



Prediction of thermodynamic properties associated with six component alloys, Pb-free quaternary and ternary alloys

Hüseyin Arslan^{1,2*} , Ali Doğan¹ 

¹Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, Avsar Campus, Onikişubat, Kahramanmaraş, 46100, Turkey

²Kahramanmaraş Sutcu Imam University, Institute of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, Avsar Campus, Onikişubat, Kahramanmaraş, 46100, Turkey

Highlights:

- Modeling of micro tools using analytical methods
- Effect of spindle speed on stability diagrams
- Calculation of tool vibration during micro milling operations

Keywords:

- Geometrical model
- Redlich-kister coefficients
- Excess gibbs energy
- Excess gibbs enthalpy
- Thermodynamic model

Article Info:

Received: 07.03.2017

Accepted: 07.11.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416431

Correspondence:

Author Hüseyin Arslan,

e-mail:

arslan@ksu.edu.tr

phone: +90 344 300 1433

Graphical/Tabular Abstract

In this study, Chou's general solution model (GSM) and the geometric models were applied to six components liquid and quaternary, ternary liquid alloys for high temperature. In all geometric models, the enthalpy and partial enthalpies of mixing of liquid Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu of six components for the cross sections, $x_{Ni}/x_{Cr}=1$, $x_{Ni}/x_{Co}=1$, $x_{Cr}/x_{Co}=1$, $r=x_{Al}/x_{Ti}$, Pb-free quaternary Au-In-Sn-Zn alloy for the cross section, $x_{In}/x_{Sn}=2$, $x_{Sn}/x_{Zn}=1$ and ternary In-Pd-Sn alloy for the cross section, $x_{In}/x_{Sn}=1$ have been evaluated at the temperatures 2000 K, 773 K and 1173 K, respectively, in order to compare with the experimental results. Generally speaking, it is seen that there is an agreement between the results of geometric models and those of three experimental results.

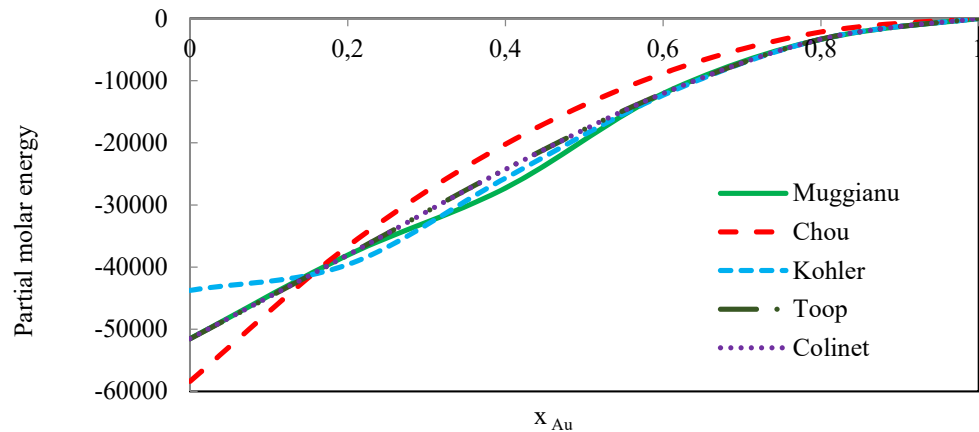


Figure A. For $r=6$, partial excess energy of Cu for the mixing in the liquid Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu system at 2000 K using the different models.

Purpose: In this study, Chou's general solution model (GSM) and the traditional geometric models were applied to liquid Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu, Au-In-Sn-Zn and In-Pd-Sn alloys for high temperature.



Theory and Methods: In this study, some models known as geometric model Chou's general solution method, Kohler, Muggianu, Toop and Colinet models were used to calculate Gibbs energy and enthalpies of three, four and six component liquid alloys.

Results: The results obtained from the models used in this study were found to be mutually compatible.

Conclusion: Generally speaking, it was understood that almost all of the models gave results close to the experimental results, but the GSM model supported other models in all models.



Çok bileşenli kurşunsuz alaşımlara eşlik eden termodinamik özelliklerin belirlenmesi

Hüseyin Arslan^{1,2*} , Ali Doğan¹ 

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Avşar Kampüsü, Onikişubat, Kahramanmaraş, 46100, Türkiye

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimleri ve Mühendisliği Bölümü, Avşar Kampüsü, Onikişubat, Kahramanmaraş, 46100, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Mikro takımlar analitik yöntemler ile modellenmesi
- İş mili devir hızının kararlılık üzerindeki etkileri
- Mikro frezeleme işleminde takım titreşiminin hesaplanması

Makale Bilgileri

Geliş: 07.03.2017

Kabul: 07.11.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416431

Anahtar Kelimeler:

Geometrik modeller,
redlich-kister katsayıları,
fazlalık gibbs enerjisi,
fazlalık gibbs entalpisi,
termodinamik modeller

ÖZET

Bu çalışmada, üç, dört ve altı bileşenli sıvı alaşımlara, yüksek sıcaklıklar için, Chou'nun genel çözüm modeli (GÇM) ve geleneksel geometrik modeller uygulandı. Tüm geometrik modeller, deneysel sonuçlarla karşılaştırmak amacıyla altı bileşenli Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu sıvı karışımın entalpileri ve kısmi entalpileri, $x_{Ni}/x_{Cr}=1$, $x_{Ni}/x_{Co}=1$, $x_{Cr}/x_{Co}=1$, $r=x_{Al}/x_{Ti}$ oranları, dört bileşenli kurşunsuz Au-In-Sn-Zn alaşımının $x_{In}/x_{Sn}=2$, $x_{Sn}/x_{Zn}=1$ oranı ve üç bileşenli In-Pd-Sn alaşımının $x_{In}/x_{Sn}=1$ oranı için sırasıyla 2000 K, 773 K ve 1173 K sıcaklıklarında belirlendi. Geometrik modellerden elde edilen sonuçlar deneylerden elde edilenlerle karşılaştırılmış ve uyum içinde oldukları görülmüştür.

Prediction of thermodynamic properties associated with six component alloys, Pb-free quaternary and ternary alloys

H I G H L I G H T S

- Modeling of micro tools using analytical methods
- Effect of spindle speed on stability diagrams
- Calculation of tool vibration during micro milling operations

Article Info

Received: 07.03.2017

Accepted: 07.11.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416431

Keywords:

Geometrical model,
redlich-kister coefficients,
excess gibbs energy,
excess gibbs enthalpy,
thermodynamic model

ABSTRACT

In this study, Chou's general solution model (GSM) and the traditional geometric models were applied to six components liquid and quaternary liquid alloys for high temperature. In order to compare with the experimental results, for all geometric models, the enthalpy and partial enthalpies of mixing of liquid Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu of six components for the investigated cross sections, $x_{Ni}/x_{Cr}=1$, $x_{Ni}/x_{Co}=1$, $x_{Cr}/x_{Co}=1$, $r=x_{Al}/x_{Ti}$, Pb-free quaternary Au-In-Sn-Zn alloy for the investigated cross section, $x_{In}/x_{Sn}=2$, $x_{Sn}/x_{Zn}=1$ and ternary In-Pd-Sn alloy for the investigated cross section, $x_{In}/x_{Sn}=1$ were determined at 2000 K, 773 K and 1173 K, respectively.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: arslan@ksu.edu.tr, adoganf@gmail.com / Tel: +90 505 457 3908

