BiIn<sub>2</sub> i Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> faze. Fazni udeo BiIn<sub>2</sub> faze bio je znatno veći od faznog udela Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> faze. Na osnovu rezultata SEM-EDS analize utvrđeno je da se eutektička mikrostruktura BiIn-E<sub>3</sub> legure sastoji od BiIn<sub>2</sub> i (In) faza. Utvrđeno je da se BiIn-E<sub>1</sub> i

BiIn-E<sub>2</sub> legure, zbog velike razlike u faznim udelima eutektičkih faza, ne odlikuju karakterističnom lamelarnom eutektičkom strukturom. Eutektička struktura BiIn-E<sub>3</sub> legure je lamelarnog tipa i sastoji se od velikog broja lamela BiIn<sub>2</sub> i (In) faza nepravilnog usmerenja.

Primenom DSC metode izvršeno je određivanje temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja ispitivanih eutektičkih legura iz Bi-In sistema. Eksperimentalno određena temperatura topljenja i latentna toplota topljenja za BiIn-E<sub>1</sub> eutektičku leguru iznose 110,7 °C i 42,7 Jg<sup>-1</sup>, respektivno. Ove vrednosti su nešto veće u odnosu na odgovarajuće vrednosti dobijene termodinamičkim proračunom (109,2 °C i 39,4 Jg<sup>-1</sup>).

Za BiIn-E<sub>2</sub> eksperimentalno određena temperatura topljenja i latentna toplota topljenja iznose 90,7 °C i 30,2 Jg<sup>-1</sup>, dok su odgovarajuće proračunate vrednosti 87,8 °C i 32,6 Jg<sup>-1</sup>.

Eksperimentalno određena temperatura topljenja i latentna toplota topljenja za BiIn-E<sub>3</sub> eutektičku leguru iznose 73,8 °C i 21,8 Jg<sup>-1</sup> a odgovarajuće proračunate vrednosti 71,8 °C i 23,5 Jg<sup>-1</sup>.

Na osnovu dobijenih rezultata DSC analize može se zaključiti da su eksperimentalno određene vrednosti temperatura topljenja i latentnih toplota topljenja u dobrom slaganju sa rezultatima termodinamičkog proračuna za sve tri eutektičke legure iz Bi-In sistema. Takođe, ustanovljeno je da kod eutektičkih Bi-In legura sa povećanjem sadržaja indijuma dolazi do sniženja temperature topljenja i vrednosti latentne toplote topljenja.

Primenom ksenon-fleš metode izvršeno je merenje termičke difuzivnosti i određivanje toplotne provodljivosti Bi-In eutektičkih legura na 25 °C. Za razliku od temperature topljenja i latentne toplote topljenja, utvrđeno je da vrednosti termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti ispitivanih eutektičkih legura iz Bi-In sistema rastu sa porastom sadržaja indijuma. Najmanju termičku difuzivnost (6,270 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) i najmanju toplotnu provodljivost (8,131 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) ima BiIn-E<sub>1</sub> legura. Njena toplotna provodljivost je vrlo bliska toplotnoj provodljivosti čistog Bi (8,2 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). BiIn-E<sub>2</sub> legura ima nešto više vrednosti termičke difuzivnosti (8,860 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) i toplotne provodljivosti (12,182 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), dok BiIn-E<sub>3</sub> legura ima najviše vrednosti termičke difuzivnosti (13,780 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) i toplotne provodljivosti (19,880 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Određene toplotne provodljivosti za sve tri Bi-In eutektičke legure su generalno dosta niske zahvaljujući visokom sadržaju bizmuta.

Drugi ispitivani eutektički sistem na bazi bizmuta je bio Bi-Sn dvojni sistem. U prvoj fazi istraživanja ovog sistema izvedena je termodinamička analiza primenom CALPHAD metode a na bazi optimizovanih termodinamičkih parametara iz literature. Na osnovu rezultata termodinamičke analize utvrđeno je da se u Bi-Sn dvojnem sistemu javlja jedna eutektička reakcija. Termodinamičkim proračunom određeni su eutektički sastav i temperatura, udeli eutektičkih faza, zavisnosti entalpija i specifičnih toplotnih kapaciteta od temperature. Legura eutektičkog sastava (Bi-61,13 at.% Sn) pripremljena je topljenjem odmerenih masa čistih metala a zatim je izvršena njena mikrostrukturalna i termička karakterizacija. Primenom SEM-EDS metode utvrđeno je da je eksperimentalno određeni sastav legure u dobrom slaganju sa nominalnim sastavom. Eutektička Bi-Sn legura pokazuje karakterističnu lamelarnu eutektičku strukturu koja se sastoji od nepravilno usmerenih lamela (Bi) i (Sn) faza.

Eksperimentalno određena temperatura topljenja primenom DSC metode za eutektičku Bi-Sn leguru iznosi 138,6±0,1 °C i u vrlo dobrom slaganju je sa proračunatom eutektičkom temperaturom (138,4 °C). Eksperimentalno određena latentna toplota topljenja iznosi 43,5±0,2 Jg<sup>-1</sup> i značajno je niža od odgovarajuće proračunate vrednosti (53,5 Jg<sup>-1</sup>) i takođe manja od latentnih toplota topljenja čistog bizmuta (52,1 Jg<sup>-1</sup>) i čistog kalaja (59,6 Jg<sup>-1</sup>).

Na osnovu izmerene vrednosti termičke difuzivnosti legure na 25 °C koja iznosi 16,940 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, kao i proračunatih vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta (0,172 Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) i gustine (8,356 gcm<sup>-3</sup>) određena vrednost toplotne provodljivosti Bi-Sn legure iznosi 24,347 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

Može se zaključiti je toplotna provodljivost Bi-Sn eutektičke legure viša od toplotnih provodljivosti eutektičkih legura iz Bi-In sistema ali znatno niža u odnosu na toplotnu provodljivost čistog kalaja.

