

IVANA I. BORISOV
DRAGAN M. MANASIJEVIĆ
DRAGANA T. ŽIVKOVIĆ

Univerzitet u Beogradu,
Tehnički fakultet u Boru,
Bor

NAUČNI RAD

546.57'682'86:544.344:544.015.3

PRORAČUN FAZNIH RAVNOTEŽA U SISTEMU Ag-In-Sb CALPHAD METODOM*

Ternarni sistem Ag-In-Sb spada u grupu potencijalnih legura za bezolovne lemове. U radu su predstavljeni rezultati proračuna faznih ravnoteža navedenog sistema korišćenjem CALPHAD metode. Na osnovu optimiziranih termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme izračunati je izotermalni presek Ag-In-Sb sistema na 400 °C. Izračunati fazni dijagrami vertikalnih preseka iz ugla indijuma i antimona su upoređeni sa DTA rezultatima iz ovog rada i literature i utvrđeno je dobro međusobno slaganje.

Zbog niske cene i dobrih mehaničkih, fizičkih i hemijskih osobina, Pb-Sn legure predstavljaju lemne legure sa najširoom primenom u elektronici. Međutim, toksičnost legura na bazi olova je uslovlila ubrzanu industrijski razvoj novih bezolovnih lemnih materijala kako bi se što pre i u potpunosti izbacile iz upotrebe postojeće legure na bazi olova [1].

Mnoga dosadašnja ispitivanja ukazuju da će novi bezolovni lemnii materijali biti višekomponentne legure. U tom pogledu, utvrđeno je da legure na bazi indijuma ispunjavaju set poželjnih karakteristika kao što su: niska temperatura topljenja, dobra kvašljivost i otpornost na zamor materijala [2,3].

U ovom radu izvršeno je teorijsko ispitivanje faznih ravnoteža legura trojnog Ag-In-Sb sistema primenom CALPHAD metode, a na bazi optimiziranih termodinamičkih podataka za sastavne binarne sisteme.

PREGLED DOSADAŠNJIH ISPITIVANJA

U okviru pregleda dosadašnjih ispitivanja predstavljeni su literaturni navodi za sastavne binarne sisteme In-Sb, Ag-Sb i Ag-In, kao i postojeći rezultati za ternarni sistem Ag-In-Sb.

Fazne ravnoteže u In-Sb binarnom sistemu eksperimentalno su ispitivali Pogodin [4], Liu [5], Hall [6] i Goryacheva [7]. Rezultati svih navedenih radova su u dobrom slaganju sa izračunatim faznim dijagramom, Sharma [8] (slika 1). Kasnije su fazni dijagram ovog sistema izračunali Brebrick [9–12], Szapiro [13], Kaufman [14], Liao [15], Sharma [16], Aselage [17], Reddy [18], Yu [19].

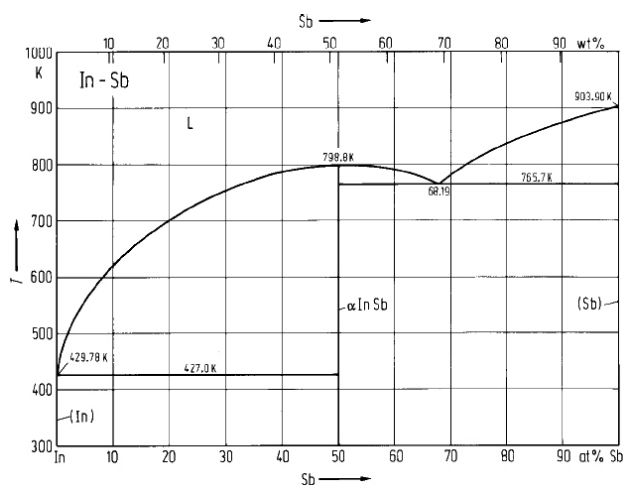
*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: D. Manasijević, Tehnički fakultet, Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor

E-mail: dmanasijevic@tf.bor.ac.yu

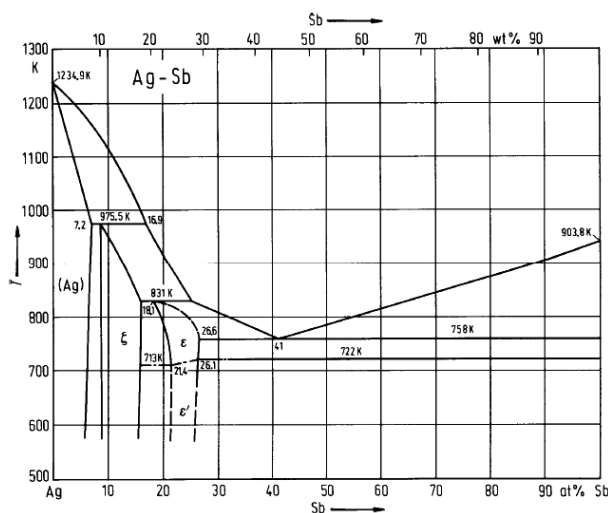
Rad primljen: Decembar 25, 2006.

Rad prihvaćen: Februar 14, 2007.



Slika 1. Ravnotežni fazni dijagram In-Sb sistema [8]

Figure 1. Phase diagram of the In-Sb system [8]



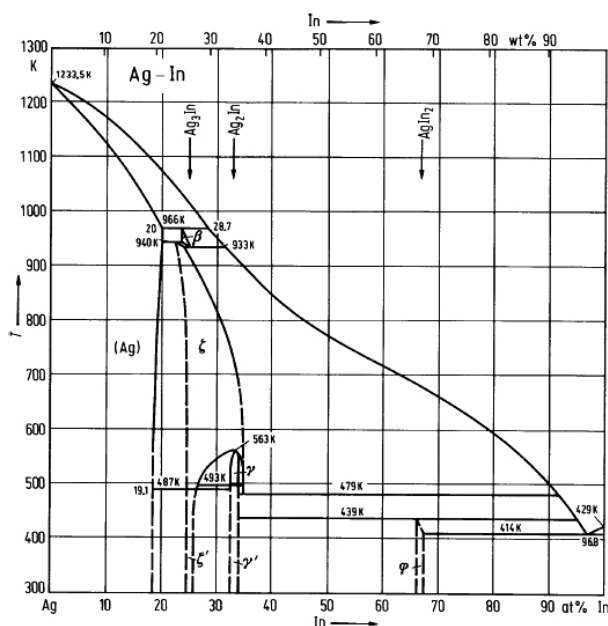
Slika 2. Ravnotežni fazni dijagram Ag-Sb sistema [20]

Figure 2. Phase diagram of the Ag-Sb system [20]

Fazni dijagram Ag-Sb sistema prikazan na slici 2, konstruisao je Hansen [20] i zasnovan je na ekspe-

rimentalnim radovima Gautier-a [21], Heycock-a [22], Petrenk-a [23], Stockdale-a [24], Hume-Rothery-a [25], Reynolds-a [26] i Weibke-a [27].

Ag-In sistem je jedan od osnovnih polaznih sistema za razvoj novih bezolovnih materijala. Fazni dijagram ovog sistema je prvi ispitivao Baren [28]. Intermedijatne faze u ovom sistemu: HCP, Ag₂In, AgIn₂ su identifikovali Weibke [29], Hellner [30], Frevil i Ott [31] kao i Campbell [32]. Fazni dijagram Ag-In sistema prikazan je na slici 3.



Slika 3. Ravnotežni fazni dijagram Ag-In sistema [20]
Figure 3. Phase diagram of the Ag-In system [20]

Postoji nekoliko publikovanih radova vezanih za ispitivanje samog ternarnog Ag-In-Sb sistema. Rezultate eksperimentalnih termodinamičkih ispitivanja prezentovali su Itabashi [33], Gather [34], kao i Živković [35,36].