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Al-Cr ve Cr-Ni esaslı alaşım sistemleri, çok bileşenli endüstriyel alaşım serisine temel oluşturduğu için teknik ve ticari açıdan büyük öneme sahiptir. Söz konusu alaşımların özelliklerini bilmek, yüksek sıcaklık alaşımları için güvenilir malzemeler tasarlamak ve geliştirmek için gereklidir. Öte yandan, Ni-Cr-Co-Al sistemi hem korozyona karşı dirençli hem implantlarda kullanılan [1-3] ayrıca yüksek sıcaklık şiddetli çevresel koşullara karşı dirençli ve birçok farklı uygulamada önemli bir rol oynayan Ni bazlı süper alaşımların üretimi için büyük ve pratik bir öneme sahiptir. Ni-Cr-Co-Al sisteminin termodinamiğine yönelik bazı çalışmalar yapılmıştır [4-6]. Yukarıda belirtilen yüksek sertlik, mükemmel aşınma direnci, korozyon direnci ve biyoyumluluk özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalar için Co-Cr-Ti alaşımlarının mükemmel adaylar olduğu bilinmektedir. Kurşun ve kurşun içeren malzemeler insan yaşamı ve çevre için tehdit oluşturan kimyasal maddeler arasında en önde gelen maddelerdendir. Öte yandan, son zamanlarda, özellikle yüksek sıcaklıklı kurşunsuz lehimler olarak olası uygulamaları nedeniyle, Sn-Zn esaslı alaşımlara verilen önem çok dikkat çekmektedir [7, 8]. Kurşunsuz lehimlerin lehimleme süreci ve birleşme (kontakt) amaçlı çalıştırılması oldukça önemli olduğundan; In, Sn ve Zn lehim alaşımı ya alaşım bileşenleri veya Au lehim bileşeninin kendisi veya olası bir gövde elemanı olarak, Au-In-Sn-Zn dört bileşenli alaşım sistemi bu çalışmada dikkate alınmaktadır. Au esaslı alaşımlar iyi mekanik ve termal özellikleri ile korozyon tutarlılığıyla tanınır ve potansiyel aday olarak kabul edilebilir. Bu sistemler arasında Au-In-Sn-Zn dört bileşenli alaşım sistemi dikkate alınmış ve yukarıda sözü edilen sıvı Au-In-Sn-Zn alaşımlarının karışımının kısmi ve integral entalpileri 500°C'de beş adet üçlü kesit: $In_{0,800}Sn_{0,100}Zn_{0,100}$, $In_{0,550}Sn_{0,225}Zn_{0,225}$, $In_{0,100}Sn_{0,800}Zn_{0,100}$, $In_{0,450}Sn_{0,450}Zn_{0,100}$ ve $In_{0,225}Sn_{0,550}Zn_{0,225}$ için ölçümler yapılmıştır [9]. Yukarıda bahsedilen alaşıma ek olarak, elektronik için mevcut ve en umut verici olan kurşunsuz lehimlerin birçoğu, düşük oranda gümüş ve / veya bakır ilave edilmiş düşük erime dereceli bir baz alaşım olarak kalay veya kalay ve indiyum içerir. Nikel veya paladyum katmanları sıklıkla temas malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bu durum, lehimleme esnasında ve lehimlenmiş cihazların çalışması sırasında ortaya çıkan işlemlerin anlaşılmasına yönelik olarak, iki adet Ag-Cu-Ni-Sn ve Ag-In-Pd-Sn dördü sistem ve üç adet In-Sn-Zn, In-Pd-Sn ve Ag-In-Sn üçlü sisteminin önemine dikkat çekmektedir. Son zamanlarda, Pb-içermeyen Au-In-Sn-Zn alaşımlarının ikili ve üçlü termodinamik özellikleri ile ilgili literatür araştırması, Boulouiz ve Sabbarın yayınlarında ayrıntılı olarak bulunabilir [9]. Yapılan literatür araştırmasında, Au-In-Zn üçlü ve Au-In-Sn-Zn dördü sistemleri için karışımın entalpileri ve kısmi entalpileri hakkında literatürde pek fazla veri elde edilememiştir.

Bunun yanı sıra, bu çalışmadaki Ni-Cr-Co-Al esaslı sistemin tam termodinamik verileri literatürde henüz mevcut değildir. Yapılan çalışmanın çok az olması ve yüksek erime sıcaklık

noktasına dayanan deneyler yapma zorlukları göz önüne alındığında, altı bileşenli sıvı Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu, dördü Au-In-Sn-Zn ve üçlü In-Pd-Sn alaşımlarını teorik olarak farklı termodinamik ekstrapolasyon modelleri vasıtasıyla çalışmak, sunulan bu çalışmada büyük bir önem arz etmektedir. Genel olarak, nispeten yüksek inceleme sıcaklıkları ve deney yapma ve ölçüm aşamasında bazı metallerin buharlaşması, deneysel ölçümün yapılmasını zorlaştırmasının yanında, deneylerin maliyetini de yükseltmektedir. Termodinamik tahmin yöntemleri uygulanmasının nedenlerinden ve en önemlilerinden biri de budur. Bir reaksiyonun gerçekleşme ihtimali, fazların kararlılığı ve yüzey gerilimi gibi birçok fiziksel özellik gibi tüm metalürjik işlemler için alaşım sistemlerinin termodinamik özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Söz konusu metalürjik işlemlerin hepsi için karışımın entalpisi olarak bilinen ve kalorimetrik ölçümlerle deneysel olarak belirlenebilen bir niceliğin bilinmesi gereklidir.

Bu çalışmada, yukarıda bahsedilen hususları göz önünde bulundurarak, altı bileşenli sıvı Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu, Pb-içermeyen dört bileşenli Au-In-Sn-Zn ve üç bileşenli In-Pd-Sn alaşımlarında integral ve kısmi molar entalpiler, sırasıyla 2000 K, 773 K ve 1173 K'de hesaplanmıştır. Buna ilave olarak, GÇM olarak kısaltılan Chou'nun genel çözüm yöntemi [10], Kohler [11], Muggianu [12], Toop [13] ve Colinet [14] gibi geleneksel modeller karışımın integral ve kısmi molar entalpilerin hesaplanması için kullanılmış ve ölçümlerin sonuçlarının ekstrapolasyon modellerinden bulunan değerlerle bir karşılaştırılması yapılmıştır

2. GEOMETRİK MODELLERİN TEMELLERİ (FUNDAMENTALS OF GEOMETRIC MODELS)

Yukarıda bahsedilen güçlüklerden dolayı, termodinamik verilerin çoğunun deneylerden ziyade teorik modelden elde edileceği bilinmektedir. Söz konusu hesaplama için geleneksel geometrik modeller arasında alaşım sistemlerinin termodinamik özelliklerini belirlemek için önemli bir rol oynayan Kohler, Muggianu, Toop, Colinet modelleri gibi birçok model mevcuttur. Bu nedenle, bu modeller birkaç on yıl boyunca basit ve etkili olmuş ve termodinamik özellikleri tahmin etmede ve faz diyagramlarını hesaplamada kullanılmıştır. Bununla birlikte, söz konusu modeller uygulamalarını kısıtlayan bazı sorunlara yol açmaktadır. Üstelik alaşım sistemlerinin tüm bileşenlerini belli bir düzene göre sıralamak için bu modellere insan müdahalesi de gerektirmektedir. Sonuç olarak, bir hesaplama yapmak için bütün bu kusurların üstesinden gelebilen [15, 16] GÇM modeli bu problemlere bir çözüm olarak önerilmiştir. Buna ilaveten, bu modelle bir üçlü sistemdeki asimetric ve simetric olma problemi de ortadan kalkmaktadır. Buradaki kilit adım, bir i j sistemindeki bileşen i ' den bileşen j ' ye kadar, aşağıda verilen benzerlik katsayısı ile tanımlanan benzerlik katsayısını geometrik modele Eş. 1'deki gibi ilave etmektir:

$$\xi_{ij}^k = \left(1 + \frac{n(i,j,k)}{n(i,j,ik)} \right)^{-1} \quad (1)$$

Burada, n (ij, ik) fonksiyonu, ij ve ik ikililerin fazlalık (excess) Gibbs serbest enerjisiyle ilgili "kare sapmaların toplamı" olarak bilinmektedir. (Eş. 2)

$$n(ij, kl) = \int_0^1 (G_{ij}^{Fazlalik} - G_{ik}^{Fazlalik}) dX_i \quad (2)$$

Cebirsel işlem yoluyla n (ij, ik) 'in tanımındaki integrali hesaplamak yerine bazı bilim adamları tarafından basit bir hesaplama yöntemi sunulmaktadır [17, 18].

