

LIDIJA D. GOMIDŽELOVIĆ<sup>1</sup>  
DRAGANA T. ŽIVKOVIĆ<sup>2</sup>  
DESIMIR D. MARKOVIĆ<sup>2</sup>  
BATA R. MARJANOVIĆ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za bakar Bor, Bor

<sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu,  
Tehnički fakultet Bor, Bor

NAUČNI RAD

546.59'682'86:543.57

## TERMODINAMIČKA ANALIZA I KARAKTERIZACIJA LEGURA U SISTEMU Au-In-Sb\*

*U radu su predstavljeni rezultati termodinamičke analize i karakterizacije legura u sistemu Au-In-Sb. U okviru termodinamičke analize, primenjene su metode predviđanja po Toop-u i Muggianu-u, i to u preseccima iz ugla antimona, zlata i indijuma sa molskim odnosom druge dve komponente jednakim 1:3 i 3:1, na osnovu čega su određene vrednosti integralne molarne dopunske Gibsove energije i aktivnosti svih prisutnih komponenti u temperaturnom intervalu od 873 do 1673 K. Karakterizacija legura izvršena je korišćenjem optičke mikroskopije, SEM/EDX analize, kao i merenjem tvrdoće legura ispitivanih u preseku AuIn-Sb.*

Zlato i njegove legure se široko primenjuju u savremenim granama tehnike i elektronike, kosmičke i aviaционе tehnike, hemije, medicine. Legure zlata se koriste za ostvarivanje električnih kontakata, za izradu provodnika i otpornika, u mernoj tehnici i informatici zbog toga što poseduju dobre mehaničke i električne osobine, kao i korozionu postojanost u oksidacionim i drugim agresivnim sredinama. Elektronska industrija je trenutno najveći korisnik zlata i njegovih legura. Skoro 90% primenjenog zlata i legura zlata koriste se kao lemovi za električne kontakte pri normalnim pritiscima i u vakumu [1]. Ovako značajnu primenu u elektronici zlato duuguje sposobnosti da obrazuje niskotemperaturne eutektikume sa drugim elementima (In, Ga, Si...) koji već poseduju provodnost određenog tipa [1]. Legure na bazi indijuma su moguća alternativa klasičnim lemovima na bazi olova u višestepenom lemljenju potrebnom za ostvarivanje visoke gustine pakovanja u višestruko integrisanim električnim kolima, koja zahtevaju brojne lemne materijale sa tačkama topljenja u širokom opsegu [2,3]. Takođe, fazni dijagrami legura tipa Au-In-Me mogu igrati važnu ulogu u razumevanju razvoja mikrostruktura na graničnoj površini između lemnih materijala na bazi In i Au osnove, i u predviđanju osobina i života tačke kohezije, čime se dobija oruđe za dizajniranje potencijalne granične površine [3]. Iz grupe mogućih lemnih materijala koji sadrže zlato i indijum izdvaja se trojna legura Au-In-Sb čije ispitivanje je tek započeto. Faznu ravnotežu ove legu-

re su do sada istraživali Kubiak i Schubert [4], Tsai i Williams [5]. Liu i saradnici [3] su, koristeći kao bazu podatke o konstitutivnim binarnim sistemima Au-In, In-Sb i Au-Sb [8], izvršili termodinamičko modeliranje ternarnog sistema Au-In-Sb. Po rezultatima Liu [3], AuIn<sub>2</sub> i InSb obrazuju pseudobinarni sistem dok ostale dve sekcije, AuIn-InSb i AuIn-Sb, ne mogu obrazovati pseudobinarne sisteme.

### EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalna istraživanja vršena u ovom radu obuhvatila su ispitivanje izabranih legura iz sistema Au-In-Sb metodama optičke mikroskopije, SEM/EDX analize i merenje tvrdoće. Optička mikroskopija vršena je na mikroskopu Reichert MeF<sub>2</sub> sa uvećanjem 500×, a razvijanje površine izvršeno je rastvorom 1:1 HNO<sub>3</sub>. SEM/EDX analiza izvršena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL JSM 6460LV koji poseduje rezoluciju od 10 nm na 25 kV i uvećanje od 1000–75000×. Merenje tvrdoće je izvršeno na standardni način metodom po Vickersu. Ispitivane legure dobijene su topljenjem metala Au, In, Sb, čistoće 99.99%. Njihovi sastavi predstavljeni su u tabeli 1.

Tabela 1. Sastavi ispitivanih legura ternarnog sistema Au-In-Sb  
Table 1. Compositions of the investigated Au-In-Sb alloys

Legura	$x_{Sb}$	$x_{Au}$	$x_{In}$
A1	0	0,5	0,5
A2	0,05	0,475	0,475
A3	0,2	0,4	0,4
A4	0,28	0,36	0,36
A5	0,4	0,3	0,3
A6	0,65	0,175	0,175
A7	0,85	0,075	0,075

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

Adresa autora: L. Gomidželović, Đorda Vajferta 25/2, 19210 Bor

E-mail: lgomidzelovic@yahoo.com

Rad primljen: Decembar 25, 2006.

Rad prihvaćen: Februar 27, 2007.

## TEORIJSKE OSNOVE

Modeli za predviđanje termodinamičkih osobina (tzv. geometrijski modeli) mogu se podeliti na asimetrične (Hillert, Toop) i simetrične (Kohler, Muggianu) modele. Osnovne matematičke interpretacije ovih modela zasnivaju se na činjenici da je Gibsova energija ternarnog sistema funkcija Gibsovih energija sastavnih binarnih sistema, pa je tako u bilo kojoj tački izotermalnog preseka ispitivanog sistema moguće odrediti integralnu molarnu Gibsovu energiju, koristeći kao polazne podatke vrednosti  $\Delta G_{ij}^E$  za sastavne binarne sisteme. U ovom radu je za predviđanje termodinamičkih veličina ternarnog sistema Au–In–Sb, od asimetričnih modela izabran model Toop–a [6], čija osnovna jednačina glasi:

$$\Delta G^E = \frac{x_2}{1-x_1} \Delta G_{12}^E(x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} \Delta G_{13}^E(x_1; 1-x_1) + (x_2+x_3) \Delta G_{23}^E\left(\frac{x_2}{x_2+x_3}; \frac{x_3}{x_2+x_3}\right) \quad (1)$$

Iz grupe simetričnih modela, za predviđanje termodinamičkih veličina ternarnog sistema Au–In–Sb izabran je model Muggianu–a [7], čija osnovna jednačina glasi:

$$\Delta G^E = \frac{4x_1x_2}{(1+x_1-x_2)(1+x_2-x_1)} \Delta G_{12}^E\left(\frac{1+x_1-x_2}{2}; \frac{1+x_2-x_1}{2}\right) + \frac{4x_2x_3}{(1+x_2-x_3)(1+x_3-x_2)} \Delta G_{23}^E\left(\frac{1+x_2-x_3}{2}; \frac{1+x_3-x_2}{2}\right) + \frac{4x_3x_1}{(1+x_3-x_1)(1+x_1-x_3)} \Delta G_{31}^E\left(\frac{1+x_3-x_1}{2}; \frac{1+x_1-x_3}{2}\right) \quad (2)$$

U svim prethodno navedenim jednačinama  $\Delta G^E$  i  $\Delta G_{ij}^E$  odgovaraju integralnim molarnim dopunskim Gibsovima energijama za ternarni i binarne sisteme, respektivno, dok  $x_1, x_2, x_3$  odgovaraju molarnim udelima komponenti ispitivanog ternarnog sistema.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Iz koncentracionog područja ternarnog sistema Au–In–Sb izabrani su preseki prikazani na slici 1 i izvršeno je termodinamičko predviđanje korišćenjem metoda Toop–a [6] i Muggianu–a [7] pri sadržaju treće komponente  $x_i = 0; 0,1-0,9; 1$  u temperaturnom intervalu 873–1673 K. Kao polazni podaci za prora-

čun poslužili su Redlich–Kister parametri preuzeti iz COST531 baze podataka [8], dati u tabeli 2. Vrednosti integralne dopunske Gibsove energije, dobijene na ovaj način, prezentovane su na slikama 2–4.