Fazne ravnoteže u Ag-In-Sb sistemu ispitivali su Liu i saradnici [37], koji su proračunali karakteristične fazne dijagrame trojnog Ag-In-Sb sistema na osnovu termodinamičkih podataka za binarne podsisteme, kao i Buchtova sa saradnicima [38], koji su proračunate fazne dijagrame uporedili sa sopstvenim eksperimentalnim rezultatima na bazi SEM/EDX analize i DTA, i utvrdili dobro međusobno slaganje.

EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivani uzorci Ag-In-Sb sistema su pripremljeni indukcionim topljenjem čistih metala u vakuumiranim kvarcnim ampulama sa naknadnim homogenizacijskim žarenjem na temperaturi 300 °C u trajanju od 200 h.

DTA analiza je izvedena zagrevanjem uzoraka na derivatografu (MOM Budapest) u atmosferi vazduha pri brzini zagrevanja 10 K/min.

TEORIJSKE OSNOVE

CALPHAD metoda se koristi za proračun faznih dijagrama na osnovu poznatih termodinamičkih parametara, a njene osnovne postavke biće ukratko izložene.

Gibbsova energija višekomponentne faze se prema CALPHAD metodi [39] može izraziti sledećim izrazom:

$$G^f = \sum_i x_i^o G_i^o + G^{id} + G^E \quad (1)$$

gde je: G^f – molarna Gibbsova energija faze [J/mol], G_i^o – molarna Gibbsova energija čiste komponente i . (Zavisnosti molarnih Gibbsovih energija čistih elemenata od temperature u različitim kristalnim strukturama su definisane od strane SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)), x_i – molski udeo komponente i u fazi, G^{id} – molarna Gibbsova energija mešanja idealnog rastvora [J/mol] definisana kao:

$$G^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (2)$$

gde je: G^E – dopunska Gibbsova slobodna energija [J/mol] koji se izražava na osnovu Redlich-Kister-Muggianu jednačine. U slučaju trojnog sistema ova jednačina ima sledeći oblik:

$$G_{A,B,C}^E = G_{A,B}^E + G_{B,C}^E + G_{C,A}^E + x_A x_B x_C L_{A,B,C} \quad (3)$$

gde je: G_{ij}^E – dopunska Gibbsova slobodna energija za sastavni binarni sistem definisan Redlich-Kister jednačinom:

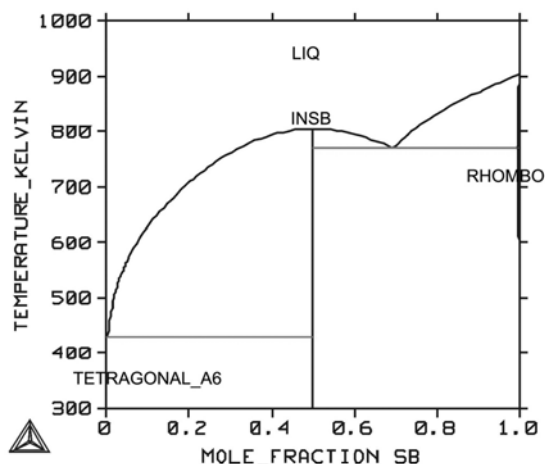
$$G_{ij}^E = x_i x_j \left(\sum_{m=0}^n L_{ij} (x_i - x_j)^m \right) \quad (4)$$

gde su: $L_{i,j}$ i $L_{A,B,C}$ binarni i trojni temperaturno zavisni parametri koji se određuju procesom optimizacije na osnovu raspoloživih eksperimentalnih podataka.