Fazlalık Gibbs enerji fonksiyonunun temel denklemi Eş. 3'deki gibidir:

$$\begin{aligned} G^{Fazlalik} = & X_1 X_2 \sum_{k=0}^n A_{12}^k (2X_{1(12)} - 1)^k \\ & + X_1 X_3 \sum_{k=0}^n A_{13}^k (2X_{1(13)} - 1)^k \\ & + X_1 X_4 \sum_{k=0}^n A_{14}^k (2X_{1(14)} - 1)^k \\ & + X_1 X_5 \sum_{k=0}^n A_{15}^k (2X_{1(15)} - 1)^k \\ & + X_1 X_6 \sum_{k=0}^n A_{16}^k (2X_{1(16)} - 1)^k \\ & + X_2 X_3 \sum_{k=0}^n A_{23}^k (2X_{2(23)} - 1)^k \\ & + X_2 X_4 \sum_{k=0}^n A_{24}^k (2X_{2(24)} - 1)^k \\ & + X_2 X_5 \sum_{k=0}^n A_{25}^k (2X_{2(25)} - 1)^k \\ & + X_2 X_6 \sum_{k=0}^n A_{26}^k (2X_{2(26)} - 1)^k \\ & + X_3 X_4 \sum_{k=0}^n A_{34}^k (2X_{3(34)} - 1)^k \\ & + X_3 X_5 \sum_{k=0}^n A_{35}^k (2X_{3(35)} - 1)^k \\ & + X_3 X_6 \sum_{k=0}^n A_{36}^k (2X_{3(36)} - 1)^k \\ & + X_4 X_5 \sum_{k=0}^n A_{45}^k (2X_{4(45)} - 1)^k \\ & + X_4 X_6 \sum_{k=0}^n A_{46}^k (2X_{4(46)} - 1)^k \\ & + X_5 X_6 \sum_{k=0}^n A_{56}^k (2X_{5(56)} - 1)^k \end{aligned} \quad (3)$$

Burada, x_i ($i = 1, \dots, 6$) altı bileşenli alaşımların mol kesirleri, A_{ij}^k , ikili " ij " alaşımı için bileşimden bağımsız, sadece sıcaklığa bağlı olan parametrelerdir. İkili bir alaşım sisteminin fazlalık Gibbs enerjisini ifade etmek için

genellikle aşağıdaki şekilde Redlich-Kister (R-K) tipi bir polinom kullanılır. (Eş. 4)

$$G^{Fazlalik} = X_i X_j \sum_{k=1}^m A_{ij}^k (X_i - X_j)^k \quad (4)$$

Burada X_i ve X_j sırasıyla i - j ikili sistemindeki i ve j bileşenin mol kesirlerini gösterir. k çift olduğunda $A_{ij}^k = A_{ji}^k$ ve k tek olduğunda ise $A_{ij}^k = -A_{ji}^k$ sağlanır. Eş. (5) teki W_{ij} , tekabül eden her bir ikili kompozisyon noktasının ağırlık olasılık fonksiyonunu temsil eder ve Eş. 5'deki gibi verilir:

$$W_{ij} = \frac{x_i x_j}{x_i x_j} \quad (5)$$

Çok bileşenli bir sistemdeki bileşenlerin kompozisyonu ile ij ikili sistemindeki i ve j 'nin seçilen kompozisyonları arasındaki bir bağıntı X_{ij} ikili sistemin kompozisyonunu göstermek üzere Eş. 6'daki gibi tanımlanabilir:

$$X_{ij} = x_i + \sum_{k=1, k \neq i, j}^m x_k \xi_{ij}^k \quad (6)$$

Basitliklerinden dolayı kullanılan dört geleneksel model genel olarak iki sınıfa ayrılabilir. Bunlar; simetrik olarak Kohler, Muggianu ve Colinet modelleri ve asimetrik Toop ve Hillert [19] modelleridir. Asimetrik bir model kullanımının daha uygun olması halinde simetrik bir model kullanılması genellikle hatalara neden olabilir.

Bu çalışmada, altı bileşenli sıvı Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu, Au-In-Sn-Zn ve In-Pd-Sn alaşımlarının fazlalık enerjisini, kısmi fazlalık enerjisini ve integral ve kısmi entalpilerini hesaplamada dört farklı geleneksel ekstrapolasyon modeli kullanılmıştır. Bu alaşım sistemleri sırasıyla on beş, altı ve üç adet ikili alt sistemleri içermektedir.

Öte yandan, ekstrapolasyon yöntemleri genel formda [20] :

$$G^{Fazlalik} = \sum_i^{n-1} \sum_{j=i+1}^n W G_{ikili}^{Fazlalik}(x_i, x_j) \quad (7)$$

Eş. 7 olarak ifade edilebilir.

Burada W ağırlık fonksiyonudur ve $G_{ikili}^{Fazlalik}$ ikili tarafta seçilen x_i ve x_j bileşiminin fazlalık Gibbs serbest enerjisidir.

Simetrik modellerden Kohler yöntemi Eş. 8'deki sayısal ifadeyi kullanır :

$$G^{Fazlalik} = \sum_i^n \sum_{j=i+1}^n (x_i + x_j)^2 G_{ikili}^{Fazlalik} \left(\frac{x_i}{x_i + x_j}; \frac{x_j}{x_i + x_j} \right) \quad (8)$$

Bir diğer simetrik model olan Colinet yönteminin ifadesi ise:

$$\begin{aligned} G^{Fazlalik} = & \sum_i^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{x_j}{1 - x_i} G_{ikili}^{Fazlalik}(x_i, 1 - x_i) \\ & + \frac{x_i}{1 - x_j} G_{ikili}^{Fazlalik}(1 - x_j, x_j) \end{aligned} \quad (9)$$

Eş. 9'daki gibi verilmektedir.

Halen, Muggianu modeli ağırlıklı olarak üçlü ve yüksek mertebeden sistemlerin optimizasyonunda araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. Bu modelde, n bileşenli bir sistemdeki bir fazın fazlalık Gibbs enerjisi Eş. 10'daki sayısal ifadeyle verilmektedir:

$$G^{Fazlalık} = \sum_i^n \sum_{j=i+1}^n \frac{4 x_i x_j}{(1 + x_i - x_j)(1 + x_j - x_i)} G_{ij}^{Fazlalık} \left(\frac{(1+x_i-x_j)}{2}; \frac{(1+x_j-x_i)}{2} \right) \quad (10)$$

Diğer yöntemlerin aksine, Toop modeli, simetrik olmayan bir yöntemdir ve sayısal ifadesi Eş. 11'deki kapalı formda verilmektedir:

$$G^{Fazlalık} = \sum_i^n \sum_{j=i+1}^n \frac{x_j}{(1 - x_i)} G_{ij}^{Fazlalık} (x_i; 1 - x_i) + \frac{x_z}{(1 - x_i)} G_{ik}^{Fazlalık} (x_i; 1 - x_i) + (1 - x_i)^2 G_{jk}^{Fazlalık} \left(\frac{x_j}{x_j+x_k}; \frac{x_k}{x_j+x_k} \right) \quad (11)$$

Bu ifadeden açıkça görülmektedir ki, i-k ve j-k ikilileri boyunca noktalar benzer bir şekilde seçilirken i-j ikili sistemi boyunca nokta farklı olarak seçilir. Bu nedenle, geleneksel olarak Toop yöntemi, ikili alaşım sistemlerinden birinin

diğer ikili alaşım sistemlerinden çok farklı davrandığı durumlarda kullanılır.