Parcijalne termodinamičke veličine za zlato, indijum i antimon su proračunate prema jednačinama:

$$G_i^E = G^E + (1-x_i) (\partial G^E / \partial x_i) = RT \ln \gamma_i \quad (3)$$

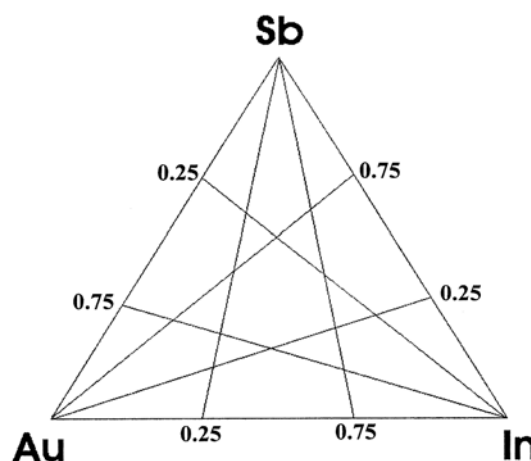
i

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (4)$$

Vrednosti aktivnosti za sve ispitivane komponente u izabranim presecima ternarnog sistema Au–In–Sb dobijene primenom jednačina (3) i (4) prikazane su na slikama 5–7.

Karakterizacija legura iz preseka AuIn–Sb izvršena je korišćenjem optičke mikroskopije, SEM/EDX analize, kao i merenjem tvrdoće legura ispitivanih u preseku AuIn–Sb. Mikrostruktura uzorka A2, dobijena metodom optičke mikroskopije, predstavljena je na slici 8, dok su rezultati SEM/EDX analize za isti uzorak predstavljeni na slici 9.

Kao dodatna metoda karakterizacije ispitivanih legura izvršeno je merenje tvrdoće po metodi Vickersa, a na slici 10 prikazana je promena tvrdoće legure u zavisnosti od sadržaja antimona, odakle se može zaključiti da u koncentracionom opsegu  $x_{Sb} > 0,05$  dolazi do opadanja tvrdoće.