Naredni ispitivani sistem na bazi bizmuta je bio trojni Bi-In-Sn sistem. Na osnovu proračunatog optimizovanog faznog dijagrama Bi-In-Sn sistema određeno je postojanje dve trojne eutektičke reakcije. Daljim proračunom određeni su eutektički sastavi i temperature kao i udeli eutektičkih faza i vrednosti latentnih toplota topljenja i specifičnih toplotnih kapaciteta. Nakon toga izvršena je priprema eutektičkih legura prema proračunatim sastavima. Pripremljene legure su imale sledeće sastave: 53,8 mas.% Bi–27,0 mas.% In–19,2 mas.% Sn (legura BiInSn-E<sub>1</sub>) i 32,0 mas.% Bi–51,2 mas.% In–16,8 mas.% Sn (legura BiInSn-E<sub>2</sub>). Ove legure su podvrgnute mikrostrukturnoj analizi. Primenom SEM-EDS metode utvrđeno je da se eutektička struktura BiInSn-E<sub>1</sub> legure sastoji od (Sn), (Bi) i BiIn faza dok se eutektička struktura BiInSn-E<sub>2</sub> legure sastoji od β, BiIn<sub>2</sub> i γ faza. Termička karakterizacija ispitivanih legura izvršena je primenom DSC i ksenon-fleš metode. Eksperimentalno određene vrednosti temperature topljenja i latentne toplote topljenja za BiInSn-E<sub>1</sub> leguru iznosile su 76,6±0,2 °C i 32,6±0,1 Jg<sup>-1</sup>, respektivno. Ove vrednosti su u dosta dobrom slaganju sa odgovarajućim vrednostima dobijenim termodinamičkim proračunom (76,4 °C i 34,5 Jg<sup>-1</sup>). Eksperimentalno određene vrednosti temperature topljenja i latentne toplote topljenja za BiInSn-E<sub>2</sub> leguru iznose 60,8±0,1 °C i 25,4±0,1 Jg<sup>-1</sup> dok su odgovarajuće proračunate vrednosti 59,2 °C i 26,7 Jg<sup>-1</sup>. Termička difuzivnost i toplotna provodljivost BiInSn-E<sub>1</sub> legure na 25 °C iznosile su 7,620 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> i 11,081 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> dok su za BiInSn-E<sub>2</sub> leguru ove vrednosti bile 10,950 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> i 17,093 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, redom.

Poslednji ispitivani sistem na bazi bizmuta u okviru ove doktorske disertacije je bio Bi-Sn-Zn trojni sistem. U prvoj fazi istraživanja izvedena je termodinamička analiza na bazi optimizovanih termodinamičkih parametara iz literature. Izvršen je proračun faznog dijagrama Bi-Sn-Zn sistema na osnovu kojeg je utvrđeno postojanje jedne trojne eutektičke reakcije. Daljim proračunom određen je sastav trojne eutektičke legure i eutektička temperatura, udeo eutektičkih faza kao i teorijska vrednost entalpije topljenja i specifičnog toplotnog kapaciteta. Na bazi rezultata DSC analize i ksenon-fleš metode eksperimentalno su određene vrednosti temperature topljenja, latentne toplote topljenja kao i termičke difuzivnosti i toplotne provodljivosti na 25 °C. Dobijene vrednosti su 132,4±0,1 °C, 44,1±0,2 Jg<sup>-1</sup>, 15,520 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> i 17,093 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, redom.

U tabeli 7.1 prikazani su sumarni rezultati termičke karakterizacije ispitivanih eutektičkih legura na bazi bizmuta u okviru ove doktorske disertacije.

*Tabela 7.1. Sumarni prikaz eksperimentalno određenih termičkih veličina legura iz ispitivanih sistema na bazi bizmuta*

Oznaka legure	Sastav legure, (at. %)				Temperatura topljenja, (°C)	Latentna toplota topljenja, (Jg <sup>-1</sup> )	Termička difuzivnost na 25 °C, (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Toplotna provodljivost λ na 25 °C, (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
	Bi	In	Sn	Zn				
BiIn-E <sub>1</sub>	52,56	47,44	-	-	110,7±0,2	42,7±0,2	6,270±0,188	8,131±0,650
BiIn-E <sub>2</sub>	33,67	66,33	-	-	90,7±0,1	30,2±0,1	8,860±0,266	12,182±0,975
BiIn-E <sub>3</sub>	22,08	77,92	-	-	73,8±0,2	21,8±0,1	13,780±0,413	19,880±1,590
Bi-Sn	38,87	-	61,13	-	138,6±0,1	43,5±0,2	16,940±0,508	24,347±1,948
BiInSn-E <sub>1</sub>	39,3	36,0	24,7	-	76,6±0,2	32,6±0,1	7,620±0,229	11,081±0,886
BiInSn-E <sub>2</sub>	20,7	60,2	19,1	-	60,8±0,1	25,4±0,1	10,950±0,329	17,093±1,367
Bi-Sn-Zn	35,5	-	60,1	4,4	132,4±0,1	44,1±0,2	15,520±0,466	22,880±1,830

Na osnovu dobijenih rezultata termodinamičke analize i karakterizacije ispitivanih eutektičkih legura na bazi bizmuta u okviru doktorske disertacije može se zaključiti da sve ispitivane legure imaju temperature topljenja koje odgovaraju srednjem temperaturnom opsegu rada

fazno-promenljivih materijala. Vrednosti latentne toplote topljenja ispitivanih legura na bazi bizmuta su značajno manje od parafina, masnih kiselina i hidratiranih soli posmatrano po jedinici mase ali značajno veće od navedenih nemetalnih materijala po jedinici zapremine, što je vrlo važna činjenica kod primene u sistemima sa ograničenom radnom zapreminom poput sistema za hlađenje elektronskih uređaja. Određene toplotne provodljivosti ispitivanih eutektičkih legura na bazi bizmuta imaju vrednosti koje se kreću u opsegu od 8 do 25  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Ove vrednosti toplotne provodljivosti su znatno niže u poređenju sa drugim tipovima metalnih fazno-promenljivih materijala (primer: Mg-Al: 60-80  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , Al-Zn: 150-200  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ili pojedinih lemnih materijala (primer: Sn-Ag:  $\approx 80 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ali znatno više u odnosu na organske fazno-promenljive materijale u kojima se toplotna provodljivost nalazi u opsegu od svega 0,4 do 5  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