Çok bileşenli sistemlerin kısmi fazlalık enerjisi için, son zamanlarda birkaç makale yayımlanmış bulunmaktadır [21]. Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu, Au-In-Sn-Zn ve In-Pd-Sn alaşım sistemlerinde bileşenlerin kısmi fazlalık enerjisi Eş. 12'deki gibi ifade edilebilir:

$$R T \ln \gamma_i = G^{Fazlalık}_i = G^{Fazlalık} + \sum_{j=1}^n (\delta_{ij} - x_i) \frac{\partial G^{Fazlalık}}{\partial x_j} \quad (12)$$

Burada δ_{ij} , Kronecker sembolüdür. Eş. (2)'de görülen, $\partial G^{Fazlalık} / \partial x_j$ diferansiyel ifadelerinin açık şekilleri bu çalışmadaki yazarlar tarafından yapılan önceki bir çalışmada verilmiştir [22].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

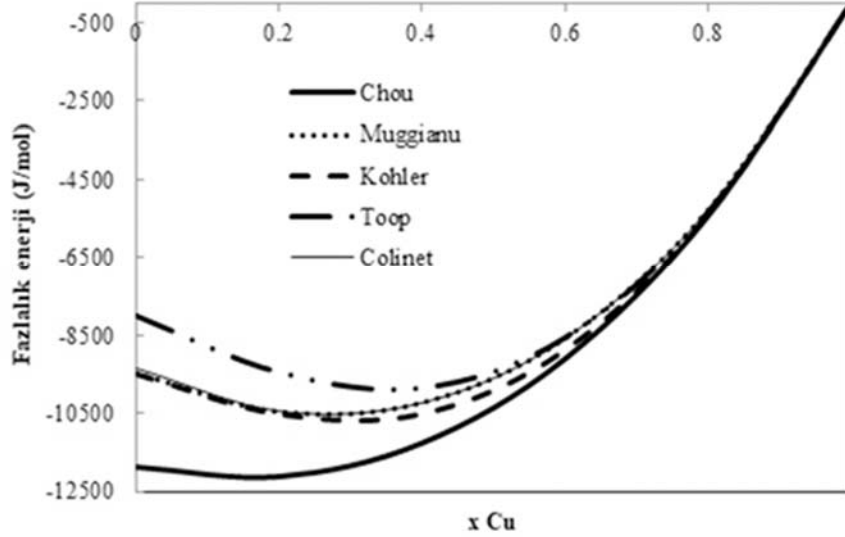
Tablo 1'de verilen Redlich-Kister parametreleri ve Tablo 2'deki benzerlik katsayıları kullanarak, incelenen $x_{Ni} / x_{Cr} = 1$, $x_{Ni} / x_{Co} = 1$, $x_{Cr} / x_{Co} = 1$, $r = x_{Al} / x_{Ti} = 1$ kesiti için Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu alaşımları için fazlalık Gibbs serbest enerjilerinin değerleri, ikili alaşımların erime sıcaklıkları üzerinde olan 2000 K sıcaklıktaki GÇM modeli ile hesaplanan değerleri grafik olarak çizilmiş ve geometrik modellerden elde edilenlerle birlikte Şekil 1'de verilmiştir. Buna ilaveten, söz konusu çalışmada, $r = 1$ için, geleneksel farklı modeller kullanılarak 2000 K'da sıvı Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu sisteminde Cu'nun kısmi fazlalık enerjisi hesaplanmış ve

Tablo 1. 2000 K de Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu sisteminin onbeş sıvı fazı için Redlich-Kister parametreleri (Redlich-Kister parameters for fifteen liquid phases of the Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu system at 2000 K).

Sistem i-j	$A_{ij}^0(T)$	$A_{ij}^1(T)$	$A_{ij}^2(T)$	References
Ni-Cr (1-2)	-8368	0	0	[23]
Ni-Co (1-3)	3347	0	0	[23]
Ni-Al (1-4)	-147728,5 - 134,178T + 0,13924T ² - 2,7313 * 10 ⁻⁵ T ³	-55647,5 - 3,972T	0	[24]
Ni-Ti (1-5)	-160526,9 + 44,15253 T	-88542,4 + 44,63193 T	0	[25]
Ni-Cu (1-6)	12050 +1,291 T	1861,6 +0,942 T	0	[26]
Cr-Co (2-3)	-8368	0	0	[23]
Cr-Al (2-4)	- 46442	0	0	[24]
Cr-Ti (2-5)	5250	1500	0	[27]
Cr-Cu (2-6)	62797,75 - 18,952T	1183,91	0	[28]
Co-Al (3-4)	-281347 + 118,003T	174264 + 0,379T + 0,03612T ²	0	[25]
Co-Ti (3-5)	-119780 + 15,06T	-2163	0	[29]
Co-Cu(3-6)	31500 - 1,3 T	-595	3700	[30]
Al-Ti (4-5)	-118048 + 41,972T	-23613 + 19,704T	34757 - 13,844 T	[31]
Al-Cu (4-6)	-64097+ 8,555 T	32148 - 7,118 T	5915 - 5,889 T	[32]
Ti -Cu (5-6)	5487 - 9,727 T	0	0	[33-35]

Tablo 2. 2000 K de Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu sistemi için benzerlik katsayıları
(Similarity coefficients for the Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu system at 2000 K).

$\xi_{1(12)}^{(3)}$	$\xi_{1(12)}^{(4)}$	$\xi_{1(12)}^{(5)}$	$\xi_{1(12)}^{(6)}$	$\xi_{1(13)}^{(2)}$	$\xi_{1(13)}^{(4)}$
1	0	0,956423	0,323439766	0,5	0,328519
$\xi_{1(13)}^{(5)}$	$\xi_{1(13)}^{(6)}$	$\xi_{1(14)}^{(2)}$	$\xi_{1(14)}^{(3)}$	$\xi_{1(14)}^{(5)}$	$\xi_{1(14)}^{(6)}$
0,39763	0,163196057	0,776131	0,411798	0,218505	0,841407499
$\xi_{1(15)}^{(2)}$	$\xi_{1(15)}^{(3)}$	$\xi_{1(15)}^{(4)}$	$\xi_{1(15)}^{(6)}$	$\xi_{1(16)}^{(2)}$	$\xi_{1(16)}^{(3)}$
0,404527	0,94925	0,295167	0,689717114	0,833712389	0,384777391
$\xi_{1(16)}^{(4)}$	$\xi_{1(16)}^{(5)}$	$\xi_{2(23)}^{(1)}$	$\xi_{2(23)}^{(4)}$	$\xi_{2(23)}^{(5)}$	$\xi_{2(23)}^{(6)}$
0,677288528	0,902181408	0	0,168569	0,02734	0,443416088
$\xi_{2(24)}^{(1)}$	$\xi_{2(24)}^{(3)}$	$\xi_{2(24)}^{(5)}$	$\xi_{2(24)}^{(6)}$	$\xi_{2(25)}^{(1)}$	$\xi_{2(25)}^{(3)}$
0,483222	0,220333	0,934801	0,987206395	0,030023	0,020202
$\xi_{2(25)}^{(4)}$	$\xi_{2(25)}^{(6)}$	$\xi_{2(26)}^{(1)}$	$\xi_{2(26)}^{(3)}$	$\xi_{2(26)}^{(4)}$	$\xi_{2(26)}^{(5)}$
0,628051	0,499801088	0,912948389	0,985305937	0,46848248	0,203502348
$\xi_{3(34)}^{(1)}$	$\xi_{3(34)}^{(2)}$	$\xi_{3(34)}^{(5)}$	$\xi_{3(34)}^{(6)}$	$\xi_{3(35)}^{(1)}$	$\xi_{3(35)}^{(2)}$
0,423908	0,558743	0,539924	0,633479405	0,965911	0,423145
$\xi_{3(35)}^{(4)}$	$\xi_{3(35)}^{(6)}$	$\xi_{3(36)}^{(1)}$	$\xi_{3(36)}^{(2)}$	$\xi_{3(36)}^{(4)}$	$\xi_{3(36)}^{(5)}$
0,68994	0,710409825	0,762297737	0,988258539	0,621793238	0,884385451
$\xi_{4(45)}^{(1)}$	$\xi_{4(45)}^{(2)}$	$\xi_{4(45)}^{(3)}$	$\xi_{4(45)}^{(6)}$	$\xi_{4(46)}^{(1)}$	$\xi_{4(46)}^{(2)}$
0,599386	0,105362	0,662793	0,417050759	0,190258743	0,011293489
$\xi_{4(46)}^{(3)}$	$\xi_{4(46)}^{(5)}$	$\xi_{5(56)}^{(1)}$	$\xi_{5(56)}^{(2)}$	$\xi_{5(56)}^{(3)}$	$\xi_{5(56)}^{(4)}$
0,487501057	0,184240984	0,805793243	0,196606328	0,757175463	0,239944791

**Şekil 1.** Farklı modeller kullanarak 2000 K deki sıvı Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu karışımının $r=1$ için integral molar fazlalık enerjisi (For $r=1$, integral molar excess energy of mixing in the liquid Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu system at 2000 K using the different models).