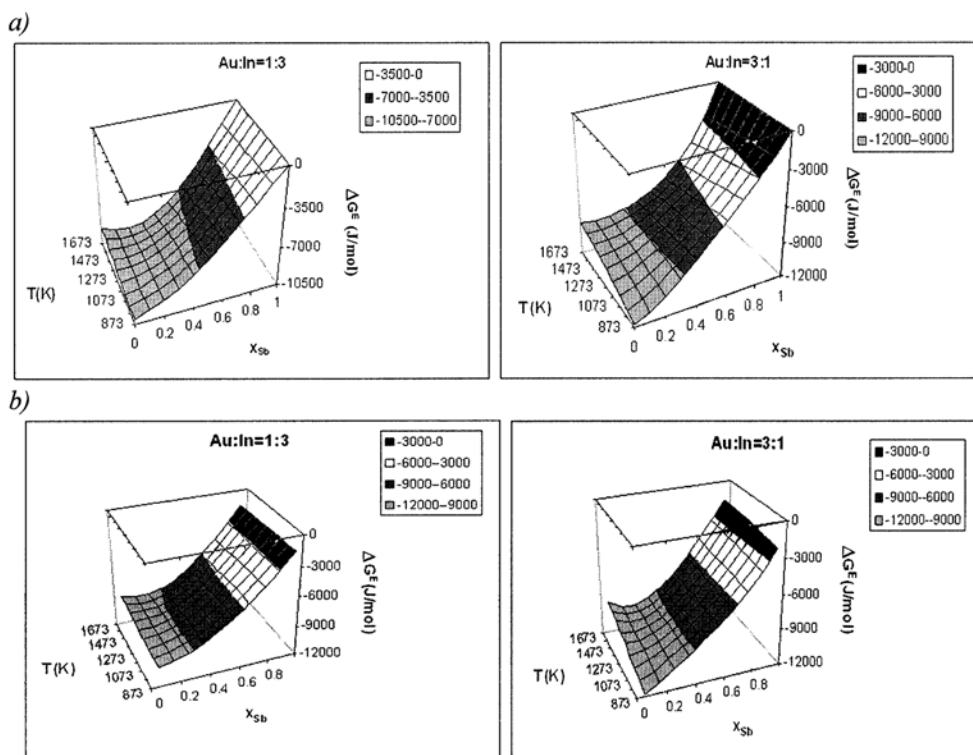


Slika 1. Šematski prikaz ispitivanih koncentracionih područja ternarnog sistema Au–In–Sb

Figure 1. Schematic presentation of the investigated sections of the ternary system Au–In–Sb

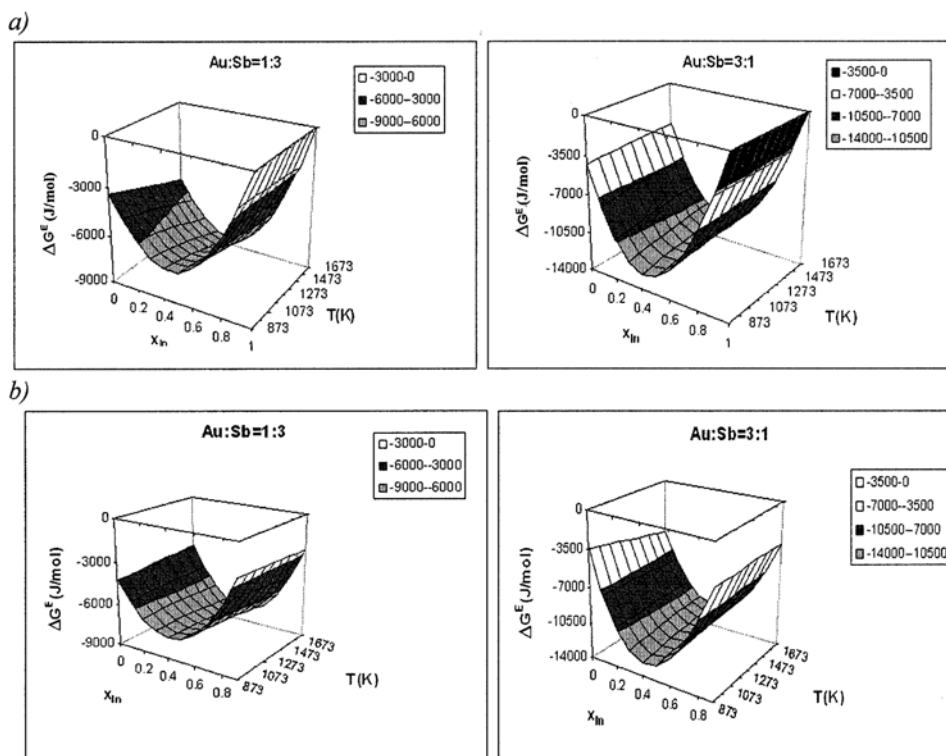
Tabela 2. Redlich–Kister parametri za konstitutivne binarne sisteme  
Table 2. Redlich–Kister parameters for the investigated systems

System $ij$	$L_{ij}^0 (T)$	$L_{ij}^1 (T)$	$L_{ij}^2 (T)$
Au–In [3]	$-80027,7 + 89,7173262T - 9,57049T \ln T$	$-34977,3 + 117,293782T - 13,0337T \ln T$	0
In–Sb [3]	$-25631,2 + 102,9324T - 13,45816T \ln T$	$-2115,4 - 1,31907T$	2908,9
Au–Sb [3]	$-15437,35 - 4,63455T$	$-18854,1 + 15,64707T$	$-4271,85$