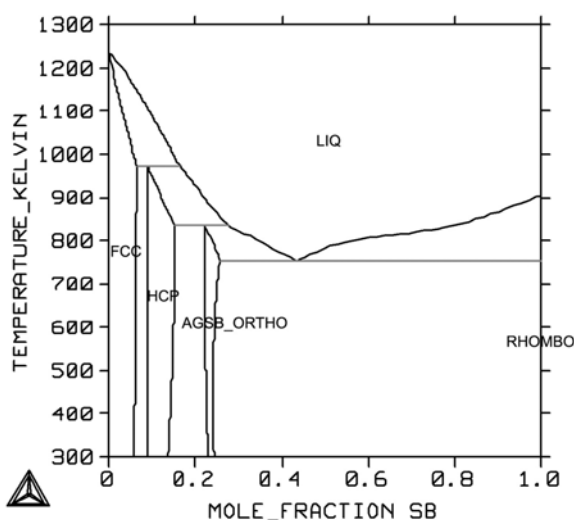
REZULTATI I DISKUSIJA

U prvom koraku je, na bazi optimiziranih termodinamičkih podataka za sastavne binarne sisteme iz literature [40–42], izvršen proračun sastavnih binarnih sistema primenom THERMOCALC programa. Proračunati fazni dijagrami su prikazani na slikama 4–6.

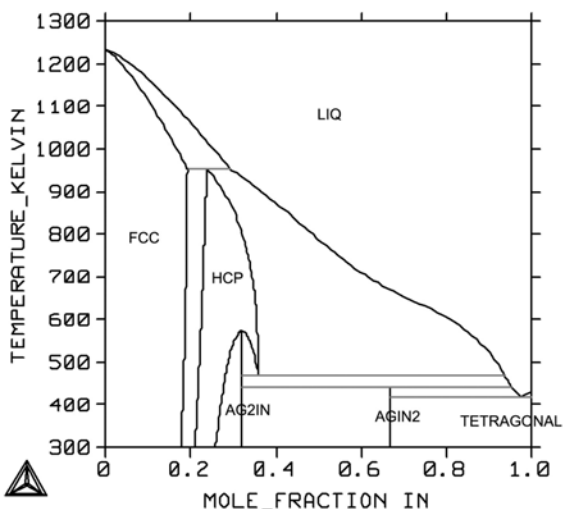
CALPHAD metoda pruža mogućnost da se na osnovu optimiziranih termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme izvrši tzv. termodinamičko predviđanje faznih ravnoteža u trojnom ili više-



Slika 4. Izračunati fazni dijagram In-Sb sistema
Figure 4. Calculated phase diagram of the In-Sb system



Slika 5. Izračunati fazni dijagram Ag-Sb sistema
Figure 5. Calculated phase diagram of the Ag-Sb system

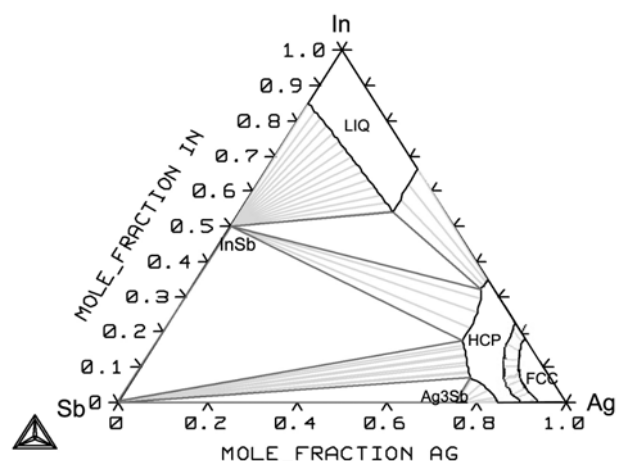


Slika 6. Izračunati fazni dijagram Ag-In sistema
Figure 6. Calculated phase diagram of the Ag-In system

komponentnom sistemu. Tačnost na taj način izračunatih faznih dijagrama u najvećoj meri zavisi od jačine međuatomskih interakcija sastavnih komponenta tj. od njihove sklonosti ka formiranju intermedijatnih faza.