Şekil 2'de verilmiştir. Bu şekile bakıldığında, bakır kompozisyonundaki bir azalmanın, incelenen alaşım sisteminde karşılıklı kuvvetli bir etkileşme eğilimini temsil eden çok daha fazla negatif fazlalık enerjisine neden olduğu, tüm modellerin karşılaştırılmasından anlaşılmaktadır. Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu alaşımlarının incelenen kesit için kısmi fazlalık Gibbs serbest enerjilerin hesaplanan değerleri için de benzer bir eğilim hemen dikkati çekmektedir. Bakırın kısmi molar

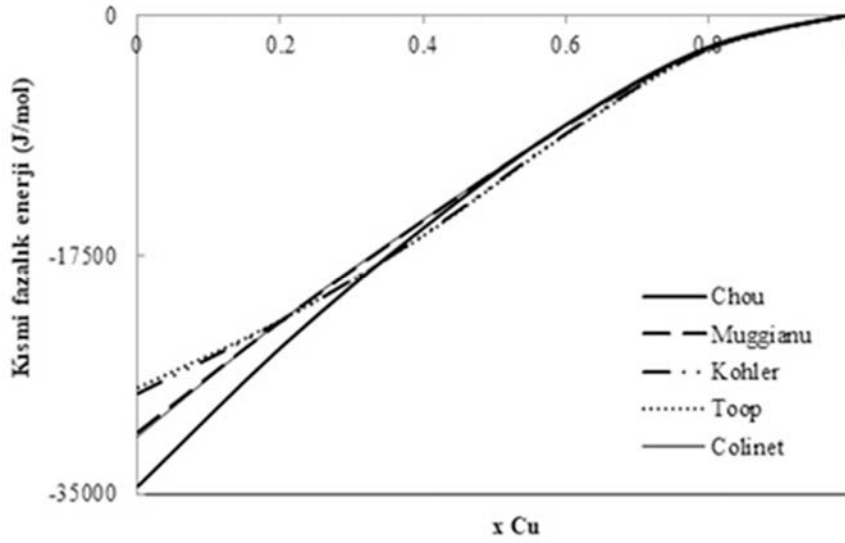
enerjisinin artan Cu içeriğiyle daha az ekzotermik hale geldiği Şekil 2'den açıkça görülebilmektedir.

Kurşunsuz lehim kontaklarının çalışması ve süreci için önem taşıması ve In, Sn ve Zn, lehim alaşımı bileşenleri, Au ise lehim bileşenin kendisi ya da olası bir gövde elemanı olmasından dolayı, bu çalışmada Au-In-Sn-Zn sistemi dikkate alınmıştır. Dört bileşenli alaşımların integral ve

kısmi aşırı entalpi değerleri üzerine dördüncü bileşen olan Au'nin etkilerini teorik olarak belirlemek için, farklı geleneksel yöntemlerle hesaplanan veriler, aynı Au içerikli Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} alaşımlarının deneysel sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (Şekil 3 ve Şekil 4). Bu amaca yönelik olarak, Eş. (1) ve (2), Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} sistemine eşlik eden Redlich-Kister parametrelerini kullanarak Tablo 3'te görülen ikili alaşım sistemleri için 773 K'de hesaplanan benzerlik katsayıları Tablo 4'te verilmiştir. Sonuçlar Şekil 3 ve 4 Kohler modelinden elde edilen karıştırmada Au bileşenin kısmi entalpisi ve karışım entalpisi, bu alaşım sistemi için diğer modellerden elde edilenlerle iyi bir uyum içindedir. Altının kısmi molar entalpisinin, artan Au miktarı ile daha az ekzotermik hale geldiği de açıkça görülmektedir.

Geçen otuz yılda, Cr ve Mn gibi diğer bazı metallerle yapmış oldukları ikili sıvı intermetalik bileşiklerinin entalpileri belirlenmiştir. Faz diyagramlarından türetilebilecek nitel bilgi vasıtasıyla hesaplanan entalpi değerleri, deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Cr ve Mn elementlerine dayanan ikili faz diyagramları için ref. [42]'e başvurulmalıdır.

In-Pd-Sn üçlü alaşım sistemi, gövde olarak Pd ile Ag-In-Sn alaşımlarının bir etkileşimine ilişkin araştırmalar çerçevesinde ilgilenilen sistemlerden biri olmuştur. Bu çalışmada, karışım entalpisi ve kısmi molar entalpilerin deney sonuçları, beş ekstrapolasyon modeline göre 1173 K'da $x_{In} / x_{Sn} = 1$ kesiti için ikili alaşım verilerine dayanarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır. Karışım entalpisi için GÇM dışında tüm modellerin ve kısmi molar entalpi için



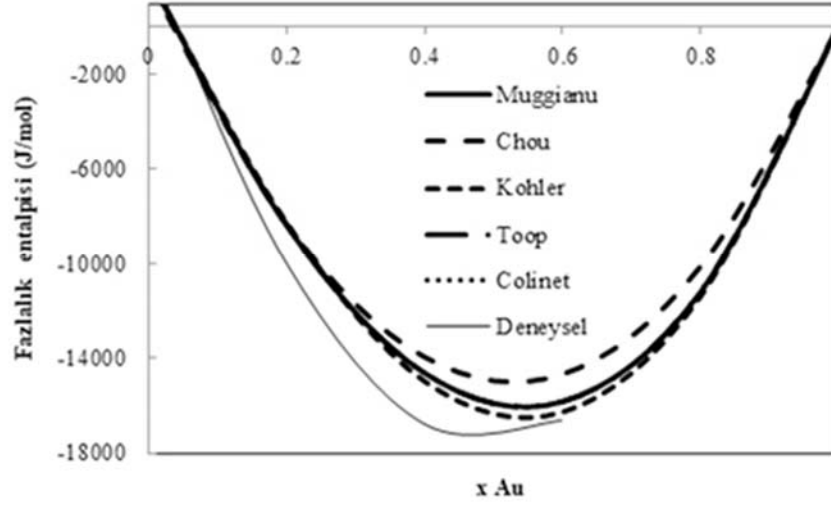
Şekil 2. Farklı modeller kullanarak 2000 K'deki sıvı Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu karışımı için Cu'nun $r=6$ için kısmi fazlalık enerjisi (For $r=6$, partial excess energy of Cu for the mixing in the liquid Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu system at 2000 K using the different models).

Tablo 3. 773 K'de Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} sistemine eşlik eden Redlich-Kister parametreleri (Redlich-Kister parameters associated with Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} system at 773 K).

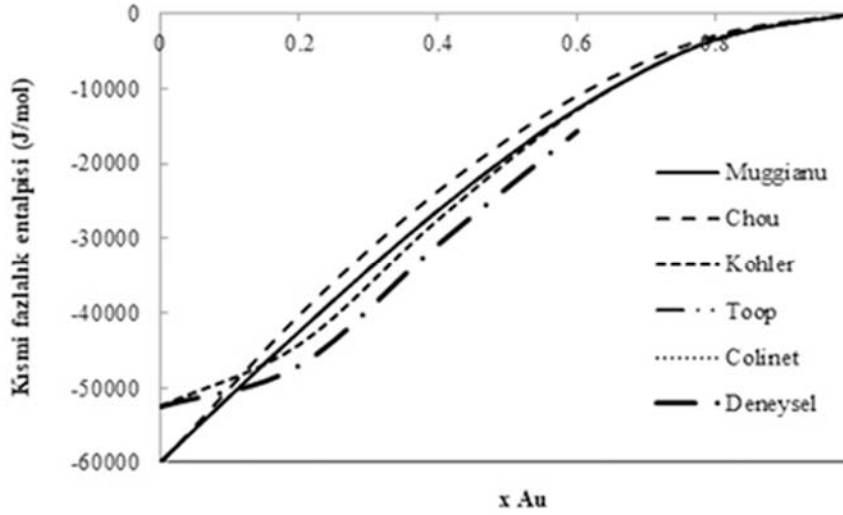
Alloys	$\Omega_{ij}^0(T)$	$\Omega_{ij}^1(T)$	Ref.
Au-In (1-2)	-60620,1	-12008,7	[36]
Au-Sn (1-3)	-48227,2	-17380,3	[37, 38]
Au-Zn (1-4)	-79110,1	-5564,9	[39]
In-Sn (2-3)	-1488	-1041	[40]
In-Zn (2-4)	13095	-2682	[41]
Sn-Zn (3-4)	12728	-5074	[40]

Tablo 4. 773 K'de Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} sistemine eşlik eden benzerlik katsayıları (Similarity coefficients associated with Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} system at 773 K).