U okviru ispitivanja fazno-promenljivih materijala na bazi galijuma u doktorskoj disertaciji izvršeno je ispitivanje eutektičkih legura iz Ga-In i Ga-Sn dvojnih sistema. Termodinamička analiza je izvedena primenom optimizovanih termodinamičkih parametara iz literature. Izvršena je konstrukcija faznih dijagrama Ga-In i Ga-Sn dvojnih sistema i definisani su sastavi eutektičkih legura. Dalji proračun je uključivao određivanje temperatura eutektičkih reakcija i proračun entalpija topljenja. U eksperimentalnom delu rada izvršena je priprema eutektičkih legura topljenjem odmerenih masa čistih metala i termijska analiza primenom DSC metode. Na osnovu izvedenih ciklusa zagrevanja i hlađenja određene su temperature topljenja i očvršćavanja kao i latentne toplote topljenja i očvršćavanja analiziranih eutektičkih Ga-In i Ga-Sn legura.

Sumarni prikaz rezultata eksperimentalnog ispitivanja eutektičkih Ga-In i Ga-Sn legura dat je u tabeli 7.2.

*Tabela 7.2. Sumarni prikaz eksperimentalnih rezultata ispitivanih eutektičkih legura na bazi galijuma*

Sistem	Sastav legure (at. %)			Temperatura topljenja, ( $^{\circ}\text{C}$ )	Latentna toplota topljenja, ( $\text{Jg}^{-1}$ )	Temperatura očvršćavanja, ( $^{\circ}\text{C}$ )	Latentna toplota očvršćavanja, ( $\text{Jg}^{-1}$ )
	Ga	In	Sn				
Ga-In	85,80	14,40	-	15,9 $\pm$ 0,1	68,4 $\pm$ 0,1	-10,9 $\pm$ 0,2	67,3 $\pm$ 0,2
Ga-Sn	92,30	-	7,70	21,0 $\pm$ 0,1	75,6 $\pm$ 0,1	11,6 $\pm$ 0,2	75,2 $\pm$ 0,2

U okviru ove doktorske disertacije izvršena je detaljna termodinamička analiza i mikrostrukturalna i termička karakterizacija izabranih eutektičkih legura na bazi bizmuta i galijuma. Na ovaj način kreirana je baza podataka koja sadrži pouzdane, eksperimentalno određene vrednosti termofizičkih veličina ispitivanih legura od velikog značaja za analizu, selekciju i simulaciju procesa rada metalnih fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote. Koristeći rezultate prikazane u doktorskoj disertaciji termičko ponašanje ispitivanih eutektičkih legura u sistemima za akumulaciju toplote može se uspešno predvideti i simulirati. Iz navedenih razloga, značaj istraživanja niskotopivih eutektičkih legura na bazi bizmuta i galijuma i dobijenih rezultata se ogleda u boljem poznavanju njihovih termodinamičkih, mikrostrukturnih i termičkih osobina, a time i daljoj valorizaciji i proceni mogućnosti praktične primene u oblasti fazno-promenljivih materijala za akumulaciju toplote.

## 8. LITERATURA

---

- [1] G. Beckmann, P.V. Gilli, *Thermal Energy Storage: Basics, Design, Applications to Power Generation and Heat Supply*, Springer, New York, 1984.
- [2] I. Dincer, M.A. Rosen, *Thermal Energy Storage: Systems and Applications*, Wiley, New York, 2011.
- [3] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2) (2009) 318-345.
- [4] H. Ge, H. Li, S. Mei, J. Liu, Low melting point liquid metal as a new class of phase change material: An emerging frontier in energy area, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21 (2013) 331-346.
- [5] J. Rodríguez-Aseguinolaza, P. Blanco-Rodríguez, E. Risueño, M.J. Tello, S. Doppiu, Thermodynamic study of the eutectic Mg49-Zn51 alloy used for thermal energy storage, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117 (1) (2014) 93-99.
- [6] M.M. Farid, A.M. Khudhair, S.A.K. Razack, S. Al-Hallaj, A review on phase change energy storage: Materials and applications, *Energy Conversion and Management*, 45 (9-10) (2004) 1597-1615.
- [7] R. Huggins, *Energy Storage*, Springer, New York, 2010.
- [8] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado, B. Zalba, L.F. Cabeza, State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1) (2010) 31-55.
- [9] M. Medrano, A. Gil, I. Martorell, X. Potau, L.F. Cabeza, State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2-Case studies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1) (2010) 56-72.
- [10] H.Ö. Paksoy, *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies and Design*, Springer Netherlands, 2007.
- [11] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, M. Smyth, A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2) (2010) 615-628.
- [12] M.M. Kenisarin, High-temperature phase change materials for thermal energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (3) (2010) 955-970.
- [13] T. Nomura, N. Okinaka, T. Akiyama, Technology of Latent Heat Storage for High Temperature Application: A Review, *ISIJ International*, 50 (9) (2010) 1229-1239.
- [14] B. Zalba, J.M. Marín, L.F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*, 23 (3) (2003) 251-283.
- [15] X. Meng, H. Zhang, L. Sun, F. Xu, Q. Jiao, Z. Zhao, J. Zhang, H. Zhou, Y. Sawada, Y. Liu, Preparation and thermal properties of fatty acids/CNTs composite as shape-stabilized phase change materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111 (1) (2013) 377-384.
- [16] V.V. Tyagi, A.K. Pandey, S.C. Kaushik, S.K. Tyagi, Thermal performance evaluation of a solar air heater with and without thermal energy storage, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107 (3) (2012) 1345-1352.