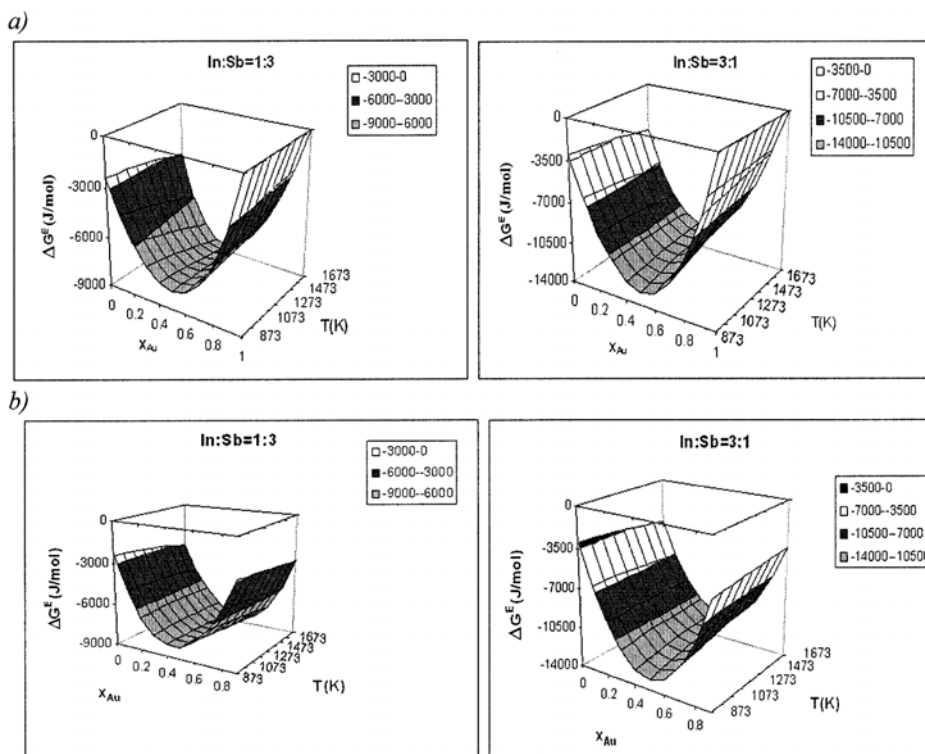
Slika 2. Integralna dopunska Gibsova energija za ternarni sistem Au–In–Sb (preseci iz ugla antimona) na temperaturama 873–1673 K: (a) prema metodi Toop–a; (b) prema metodi Muggianu–a

Figure 2. Integral molar excess Gibbs energies for the ternary system Au–In–Sb (sections from the antimony corner) in the temperature range 873–1673 K: (a) according to the Toop model; (b) according to the Muggianu model