$\xi_{1(12)}^{(3)}$	$\xi_{1(12)}^{(4)}$	$\xi_{1(13)}^{(2)}$	$\xi_{1(13)}^{(4)}$	$\xi_{1(14)}^{(2)}$	$\xi_{1(14)}^{(3)}$
0,072927	0,059838	0,110804	0,215891	0,039297	0,108733
$\xi_{2(23)}^{(1)}$	$\xi_{2(23)}^{(4)}$	$\xi_{2(24)}^{(1)}$	$\xi_{2(24)}^{(3)}$	$\xi_{3(34)}^{(1)}$	$\xi_{3(34)}^{(2)}$
0,611914	0,506673	0,391241	0,995551	0,307044	0,995431



Şekil 3. Farklı geleneksel modellerle beraber deneysel verilerin de kullanıldığı 773 K de Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} sıvı karışımının integral fazlalık entalpisi (The integral excess enthalpy of mixing in the liquid Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} system at 773 K using the different traditional models together with the experimental data) [9].

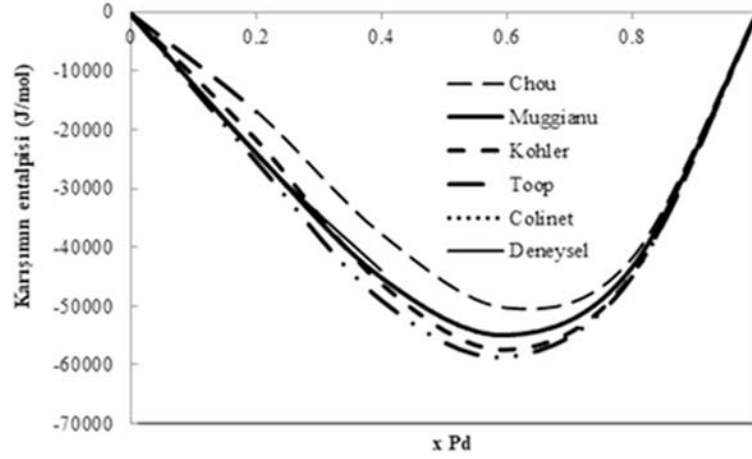


Şekil 4. Farklı geleneksel modellerle beraber deneysel verilerin de kullanıldığı 773 K de Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} sıvı karışımının kısmi fazlalık entalpisi (The partial excess enthalpy of mixing in the liquid Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} system at 773 K using the different traditional models together with the experimental data) [9].

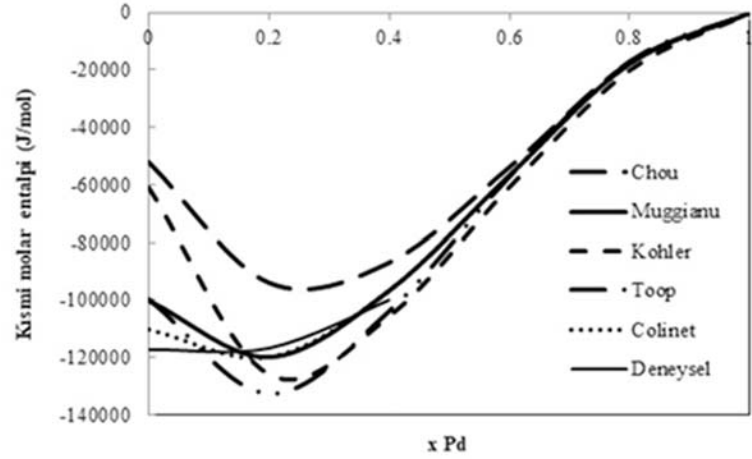
Muggianu ve Colinet modellerinin, bazı modellerin doğruluğunun onanmasıyla ilgili beş model arasında en uygun model olduğu Şekil 5 ve Şekil 6'dan anlaşılmaktadır.

Redlich-Kister parametrelerini kullanarak (Tablo 5), GÇM modelinin prosedürüne göre benzerlik katsayıları ve kare sapmaların toplamı (Tablo 6) hesaplanmış ve değerleri $\xi_{In-Pd} = 0,99029$, $\xi_{Pd-Sn} = 0,008378$ ve $\xi_{Sn-In} = 0,537152$ olarak bulunmuşlardır. Fazlalık entalpisi, ikili alt alaşım sistemler üzerindeki verilerden yararlanarak, geometrik modeller ve GÇM modeli 1173 K'de Pd miktarının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır (Şekil 5). Tablo 6'daki değerlerden, In-Pd ve Pd-Sn'nin karışım integral entalpilerinin In-Sn'ye kıyasla birbirine daha fazla benzediği sonucuna varılabilir. Benzerlik katsayılarının değerleri de simetrik bir sistem

olduğunu göstermektedir. Bu durum, Şekil 7'den de görülebilir. Ayrıca, Denklemlerdeki $\eta_1 = \eta$ (12, 13), $\eta_2 = \eta$ (21, 23) ve $\eta_3 = \eta$ (31, 32) 'nin yok edilmesiyle, $(1-\xi_{In-Pd})(1-\xi_{In-Sn})(1-\xi_{Sn-Pd}) = \xi_{In-Pd}\xi_{In-Sn}\xi_{Sn-Pd}$ denklemi elde edilir. Bu bağıntı kullanılarak, benzerlik katsayılarının değerlerinin doğruluğu aşağıdaki gibi kontrol edilebilir: $(1-\xi_{In-Pd})(1-\xi_{In-Sn})(1-\xi_{Sn-Pd}) = \xi_{In-Pd}\xi_{In-Sn}\xi_{Sn-Pd} = 0,004456$, Bu bağıntıda, üç benzerlik katsayısından herhangi birinin sıfıra yaklaştığında bire yaklaşan bir benzerlik katsayısının olması gerektiği görülebilir. Yukarıda elde edilen sonuçlar, hesaplanan benzerlik katsayılarının doğru olduğunu göstermektedir. Sıvı In-Pd, In-Sn ve Pd-Sn sistemlerinde karışımın fazlalık kısmi molar entalpileri, 1173 K'de Muggianu modeli kullanılarak hesaplanmış ve deneysel verilerden [42] elde edilenlerle uyumlu olarak görülmüştür (Şekil 8).



Şekil 5. Farklı geleneksel modellerle beraber deneysel verilerin de kullanıldığı 1173 K de In-Pd-Sn sıvı karışımının fazlalık entalpisi (The excess enthalpy of mixing in the liquid In-Pd-Sn system at 1173 K using the different geometric models together with the experimental data) [42].



Şekil 6. Farklı geleneksel modellerle beraber deneysel verilerin de kullanıldığı 1173 K de In-Pd-Sn sıvı karışımının fazlalık kısmi molar entalpisi (The excess partial molar enthalpy of mixing in the liquid In-Pd-Sn system at 1173 K using the different geometric models together with the experimental data) [42].

Tablo 5. 1173 K de In-Pd-Sn sıvı sistemine eşlik eden ikili ve üçlü etkileşim parametreleri[42]

(Binary and ternary interaction parameters associated with the liquid In-Pd-Sn system at 1173 K).