- 
- [17] S. Harikrishnan, K. Deepak, S. Kalaiselvam, Thermal energy storage behavior of composite using hybrid nanomaterials as PCM for solar heating systems, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (2) (2014) 1563-1571.
- [18] N. Wang, X.R. Zhang, D.S. Zhu, J.W. Gao, The investigation of thermal conductivity and energy storage properties of graphite/paraffin composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107 (3) (2012) 949-954.
- [19] A. Horsthemke, E. Marschall, NASA - Lewis Research Center Technical Translation: Storage of Thermal Energy in Molten Salts and Metals, NASA TT-F-17412, 1977.
- [20] C.E. Birchenall, NASA report: Heat storage in alloy transformations" NASA CR-159787, University of Delaware 1980.
- [21] A.M. Gasanaliyev, B.Y. Gamataeva, Heat-accumulating properties of melts, *Russian Chemical Reviews*, 69 (2) (2000) 179-186.
- [22] C.E. Birchenall, A.F. Riechman, Heat storage in eutectic alloys, *Metallurgical Transactions A*, 11 (8) (1980) 1415-1420.
- [23] D. Farkas, C.E. Birchenall, New eutectic alloys and their heats of transformation, *Metallurgical Transactions A*, 16 (3) (1985) 323-328.
- [24] X.-H. Yang, S.-C. Tan, J. Liu, Numerical investigation of the phase change process of low melting point metal, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 100 (2016) 899-907.
- [25] A.S. Fleischer, *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing, 2015.
- [26] F.L. Tan, C.P. Tso, Cooling of mobile electronic devices using phase change materials, *Applied Thermal Engineering*, 24 (2) (2004) 159-169.
- [27] R. Kandasamy, X.Q. Wang, A.S. Mujumdar, Transient cooling of electronics using phase change material (PCM)-based heat sinks, *Applied Thermal Engineering*, 28 (8-9) (2008) 1047-1057.
- [28] H. Ge, J. Li, Keeping smartphones cool with gallium phase change material, *Journal of Heat Transfer*, 135 (5) (2013).
- [29] H. Ge, J. Liu, Cooling capacity of metal phase change material for thermal management of mobile phone subject to long time communication, ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, IMECE 2013, 2013, San Diego, CA, Proceedings Book: ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE), American Society of Mechanical Engineers (ASME), pp.
- [30] G. Zhang, J. Li, Y. Chen, H. Xiang, B. Ma, Z. Xu, X. Ma, Encapsulation of copper-based phase change materials for high temperature thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128 (2014) 131-137.
- [31] C.E. Andraka, A.M. Kruienga, B.A. Hernandez-Sanchez, E.N. Coker, Metallic Phase Change Material Thermal Storage for Dish Stirling, *Energy Procedia*, 69 (2015) 726-736.
- [32] A. Pan, J. Wang, X. Zhang, Prediction of Melting Temperature and Latent Heat for Low-melting Metal PCMs, *Rare Metal Materials and Engineering*, 45 (4) (2016) 874-880.
- [33] R. Fukahori, T. Nomura, C. Zhu, N. Sheng, N. Okinaka, T. Akiyama, Thermal analysis of Al-Si alloys as high-temperature phase-change material and their corrosion properties with ceramic materials, *Applied Energy*, 163 (2016) 1-8.
- [34] G. Setoh, F.L. Tan, S.C. Fok, Experimental studies on the use of a phase change material for cooling mobile phones, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 37 (9) (2010) 1403-1410.
-



- 
- [35] H. Zhang, Q. Xu, Z. Zhao, J. Zhang, Y. Sun, L. Sun, F. Xu, Y. Sawada, Preparation and thermal performance of gypsum boards incorporated with microencapsulated phase change materials for thermal regulation, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 102 (2012) 93-102.
- [36] X. Jin, D. Shi, M.A. Medina, X. Shi, X. Zhou, X. Zhang, Optimal location of PCM layer in building walls under Nanjing (China) weather conditions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129 (3) (2017) 1767-1778.
- [37] Y. Cui, J. Xie, J. Liu, S. Pan, Review of Phase Change Materials Integrated in Building Walls for Energy Saving, *Procedia Engineering*, 121 (2015) 763-770.
- [38] L.F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, A.I. Fernández, Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (3) (2011) 1675-1695.
- [39] V.V. Tyagi, D. Buddhi, PCM thermal storage in buildings: A state of art, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (6) (2007) 1146-1166.
- [40] R. Adinberg, D. Zvegilsky, M. Epstein, Heat transfer efficient thermal energy storage for steam generation, *Energy Conversion and Management*, 51 (1) (2010) 9-15.
- [41] D.A. Pandey, M. Hossain, V. Tyagi, N. Abd Rahim, J. Selvaraj, A. Sari, Novel approaches and recent developments on potential applications of phase change materials in solar energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 281-323.
- [42] M. Zamengo, J. Ryu, Y. Kato, Chemical heat storage of thermal energy from a nuclear reactor by using a magnesium hydroxide/expanded graphite composite material, *Energy Procedia*, 71 (2015) 293-305.
- [43] P. Denholm, J.C. King, C.F. Kutcher, P.P.H. Wilson, Decarbonizing the electric sector: Combining renewable and nuclear energy using thermal storage, *Energy Policy*, 44 (2012) 301-311.
- [44] N. Sarier, E. Onder, Organic phase change materials and their textile applications: An overview, *Thermochimica Acta*, 540 (2012) 7-60.
- [45] T.D. Swanson, G.C. Birur, NASA thermal control technologies for robotic spacecraft, *Applied Thermal Engineering*, 23 (9) (2003) 1055-1065.
- [46] ASM, Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special- Purpose Materials, ASM International, 1990.
- [47] K.H. Breuer, W. Eysel, The calorimetric calibration of differential scanning calorimetry cells, *Thermochimica Acta*, 57 (3) (1982) 317-329.
- [48] R.R. Hultgren, D.D. Wagman, Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.
- [49] C.J. Smithells, E.A. Brandes, G.B. Brook, Smithells Metals Reference Book, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- [50] P.M. Robinson, M.B. Bever, The heats of formation of the intermetallic compounds InBi, In<sub>2</sub>Bi, and TiBi<sub>2</sub>, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 233 (1965) 1908-1909.
- [51] H.P. Singh, Calorimetric investigations of low-melting alloy systems, *Scripta Metallurgica*, 6 (6) (1972) 519-522.
- [52] R. Boom, P.C.M. Vendel, F.R.D. Boer, Thermodynamic properties of compounds in the indium-bismuth system, *Acta Metallurgica*, 21 (6) (1973) 807-812.
- [53] F.E. Wittig, E. Muller, *Z. fur Phys. Chem, Neue Folge*, 21 (1959) 47-73.
- [54] Z. Gregorczyk, L. Stawarz, E. Jurzyk, Thermodynamic properties of liquid (indiumbismuth), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 13 (7) (1981) 647-653.
-