Proračun ternarnog faznog dijagrama Ag-In-Sb sistema je izveden pod pretpostavkom da se u ternarnom sistemu ne javlja nova intermedijatna faza, tj. da su u ternarnom sistemu prisutne samo faze koje se javljaju u binarnim podsystemima. U obzir su uzete sledeće faze: tečna faza (označena kao LIQ), čvrsti rastvor bogat antimonom (označen kao RHOMBO), čvrsti rastvor bogat srebrom (FCC), čvrsti rastvor bogat indijumom (TETRAGONAL), intermedijatna faza sa heksagonalnom rešetkom (HCP), faza sa ortorombičnom kristalnom rešetkom (AGSB_ORTHO) kao i stehiometrijske faze INSB, AG₂IN i AGIN₂.

Najpre je na slici 7 predstavljen izračunati fazni dijagram izotermalnog preseka Ag-In-Sb sistema na 400 °C.

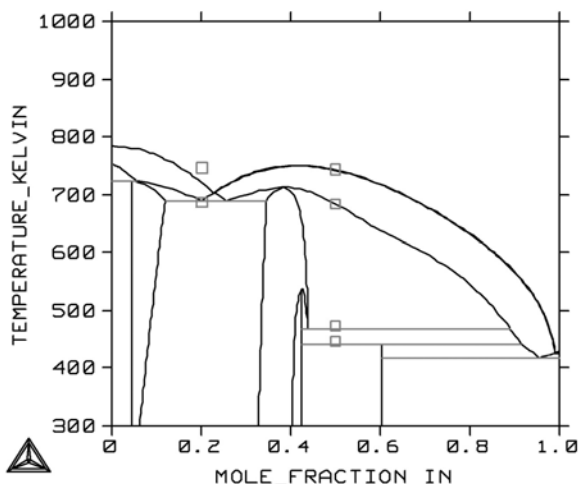


Slika 7. Izračunati fazni dijagram izotermalnog preseka Ag-In-Sb sistema na 400 °C

Figure 7. Calculated isothermal section of the Ag-In-Sb system at 400 °C

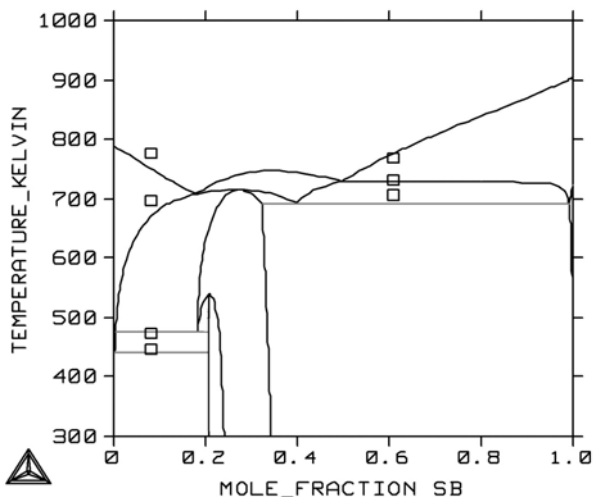
Izračunati fazni dijagram Ag-In-Sb sistema na 400 °C sadrži tri jednofazna područja (FCC, HCP, LIQ.), šest dvofazna područja (FCC+HCP, HCP+Ag₃Sb, HCP+Sb, HCP+InSb, HCP+LIQ, InSb+LIQ) i tri trofazna područja (HCP+Ag₃Sb+Sb, HCP+Sb+InSb, HCP+LIQ+InSb).

U cilju provere tačnosti izračunatih faznih ravnoteža, izračunati su fazni dijagrami dva karakteristična vertikalna preseka iz ugla indijuma i antimona sa jednakim molskim koncentracijama druge dve komponente i upoređeni sa DTA rezultatima iz ovog rada.