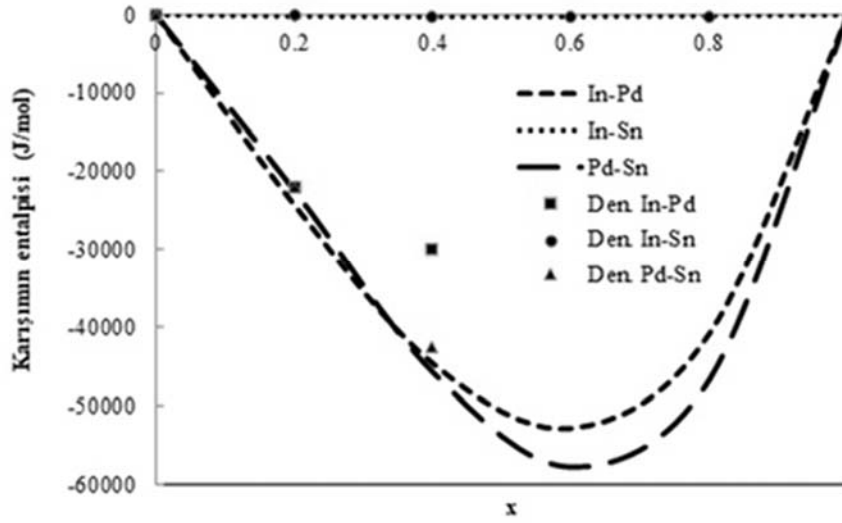
İkili ve Üçlü etkileşim parametreleri k ($J \text{ mol}^{-1}$)	
$A^{(k)}_{\text{In:Pd}}$	0 - 202640
	1 85610
$A^{(k)}_{\text{In:Sn}}$	0 -1481
	1 -499
$A^{(k)}_{\text{Pd:Sn}}$	0 -215814
	1 -126046
$A^{(k)}_{\text{In:Pd:Sn}}$	0 156065
	1 253787
	2 211126

Tablo 6. In-Pd-Sn sistemi için GÇM modeli kullanılarak bulunan karelerin toplamındaki sapmalar ve benzerlik katsayıları

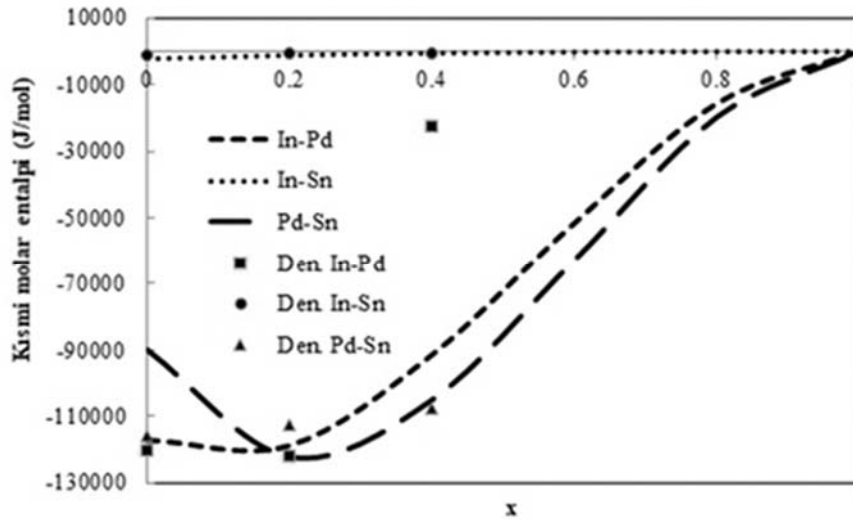
(Similarity coefficients and deviation sum of squares for GSM model applied on In-Pd-Sn).

Karelerin top	
sapmalar η_1 ($J^2 \text{ mol}^{-2}$)	$= 1,384139823 \times 10^9$
η_2 ($J^2 \text{ mol}^{-2}$)	$= 13571191$
η_3 ($J^2 \text{ mol}^{-2}$)	$= 1,61 \times 10^9$
Etkileşim In-Pd In-Sn Pd-In Pd-Sn Sn-In Sn-Pd	
$\eta_3 > \eta_1 \gg \eta_2$	
Benzerlik kat. $\xi_{\text{In-Pd}} = 0,99029$ $\xi_{\text{Pd-Sn}} = 0,008378$ $\xi_{\text{Sn-In}} = 0,537152$	

Açıkça görüleceği üzere, Palladyumun kısmi molar entalpileri, Pd miktarının artmasıyla daha az ekzotermik hale gelmektedir (Şekil 6). Son zamanlarda, çok bileşenli alaşımların termodinamik özelliklerini analiz eden bazı makaleler yapılmıştır ve devam eden diğer bazı çalışmalar da bulunmaktadır [22, 43].



Şekil 7. Muggianu modeliyle beraber deneysel verilerin de kullanıldığı 1173 K de In-Pd, In-Sn and Pd-Sn sıvı karışımlarının fazlalık entalpisi (The excess enthalpies of mixing in the liquid In-Pd, In-Sn and Pd-Sn systems at 1173 K using Muggianu model together with the experimental data) [42].



Şekil 8. Muggianu modeliyle beraber deneysel verilerin de kullanıldığı 1173 K de In-Pd, In-Sn and Pd-Sn sıvı karışımlarının fazlalık kısmi molar entalpisi (The excess partial molar enthalpies of mixing in the liquid In-Pd, In-Sn and Pd-Sn systems at 1173 K using Muggianu model together with the experimental data) [42].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Seçilen $Au_{-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225}}$ ve In-Pd-Sn sistemlerinden alaşımların termodinamik hesaplamaların sonuçları genel olarak bu çalışmada sunulmuş ve sözü edilen kalay bazlı bu potansiyel kurşunsuz lehim alaşımlarının daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Yukarıda bahsedilen GÇM modelini ve simetrik ve asimetric modelleri kullanarak, Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu, Pb-içermeyen Au-In-Sn-Zn alaşımı ve üçlü In-Pd-Sn alaşımları ile ilişkin integral ve kısmi entalpi değerlerini sırasıyla 2000 K, 773 K ve 1173 K'de tespit etmek amacıyla bir spreadsheet programı geliştirildi

Bu çalışmada, GÇM, tipik geleneksel geometrik modeller ve deney sonuçları karşılaştırıldı. Önemli görülen bazı sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu alaşım sisteminin incelenen tüm kompozisyon aralığında fazlalık Gibbs enerjilerinin değerleri negatiftir ve incelenen $x_{Ni} / x_{Cr} = 1$, $x_{Ni} / x_{Co} = 1$, $x_{Cr} / x_{Co} = 1$, $r = x_{Al} / x_{Ti} = 1$ kesiti için fazlalık enerjilerinin en negatif değerleri, Ni-Cr-Co-Al-Ti-Cu alaşımında yaklaşık $-9,5$ kJ / Mol ve -12 kJ / Mol arasında değişmektedir. Ayrıca, bakır için kısmi özellikler, tüm kompozisyon aralığında sözü edilen kesit için ideal davranıştan negatif bir sapmayı da göstermektedir.

$Au_{-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225}}$ alaşım sisteminden görülebileceği üzere, bu alaşımın fazlalık entalpileri Au miktarının yaklaşık 0,5'ten büyük olması durumunda artan Au miktarıyla daha az ekzotermik hale geldiği görülmektedir. Öte yandan, bu alaşımların fazlalık entalpisi Au miktarının yaklaşık olarak 0,5'ten az olması durumunda Au miktarının artmasıyla

ekzotermik olur. Altının kısmi molar entalpilerinin artan Au içeriği ile daha az ekzotermik hale geldiği açıkça görülmektedir. Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} alaşımı kesiti için fazlalık entalpilerinin en negatif değerlerinin, -13 kJ / Mol ve -16 kJ / Mol arasında olduğu hesaplardan tespit edildi.

In-Pd-Sn alaşımının fazlalık entalpisi, Pd miktarı yaklaşık 0,5'ten büyük olduğunda artan Pd miktarıyla daha az ekzotermik hale geldiği tespit edilmiştir. Öte yandan, bu alaşımın fazlalık entalpisi Pd miktarı yaklaşık 0,5'ten düşük olduğunda Pd miktarının artmasıyla daha fazla ekzotermik hale gelir. Ayrıca, paladyumun kısmi molar entalpilerinin artan Pd içeriğiyle daha az ekzotermik hale geldiği açık bir şekilde görülmektedir. In-Pd-Sn alaşımı kesiti için fazlalık entalpilerinin en negatif değerlerinin -57 kJ / Mol ve -48 kJ / Mol arasında olduğu hesaplandı.

Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} alaşım sistemiyle ilişkili seçilen modellerin elde ettiği integral ve kısmi entalpi sonuçları arasındaki bir karşılaştırma karşılıklı olarak bir uyuma olduğunu, özellikle Kohler modeli için deney sonuçlarla oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, genel olarak enerji-kompozisyon trendi aynı olmakla birlikte, enerji veya entalpi açısından farklı değerler göstermektedir. Hesaplanan sonuçlara dayanarak, GÇM modelinin Au-In_{0,550}-Sn_{0,225}-Zn_{0,225} alaşımına uygulanmasının makul ve uygun olmadığını göstermektedir.