- [55] O.H. Henry, E.L. Badwick, The Constitution of the Bismuth-Indium System, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, (1947) 389.
- [56] E.A. Peretti, S.C. Carapella, The Indium-Bismuth Phase Diagram, Transactions of the American Society for Metals, 41 (1949) 947-960.
- [57] A. Magomedov, A.M. Omarov, Thermal analysis of bismuth-indium alloys system, Zhurnal Fizicheskoy Khimii, 47 (6) (1973) 1556-1557.
- [58] B.C. Giessen, M. Morris, N.J. Grant, Metastable indium-bismuth phases produced by rapid quenching, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239 (6) (1967) 883-889.
- [59] R. Wang, B.C. Giessen, N.J. Grant, The crystal structure of  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , Zeitschrift für Kristallographie, 129 (1-4) (1969) 244.
- [60] D.S. Evans, A. Prince, Bi-In system, Metal Science, 17 (3) (1983) 117-122.
- [61] P.-Y. Chevalier, A Thermodynamic evaluation of the Bi-In System, Calphad, 12 (4) (1988) 383-391.
- [62] D. Boa, I. Ansara, Thermodynamic assessment of the ternary system Bi-In-Pb, Thermochemica Acta, 314 (1-2) (1998) 79-86.
- [63] S. Nagasaki, E. Fujita, A Study of the Phase Diagrams by the Specific Heats Measurements (I), Journal of the Japan Institute of Metals, 16 (1952) 313-317.
- [64] W. Oelsen, K.F. Golucke, Thermodynamic Analysis, XI. Calorimetry and Thermodynamics of Bismuth-Tin Alloys, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 29 (11) (1958) 689-698.
- [65] H. Ohtani, K. Ishida, A thermodynamic study of the phase equilibria in the Bi-Sn-Sb system, Journal of Electronic Materials, 23 (8) (1994) 747-755.
- [66] H.O. Samson-Himmelstjerna, Heat capacity and heat of formation of molten alloys, Zeitschrift für Metallkunde, 28 (1936) 197.
- [67] F.E. Wittig, F. Huber, Ein Erwärmungskalorimeter zur genauen Messung von Reaktionswärmen bei Temperaturen bis 600 C, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 60 (9-10) (1956) 1181-1192.
- [68] A. Yazawa, T. Kawashima, K. Itagaki, Measurements of Heats of Mixing in Liquid Alloys with an Adiabatic Calorimeter, Nippon Kinzoku Gakkai-Si, 32 (12) (1968) 1281-1287.
- [69] R.L. Sharkey, M.J. Pool, Partial Heats of Mixing in the Bi-Sn system, Metallurgical and Materials Transactions B, 3 (7) (1972) 1773-1776.
- [70] N. Asryan, A. Mikula, Thermodynamic properties of liquid Bi-Sn alloys, Zeitschrift für Metallkunde, 95 (3) (2004) 132-135.
- [71] A. Yazawa, K. Koike, Activity Measurement in Sn-Pb, Sn-Bi, Sn-Tl and Sn-Pb-Bi Alloys at 1100 C, Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan, 184 (1968) 1593-1596.
- [72] G. Riekert, P. Lamparterand, S. Steeb, Mass Spectrometric Determination of Activities and their Dependence on Temperature in Liquid Bismuth-Tin Alloys, Zeitschrift für Naturforschung A, 31 (7) (1976) 711-716.
- [73] B.-J. Lee, C.-S. Oh, J.-H. Shim, Thermodynamic assessments of the Sn-In and Sn-Bi binary systems, Journal of Electronic Materials, 25 (1996) 983-991.
- [74] M.H. Braga, J. Vizdal, A. Kroupa, J. Ferreira, D. Soares, L.F. Malheiros, The experimental study of the Bi-Sn, Bi-Zn and Bi-Sn-Zn systems, Calphad, 31 (4) (2007) 468-478.
- [75] J. Vizdal, M.H. Braga, A. Kroupa, K.W. Richter, D. Soares, L.s.F. Malheiros, J. Ferreira, Thermodynamic assessment of the Bi-Sn-Zn System, Calphad, 31 (4) (2007) 438-448.