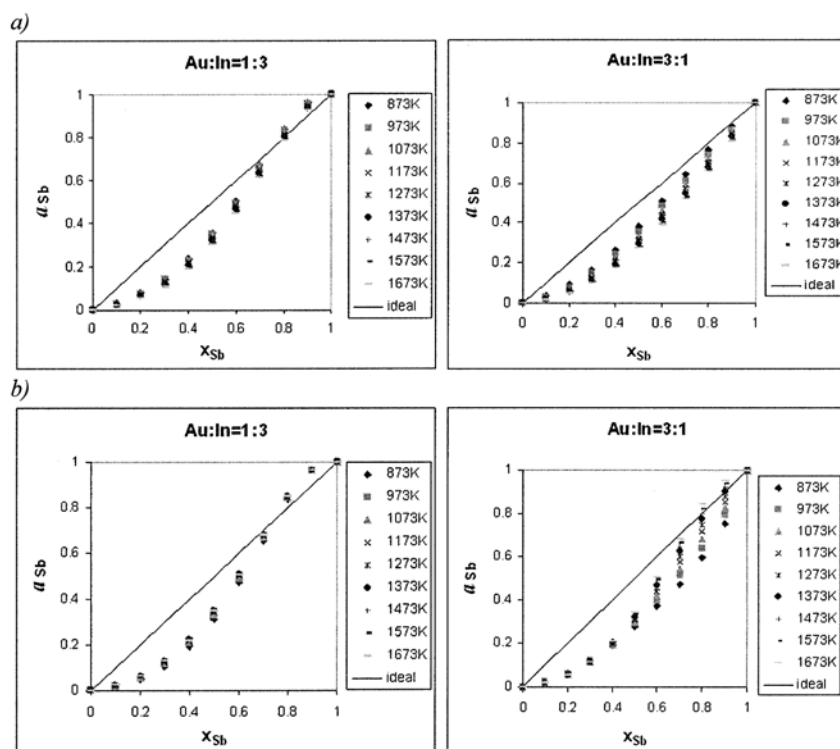
Slika 3. Integralna dopunska Gibsova energija za ternarni sistem Au–In–Sb (preseci iz ugla indijuma) na temperaturama 873–1673 K: (a) prema metodi Toop–a; (b) prema metodi Muggianu–a

Figure 3. Integral molar excess Gibbs energies for the ternary system Au–In–Sb (sections from the indium corner) in the temperature range 873–1673 K: (a) according to the Toop model; (b) according to the Muggianu model



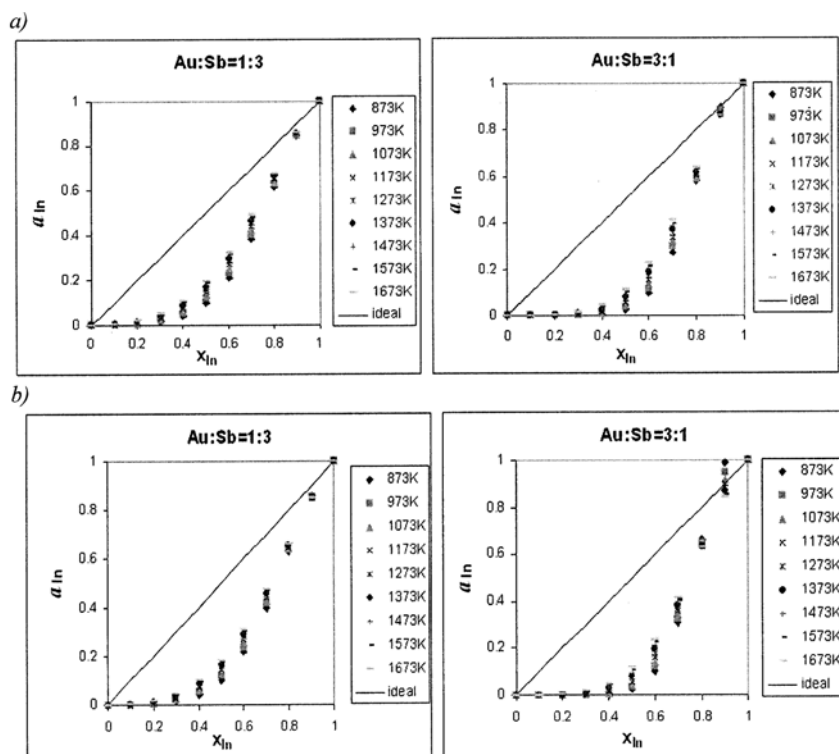
Slika 4. Integralna dopunska Gibsova energija za ternarni sistem Au–In–Sb (preseki iz ugla zlata) na temperaturama 873–1673 K: (a) prema metodi Toop–a; (b) prema metodi Muggianu–a