Karışım entalpisi için GÇM dışındaki tüm modeller ve kısmi molar entalpide GÇM ve Kohler hariç, In-Pd-Sn alaşımındaki beş model arasında özellikle Muggianu ve Colinet modellerinin en uygun modeller olduğu anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Wei H., Zhang H., Sun X., Dargusch M., Yao X., Interdiffusion within the β -phase region of the Ni-Co-Cr-Al quaternary system, *Journal of Alloys and Compounds*, 493 (1), 507-516, 2010.
2. Fritscher K., Eutectic structures in the Ni-Co-Cr-Al system obtained by plasma spraying and by Bridgman growth, *Journal of Crystal Growth*, 250 (3), 546-557, 2003.
3. Chen Y.-L., Hu Y.-H., Tsai C.-W., Hsieh C.-A., Kao S.-W., Yeh J.-W., Chin T.-S., Chen S.-K., Alloying behavior of binary to octonary alloys based on Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Ti-Mo during mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 477 (1), 696-705, 2009.
4. Huang W., Chang Y., Thermodynamic properties of the Ni-Al-Cr system, *Intermetallics*, 7 (8), 863-874, 1999.
5. Grigorovich K., Krylov A., Experimental investigation and joint description of the thermodynamic properties of Ni-Cr-Al melts, in *Journal of Physics: Conference Series*. 2008. IOP Publishing.
6. Živković D., Balanović L., Manasijević D., Mitovski A., Kostov A., Gomidželović L., Živković Ž., Calculation of thermodynamic properties in quaternary Ni-Cr-Co-Al system, *Journal of the University of Chemical Technology & Metallurgy*, 46 (1), 2011.
7. Saganuma K., Kim S.-J., Kim K.-S., High-temperature lead-free solders: Properties and possibilities, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 61 (1), 64-71, 2009.
8. Kim S., Kim K.-S., Kim S.-S., Saganuma K., Interfacial reaction and die attach properties of Zn-Sn high-temperature solders, *Journal of Electronic Materials*, 38 (2), 266-272, 2009.
9. Boulouiz A., Sabbar A., Pb-free solders: Experimental and calculated enthalpy of mixing of the liquid Au-In-Sn-Zn quaternary system, *Thermochimica Acta*, 575, 151-158, 2014.
10. Chou K.-C., A general solution model for predicting ternary thermodynamic properties, *Calphad*, 19 (3), 315-325, 1995.
11. Kohler F., Estimation of the thermodynamic data for a ternary system from the corresponding binary systems, *Monatsh. Chem*, 91 (4), 738-740, 1960.
12. Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J., Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth-gallium-tin at 723K-choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary-system, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 72 (1), 83-88, 1975.
13. Toop G., Predicting ternary activities using binary data, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 233 (5), 850-&, 1965.
14. Colinet C., Relation between the geometry of ternary phase diagrams and the thermodynamic properties of liquid solutions, *Duplo[^] me d'etudes superieures*, Univ Grenoble, France (Ph. D. Thesis in French), 1967.
15. Chou K.-C., Li W.-C., Li F., He M., Formalism of new ternary model expressed in terms of binary regular-solution type parameters, *Calphad*, 20 (4), 395-406, 1996.
16. Chou K.-C., Wei S.-K., A new generation solution model for predicting thermodynamic properties of a multicomponent system from binaries, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28 (3), 439-445, 1997.
17. Zhang G.-H., Wang L.-J., Chou K.-C., A comparison of different geometrical models in calculating physicochemical properties of quaternary systems, *Calphad*, 34 (4), 504-509, 2010.
18. Zhang G.-H., Chou K.-C., General formalism for new generation geometrical model: application to the thermodynamics of liquid mixtures, *Journal of solution chemistry*, 39 (8), 1200-1212, 2010.
19. Hillert M., Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases, *Calphad*, 4 (1), 1-12, 1980.
20. Cupid D.M., Thermodynamic assessment of the Ti-Al-Nb, Ti-Al-Cr, and Ti-Al-Mo systems, University of Florida, 2009.
21. Plevachuk Y., Sklyarchuk V., Gerbeth G., Eckert S., Novakovic R., Surface tension and density of liquid Bi-Pb, Bi-Sn and Bi-Pb-Sn eutectic alloys, *Surface Science*, 605 (11), 1034-1042, 2011.

22. Arslan H., Analytical determination of partial and integral properties of the six components systems Ni–Cr–Co–Al–Mo–Ti and their subsystems, *Physica B: Condensed Matter*, 438, 48-52, 2014.
23. Kaufman L.,Nesor H., Calculation of the binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt, *Zeitschrift für Metallkunde*, 64, 249-257, 1973.
24. Kaufman L.,Nesor H., Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems—V, *Calphad*, 2 (4), 325-348, 1978.
25. Haiyan L.,Zhanpeng J., A reassessment of the Ti- Ni system, *Calphad*, 17 (4), 415-426, 1993.
26. Miki T., Ishii F.,Hino M., Numerical analysis on Si deoxidation of molten Ni and Ni-Cu alloy by quadratic formalism, *Materials Transactions*, 44 (9), 1817-1823, 2003.
27. Schuster J.C.,Du Y., Thermodynamic description of the system Ti-Cr-C, *Calphad*, 23 (3-4), 393-408, 1999.
28. Liu X., Jiang Z., Wang C.,Ishida K., Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu–Cr–Nb and Cu–Cr–Co systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 478 (1), 287-296, 2009.
29. Davydov A., Kattner U., Josell D., Waterstrat R., Boettinger W., Blendell J.,Shapiro A., Determination of the CoTi congruent melting point and thermodynamic reassessment of the Co-Ti system, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32 (9), 2175-2186, 2001.
30. Palumbo M., Curiotto S.,Battezzati L., Thermodynamic analysis of the stable and metastable Co–Cu and Co–Cu–Fe phase diagrams, *Calphad*, 30 (2), 171-178, 2006.
31. Witusiewicz V., Bondar A., Hecht U.,Velikanova T.Y., The Al–B–Nb–Ti system: IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al–Nb and ternary Al–Nb–Ti systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 472 (1), 133-161, 2009.
32. Gomidželović L., Mihajlović I., Kostov A.,Živković D., Cu-Al-Zn System: Calculation of thermodynamic properties in liquid phase, *Hemijaska industrija*, 67 (1), 157-164, 2013.
33. Kumar K.H., Ansara I., Wollants P.,Delaey L., Thermodynamic optimisation of the Cu-Ti system, *Zeitschrift für Metallkunde*, 87 (8), 666-672, 1996.
34. Dezellus O., Arroyave R.,Fries S.G., Thermodynamic modelling of the Ag–Cu–Ti ternary system, *International Journal Of Materials Research*, 102 (3), 286-297, 2011.
35. Arroyave R., Eagar T.,Kaufman L., Thermodynamic assessment of the Cu–Ti–Zr system, *Journal of alloys and compounds*, 351 (1), 158-170, 2003.
36. Hassam S., Boa D.,Rogez J., Calorimetric investigations of Au–In, In–Sb and Au–In–Sb systems at 973K, *Journal of Alloys and Compounds*, 520, 65-71, 2012.
37. Wang J., Leinenbach C.,Roth M., Thermodynamic modeling of the Au–Ge–Sn ternary system, *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (1), 830-836, 2009.
38. Liu H., Liu C., Ishida K.,Jin Z., Thermodynamic modeling of the Au-In-Sn system, *Journal of electronic materials*, 32 (11), 1290-1296, 2003.
39. Liu H., Ishida K., Jin Z.,Du Y., Thermodynamic assessment of the Au–Zn binary system, *Intermetallics*, 11 (10), 987-994, 2003.
40. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M.,Kelley K.K., Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. 1973, DTIC Document.
41. Rechchach M., Sabbar A., Flandorfer H.,Ipser H., Enthalpies of mixing of liquid In–Sn and In–Sn–Zn alloys, *Thermochimica Acta*, 502 (1), 66-72, 2010.
42. Luef C., Flandorfer H.,Ipser H., Enthalpies of mixing of liquid alloys in the In–Pd–Sn system and the limiting binary systems, *Thermochimica acta*, 417 (1), 47-57, 2004.
43. Arslan H., Dogan A.,Dogan T., An analytical approach for thermodynamic properties of the six-component systems Ni–Cr–Co–Al–Mo–Ti and their subsystems, *The Physics of Metals and Metallography*, 114 (12), 1053-1060, 2013.