- [76] H. Kabassis, J.W. Rutter, W.C. Winegard, Microstructure of one of the ternary eutectic alloys in the Bi-In-Sn system, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 15 (8) (1984) 1515-1517.
- [77] H. Kabassis, J.W. Rutter, W.C. Winegard, Phase relationships in Bi-In-Sn alloy system, *Materials Science and Technology*, 2 (10) (1986) 985-988.
- [78] M.A. Ruggiero, J.W. Rutter, Origin of microstructure in 350 K eutectic of Bi-In-Sn ternary system, *Materials Science and Technology*, 11 (2) (1995) 136-142.
- [79] S.W. Yoon, B.-S. Rho, H.M. Lee, C.-U. Kim, B.-J. Lee, Investigation of the phase equilibria in the Sn-Bi-In alloy system, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (6) (1999) 1503-1515.
- [80] A. Kroupa, A.T. Dinsdale, A. Watson, J. Vrestal, A. Zemanova, COST531 project: Study of the advanced materials for lead free soldering, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 43 (2) (2007) 113-123.
- [81] A.T. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, J. Vrestal, A. Zemanova, J. Vizdal, COST 531 • Lead Free Solders - Atlas of Phase Diagrams for Lead-free Solders, 2008.
- [82] V.T. Witusiewicz, U. Hecht, B. Böttger, S. Rex, Thermodynamic re-optimisation of the Bi-In-Sn system based on new experimental data, *Journal of Alloys and Compounds*, 428 (1-2) (2007) 115-124.
- [83] K. Zhou, Z. Tang, Y. Lu, T. Wang, H. Wang, T. Li, Composition, Microstructure, Phase Constitution and Fundamental Physicochemical Properties of Low-Melting-Point Multi-Component Eutectic Alloys, *Journal of Materials Science & Technology*, 33 (2) (2017) 131-154.
- [84] A. Dębski, B. Onderka, W. Gąsior, T. Gancarz, Phase Equilibria in the Bi-In-Sn-Zn System. Thermal Analysis vs. Calculations, *Archives of Metallurgy and Materials*, 62 (4) (2017) 1945-1955.
- [85] A.A. El-Daly, Y. Swilem, M.H. Makled, M.G. El-Shaarawy, A.M. Abdraboh, Thermal and mechanical properties of Sn-Zn-Bi lead-free solder alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 484 (1-2) (2009) 134-142.
- [86] S. Mladenovic, D. Manasijevic, M. Gorgievski, D. Minić, S. Dimitrijevic, Investigation of solidification behavior of the Sn-rich ternary Sn-Bi-Zn alloys, *Metallurgical and Materials Engineering*, 23 (2017) 11-20.
- [87] D.V. Malakhov, X.J. Liu, I. Ohnuma, K. Ishida, Thermodynamic calculation of phase equilibria of the Bi-Sn-Zn system, *Journal of Phase Equilibria*, 21 (6) (2000) 514-520.
- [88] N. Moelans, K.C.H. Kumar, P. Wollants, Thermodynamic optimization of the lead-free solder system Bi-In-Sn-Zn, *Journal of Alloys and Compounds*, 360 (1-2) (2003) 98-106.
- [89] C. Luef, A. Paul, J. Vizdal, A. Kroupa, A. Kodentsov, H. Ipser, Thermodynamic Properties and Melting Behavior of Bi-Sn-Zn Alloys, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 137 (4) (2006) 381-395.
- [90] D. Jendrzeczyk-Handzlik, P. Handzlik, K. Fitzner, Experimental Investigations of Phase Equilibria in Ternary Ag-Cu-Ga System, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 40 (1) (2018) 64-78.
- [91] J. Wang, A. Santamato, P. Jiang, D. Bonneau, E. Engin, J. Silverstone, M. Lermer, J. Beetz, M. Kamp, S. Höfling, M. Tanner, C. Natarajan, R. Hadfield, S. Dorenbos, V. Zwiller, J. O'Brien, M. G. Thompson, Gallium Arsenide (GaAs) Quantum Photonic Waveguide Circuits, *Optics Communications*, 327 (2014) 49-55.
- [92] S.P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C.-C. Pan, C.-C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J.S. Speck, S. Nakamura,

- Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays, *Acta Materialia*, 61 (3) (2013) 945-951.
- [93] S. Liu, K. Sweatman, S. McDonald, K. Nogita, Ga-Based Alloys in Microelectronic Interconnects: A Review, *Materials*, 11 (8) (2018) 1384-1384.
- [94] M.D. Dickey, R.C. Chiechi, R.J. Larsen, E.A. Weiss, D.A. Weitz, G.M. Whitesides, Eutectic Gallium-Indium (EGaIn): A Liquid Metal Alloy for the Formation of Stable Structures in Microchannels at Room Temperature, *Advanced Functional Materials*, 18 (7) (2008) 1097-1104.
- [95] D.L. Smith, H.J. Caul, Alloys of gallium with powdered metals as possible replacement for dental amalgam, *The Journal of the American Dental Association*, 53 (3) (1956) 315-324.
- [96] R.E. Shaker, W.A. Brantley, Q. Wu, B.M. Culbertson, Use of DSC for study of the complex setting reaction and microstructural stability of a gallium-based dental alloy, *Thermochimica Acta*, 367-368 (2001) 393-400.
- [97] J. Rubia-Rubia, A. Arias, A. Sierra, A. Aguirre-Jaime, Measurement of body temperature in adult patients: Comparative study of accuracy, reliability and validity of different devices, *International Journal of Nursing Studies*, 48 (7) (2011) 872-880.
- [98] G. Speckbrock, S. Kamitz, M. Alt, H. Schmitt, Low melting gallium, indium, and tin eutectic alloys, and thermometers employing same, in: USA Patent No. 6019509, 1 February 2000.
- [99] J.P. Bros, Enthalpy of mixture of liquid gallium-indium alloys, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 263 (1966) 977-980
- [100] B. Predel, D.W. Stein, Thermodynamic Properties of the Gallium-Indium Systems, *Journal of the Less Common Metals*, 18 (1) (1969) 49-57. (in German).
- [101] I. Ansara, M. Gambino, J.P. Bros, Étude thermodynamique du système ternaire gallium-indium-antimoine, *Journal of Crystal Growth*, 32 (1) (1976) 101-110.
- [102] C. Girard, R. Baret, J.P. Bros, P. Leydet, Enthalpy of Formation of Al+Ga+In Liquid Ternary Alloy, *Journal de Chimie Physique*, 74 (10) (1977) 1061-1068. (in French).
- [103] C. Bergman-Desnuelle, A Thermodynamic Study by Mass Spectrometry of Interactions in the Gas and Liquid Phases, Ph.D. Thesis, Université de Provence, 1972.
- [104] K. Klinedinst, M. Rao, D. Stevenson, Determination of the Component Activities in the System In-Ga Using a Solid Oxide Electrolyte Technique, *Journal of The Electrochemical Society*, 119 (9) (1972) 1261-1265.
- [105] R. Pong, L.F. Donaghey, Thermodynamic studies of gallium-indium liquid alloys by solid state electrochemistry with oxide electrolytes, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 21 (3) (1976) 370-374.
- [106] S.J. French, D.J. Saunders, G.W. Ingle, The System Gallium-Indium, *The Journal of Physical Chemistry*, 42 (1938) 265-274.
- [107] J.P. Denny, J.H. Hamilton, J.R. Lewis, Constitution of the System Gallium-Indium, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 194 (1952) 39-42.
- [108] W.J. Svirbely, S.M. Read, The Thermodynamic Properties of Liquid Ternary Zinc, Indium, and Gallium Solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 66 (4) (1962) 658-662.
- [109] U. Heubner, P. Wincierz, In-Ga Phase Diagram, *Metall (Berlin)*, 20 (1966) 703-707.
- [110] F.H. Hayes, O. Kubaschewski, Reassessment of the system indium-gallium, *Journal of the Institute of Metals*, 97 (12) (1969) 381-383.
- [111] S.K. Kuznetsova, K.I. Chshkalkova, G.M. Kuznetsov, Study of Ge-In-Ga system, , *Izvestia Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy*, 11 (6) (1975) 1016-1019.