Slika 8. Verikalni presek In-AgSb sa DTA rezultatima iz ovog rada "(O)"

Figure 8. Vertical section In-AgSb with DTA results from this study "(O)"



Slika 9. Verikalni presek Sb-AgIn sa DTA rezultatima iz ovog rada "(□)"

Figure 9. Vertical section Sb-AgIn with DTA results from this study "(□)"

Na slici 8 prikazan je izračunati fazni dijagram verikalnog preseka iz ugla indijuma sa jednakim molskim odnosom srebra i antimona zajedno sa DTA rezultatima iz ovog rada.

Na slici 9 prikazan je izračunati fazni dijagram verikalnog preseka iz ugla antimona sa jednakim molskim odnosom srebra i indijuma.

Uočava se dobro međusobno slaganje eksperimentalnih rezultata i izračunatih dijagrama. Predviđene likvidus temperature, kao i temperature nonvarijantnih reakcija su potvrđene rezultatima DTA merenja iz ovog rada.

Predstavljeni rezultati proračuna su u skladu sa dosad publikovanim rezultatima [36,38].

ZAKLJUČAK

S obzirom da u literaturi još uvek nije u potpunosti prezentovana fazna ravnoteža ternarnog sistema Ag-In-Sb, izuzev izotermalnog preseka na 200 °C i faznog dijagrama preseka Ag-InSb, rezultati prezentovani u ovom radu predstavljaju doprinos boljem poznavanju navedenog sistema, od značaja za primenu kao potencijalnog bezolovnog lemnog materijala.

ZAHVALNOST

Rezultati predstavljeni u ovom radu su iz okvira projekta Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije pod brojem 142043.

LITERATURA

- [1] W.J. Plumbridge, Monatshefte für Chemie, **136** (2005) 1811–1821.
- [2] J.S. Hwang, Environment-friendly electronics: lead-free technology, Electrochemical Publications Ltd., Port Erin, British Isles, 2001.
- [3] <http://www.tms.org/Meetings/Annual-97/Program/Sessions/TA332.htm> l
- [4] S.A. Pogodin, S.A. Dubinsky, Izv. Sekt. Fiz. Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR **17** (1949) 204.
- [5] T.S. Liu, E.A. Peretti, Trans. ASM **44** (1952) 539.
- [6] R.N. Hall, J. Electrochem. Soc. **110** (1963) 385.
- [7] V.I. Goryacheva, V.A. Geiderikh, Y.I. Gerasimov, Zh. Fiz. Khim. **57** (1983) 2708; Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) **57** (1983) 1637.
- [8] R.C. Sharma, T.L. Nagai, Y.A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagrams **10** (1989) 657.
- [9] R.F. Brebrick, Metall. Trans. **2** (1971) 1657.
- [10] R.F. Brebrick, Metall. Trans. **2** (1971) 3377.
- [11] R.F. Brebrick, Metall. Trans. **A 8** (1977) 403.
- [12] R.F. Brebrick, C.H. Su, P.K. Liao, Semiconductors and Semimetals, Vol. 19, Academic Press, 1983, p. 171.
- [13] S. Szapiro, J. Phys. Chem. Solids **41** (1980) 279.
- [14] L. Kaufman, J. Nell, K. Taylor, F. Hayes, CALPHAD **5** (1981) 185.
- [15] P.K. Liao, C.H. Su, T. Tung, R.F. Brebrick, CALPHAD **6** (1982) 141.
- [16] R.C. Sharma, M. Srivastava, CALPHAD **16** (1992) 409.
- [17] T. Aselage, K.M. Chang, T. Anderson, CALPHAD **9** (1985) 227.
- [18] S.R. Reddy, J.P. Hajra, CALPHAD **18** (1994) 39.
- [19] T.C. Yu, R.F. Brebrick, Metall. Trans. **A 25** (1994) 2331.
- [20] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958.
- [21] H. Gautier, C.R. Acad. Sci. Paris **123** (1896) 173; Bull. Soc. Encour. Ind. Natl. 1901, 93.
- [22] C.T. Heycock, F.H. Neville, Philos. Trans. R. Soc. (London), Ser. A **189** (1897) 52.
- [23] G.I. Petrenko, Z. Anorg. Chem. **50** (1906) 139.
- [24] D. Stockdale, J. Inst. Met. **43** (1930) 193.
- [25] W. Hume-Rothery, P.W. Reynolds, Proc. R. Soc. (London), Ser. A **160** (1937) 282.