- [112] P. Shurai, V. Danilin, I. Sryvalin, A. Muratidi, Study of the Phase Diagram of the Ga-In System by Quantitative Thermography, *Fiz.-Khim. Issled. Metall Protssessov*, 3 (1975) 60-62.
- [113] D.M. Zakharov, On eutectic point of gallium-indium system, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 49 (9) (1975) 2208-2210.
- [114] G.H.M. Gübbels, Ph.D. Thesis, Techn. Univ. Delft, Netherlands, (1981).
- [115] A.B. Kaplun, A.I. Sherubnev, *Teplo Kristalliz. Kondens. Met.*, Novosibirsk, (1981) 76-83.
- [116] T.J. Anderson, I. Ansara, The Ga-In (Gallium-Indium) System, *Journal of Phase Equilibria*, 12 (1) (1991) 64-72.
- [117] T.J. Anderson, I. Ansara, The Ga-Sn (Gallium-Tin) system, *Journal of Phase Equilibria*, 13 (2) (1992) 181-189.
- [118] W. Kroll, *Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltech.*, 2 (1932) 435.
- [119] N.A. Puschin, S. Stepanović, V. Stajić, Über die Legierungen des Galliums mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und Aluminium, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 209 (3) (1932) 329-334.
- [120] L. Bosio, A. Defrain, M. Erny, S. Lignel, I. Epelboin, La surfusion du gallium, *Mémoires scientifiques de la revue de métallurgie*, 58 (1961) 43.
- [121] S. Delcroix, A. Defrain, I. Epelboin, Sur les diagrammes d'alliages du gallium I ou II avec l'étain, le zinc ou l'indium, *Journal de Physique et le Radium*, 24 (1) (1963) 17-20.
- [122] B. Predel, Zustandsdiagramm und eigenschaften von Gallium-Zinn-Legierungen, *Journal of the Less Common Metals*, 7 (5) (1964) 347-355.
- [123] P.E. Shurai, V.N. Danilin, A.G. Dolesov, I.T. Sryvalin, Quantitative DTA study of the phase diagrams of the, Ga-In and Ga-Sn systems, *Transactions of the Krasnodar Polytechnic Institute*, 63 (1974) 128-131.
- [124] A. Trebukhov, Investigation of the Physico-Chemical Properties of the Gallium--Tin System, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 59 (8) (1985) 2065-2067.
- [125] V.N. Danilin, S.P. Yatsenko, Use of the emf method for refining the phase diagram of the gallium-tin system, *Izvestiâ Akademii nauk SSSR. Metally*, 5 (1968) 203-207.
- [126] J.-P. Bros, M. Laffitte, Thermodynamic study of gallium-tin alloys, *Journal de Chimie Physique*, 67 (9) (1970) 1636-1642.
- [127] T. Gancarz, Density, surface tension and viscosity of Ga-Sn alloys, *Journal of Molecular Liquids*, 241 (2017) 231-236.
- [128] N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams): A comprehensive guide, Pergamon, New York, 1998.
- [129] H. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, Computational thermodynamics: the Calphad method, Cambridge university press, 2007.
- [130] W. Cao, S.L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y.A. Chang, R. Schmid-Fetzer, W.A. Oates, PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation, *Calphad*, 33 (2) (2009) 328-342.
- [131] D. Manasijević, L. Balanović, *Fazne ravnoteže*, Tehnički fakultet u Boru, 2018.
- [132] W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon, J.H. Perepezko, DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing, in: *Methods for phase diagram Determination*, Elsevier, 2007, pp.151-221.

- [133] K. Akhtar, S.A. Khan, S.B. Khan, A.M. Asiri, Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization, in: Handbook of Materials Characterization, 2018, pp.113-145.
- [134] I. Manasijević, N. Štrbac, D. Živković, L. Balanović, D. Minić, D. Manasijević, Uticaj cinka na mikrostrukturu i fazne transformacije livenih Al-Cu legura, Tehnika, 67 (4 ) (2016) 553-559.
- [135] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, Journal of Applied Physics, 32 (9) (1961) 1679-1684.
- [136] Discovery laser and xenon flash analyzers - DXF 500, [https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/BROCH\\_Light\\_Flash\\_2017.pdf](https://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/BROCH_Light_Flash_2017.pdf), Accessed on: 20.06.2019
- [137] O. Redlich, A. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, Industrial & Engineering Chemistry, 40 (2) (1948) 345-348.
- [138] U.R. Kattner, Phase diagrams for lead-free solder alloys, Jom, 54 (12) (2002) 45-51.
- [139] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science, Calphad, 26 (2) (2002) 273-312.
- [140] R. Davies, A. Dinsdale, J. Gisby, J. Robinson, a.M. Martin, MTDATA-thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory, Calphad, 26 (2) (2002) 229-271.
- [141] Z. Huang, P.P. Conway, R.C. Thomson, A.T. Dinsdale, J.A. Robinson, A computational interface for thermodynamic calculations software MTDATA, Calphad, 32 (1) (2008) 129-134.
- [142] C.W. Bale, P. Chartrand, S. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R.B. Mahfoud, J. Melançon, A. Pelton, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases, Calphad, 26 (2) (2002) 189-228.
- [143] A. Lipchitz, G. Harvel, T. Sunagawa, Determination of Specific Heat of Eutectic Indium–Bismuth-Tin Liquid Metal Alloys as a Test Material for Liquid Metal-Cooled Applications, Applied Mechanics and Materials, 2013, Proceedings Book Trans Tech Publ, pp.185-193.
- [144] J.H. Perepezko, Nucleation in undercooled liquids, Materials Science and Engineering, 65 (1) (1984) 125-135.

## 9. BIOGRAFIJA

---

Ime i prezime: Ivana I. Manasijević  
Adresa: ul. Timočke divizije 8/15, 19210 Bor  
Telefon: 030 433 300; 0616212393  
e-mail: ivanamanasijevic80@gmail.com

Ivana Manasijević, dipl. inž. metalurgije rođena je 02.02.1980. god. u Boru. U Boru je završila osnovnu i srednju školu. Tehnički fakultet u Boru, odsek metalurgija, je upisala školske 1999/2000. god., gde je diplomirala 2006. god. na Katedri za ekstraktivnu metalurgiju i time stekla zvanje diplomiranog inženjera metalurgije.

Doktorske studije na studijskom programu Metalurško inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru upisala je školske 2015/2016. god. Na doktorskim studijama je sve ispite položila sa ocenom 10. Autor je i koautor više radova objavljenih u časopisima međunarodnog i nacionalnog značaja, kao i radova saopštenih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja.

Naučne oblasti njenog rada obuhvataju termodinamiku višekomponentnih metalnih materijala i eksperimentalne metode karakterizacije legura.

---

## 10. OBJAVLJENI RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

---

### I. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu, M22

1. Ivana Manasijević, Ljubiša Balanović, Tamara Holjevac Grgurić, Duško Minić, Milan Gorgievski, Study of microstructure and thermal properties of the low-melting Bi–In eutectic alloys, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136 (2019) 643–649.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7679-8>

### II. Rad u međunarodnom časopisu, M23

1. Ivana Manasijević, Ljubiša Balanović, Tamara Holjevac Grgurić, Duško Minić, Milan Gorgievski, Study of Microstructure and Thermal Properties of the Low Melting Bi-In-Sn Eutectic Alloys, *Materials Research*, 21(6) (2018): e20180501.  
<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0501>
2. Ivana Manasijević, Ljubiša Balanović, Duško Minić, Milan Gorgievski, Uroš Stamenković, Investigation of latent heat of melting and thermal conductivity of the low-melting Bi-Sn-Zn eutectic alloy, *Kovove Materialy - Metallic Materials*, 57 (4) (2019) 267-273.  
[http://dx.doi.org/10.4149/km\\_2019\\_4\\_267](http://dx.doi.org/10.4149/km_2019_4_267)

### III. Saopštenje sa međunarodnog skupa, štampano u celini, M33

1. Ivana Manasijević, Ljubiša Balanović, Tamara Holjevac Grgurić, Milan Gorgievski, Duško Minić, Milena Premović, Microstructure and thermal analysis of the low melting Bi–In eutectic alloys, 17th International Foundrymen Conference, Hi-tech casting solution and knowledge based engineering, Opatija, May 16th – 18th, 2018, PROCEEDINGS BOOK (CD electronic edition), pp. 334-342.
2. Ivana Manasijević, Ljubiša Balanović, Tamara Holjevac Grgurić, Emi Govorčin Bajsić, Investigation of thermal properties of the Ga–In and Ga–Sn eutectic alloys, 18th International Foundrymen Conference, Coexistence of material science and sustainable technology in economic growth Sisak, Croatia, May 15th-17th, 2019, Proceedings book (electronic edition), pp. 295-307.

### IV. Saopštenje sa međunarodnog skupa, štampano u izvodu, M34

1. Ivana Manasijević, Ljubiša Balanović, Uroš Stamenković, Duško Minić, Milan Gorgievski, Thermal conductivity of the low-melting Bi-In eutectic alloys, Metallurgical and Materials Engineering Congress of South-East Europe MME SEE 2019, June, 5<sup>th</sup>-7<sup>th</sup> 2109, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, pp. 56.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Ивана И. Манасијевић

број индекса 1/15

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Термодинамичка анализа и карактеризација фазно-променљивих легура на бази бизмута и галијума**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Бору, \_\_\_\_\_

Потпис аутора

\_\_\_\_\_

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије  
докторског рада**

Име и презиме аутора Ивана И. Манасијевић

Број индекса 1/15

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Термодинамичка анализа и карактеризација фазно-променљивих  
легура на бази бизмута и галијума

Ментор проф. др Љубиша Балановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Бору, \_\_\_\_\_

**Потпис аутора**

\_\_\_\_\_

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Термодинамичка анализа и карактеризација фазно-променљивих легура на бази бизмута и галијума**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Бору, \_\_\_\_\_

**Потпис аутора**

\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство - некомерцијално – без прераде.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прераде.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство - делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.