- [26] P.W. Reynolds, W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* **60** (1937) 365.
- [27] F. Weibke, J. Efinger, *Z. Elektrochem.* **46** (1940) 52
- [28] M.R. Baren, *Indium Alloys and their Engineering Applications*, ed. C.E.T. White and H. Okamoto, Materials park, OH: ASM Intl., 1993, p.15.
- [29] F. Weibke, *A. Anorg. Chem.* **222** (1935) 145.
- [30] E. Hellner, *Z. Metallkd.* **42** (1951) 17.
- [31] L.L. Frevel and E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 228.
- [32] A.N. Campbell, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 1703.
- [33] S. Itabashi, K. Yamaguchi and K. Kameda, *J. Jpn. Inst. Met.* **65** (9) (2001) 888.
- [34] B. Gather, P. Schröter, R. Blachnik, *Z. Metallkd.*, **78** (4) (1987) 280.
- [35] D. Živković, D. Manasijević, I. Mihajlović, Ž. Živković, *J. Serb. Chem. Soc.* **71** (3) (2006) 203–211.
- [36] D. Živković, D. Manasijević, Ž. Kamberović, M. Čović, B. Marjanović, *Thermodynamic and Structural Investigation of the Ag–In–Sb system*, *Metallurgy*, (prihvaćeno za štampu)
- [37] X.J. Liu, T. Yamaki, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, *Mater. Trans. JIM* **3** (2004) 637.
- [38] V. Buchtova, D. Živković, D. Manasijević, J. Vrestal, A. Kroupa, *Monatsh Chem.* **136** (2005) 1939.
- [39] N. Saunders, A.P. Miodownik, *CALPHAD (CALCulation of PHase Diagrams): A Comprehensive Guide*, Pergamon, New York, 1998.
- [40] Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus, W. Zakulski, I. Ohnuma, X.J. Liu, Y. Inohana, K. Ishida, *J. Electron. Mater.* **30** (2001) 1120.
- [41] I. Ansara, C. Chatillon, H.L. Lukas, T. Nishizawa, H. Ohtani, K. Ishida, M. Hillert, B. Sundman, B.B. Argent, A. Watson, T.G. Chart, T. Anderson, *CALPHAD* **18** (1994) 177–222.
- [42] C.-S. Oh, J.-H. Shim, B.-J. Lee, D.N. Lee, *J. Alloys Comp.* **238** (1996) 155–166.

SUMMARY

CALCULATION OF PHASE EQUILIBRIA OF THE Ag–In–Sb SYSTEM BY THE CALPHAD METHOD

(Scientific paper)

Ivana I. Borisov, Dragan M. Manasijević, Dragana T. Živković
University of Belgrade, Technical Faculty Bor, Bor, Serbia

The ternary Ag–In–Sb system is a promising candidate for use as a Pb-free solder. The results of phase equilibria calculation by the CALPHAD method are presented in this study. The isothermal section at 400 °C was calculated using optimized thermodynamic parameters of the constitutive binary systems. Calculated vertical sections from the indium and antimony corners were compared with the DTA results from this study and from the literature.

Key words: Ag–In–Sb system • Phase equilibria • CALPHAD method • DTA •

Ključne reči: Ag–In–Sb sistem • Fazna ravnoteža • CALPHAD metoda • DTA •