Figure 4. Integral molar excess Gibbs energies for the ternary system Au–In–Sb (sections from the gold corner) in the temperature range 873–1673 K: (a) according to the Toop model; (b) according to the Muggianu model



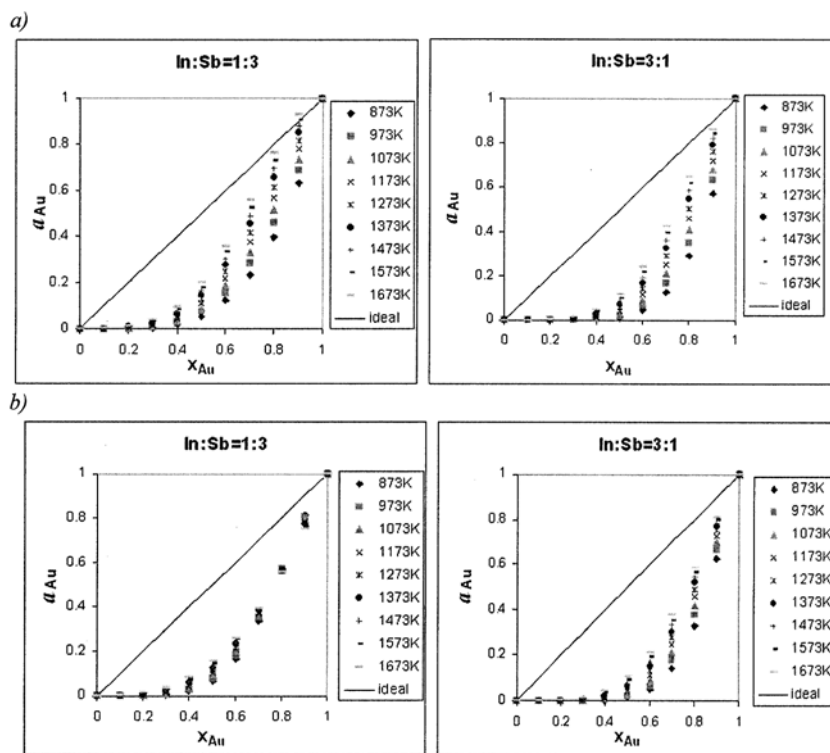
Slika 5. Vrednosti aktivnosti u zavisnosti od sastava za ispitivani sistem (preseki iz ugla antimona) u temperaturnom intervalu 873–1673 K: (a) prema metodi Toop–a; (b) prema metodi Muggianu–a

Figure 5. The dependence of activity on composition for the ternary system Au–In–Sb (sections from the antimony corner) in the temperature range 873–1673 K: (a) according to the Toop model; (b) according to the Muggianu model



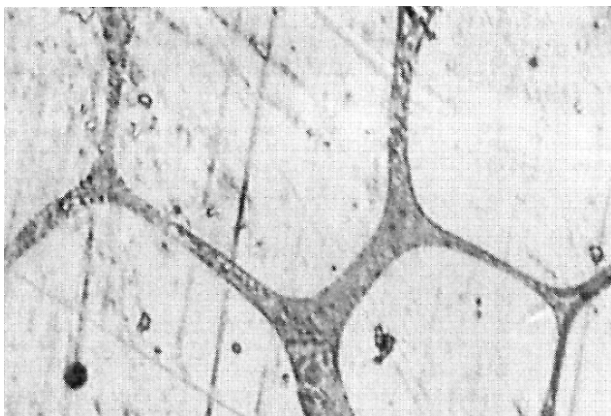
Slika 6. Vrednosti aktivnosti u zavisnosti od sastava za ispitivani sistem (preseci iz ugla indijuma) u temperaturnom intervalu 873–1673 K: (a) prema metodi Toop–a; (b) prema metodi Muggianu–a

Figure 6. The dependence of activity on composition for the ternary system Au–In–Sb (sections from the indium corner) in the temperature range 873–1673K: (a) according to the Toop model; (b) according to the Muggianu model

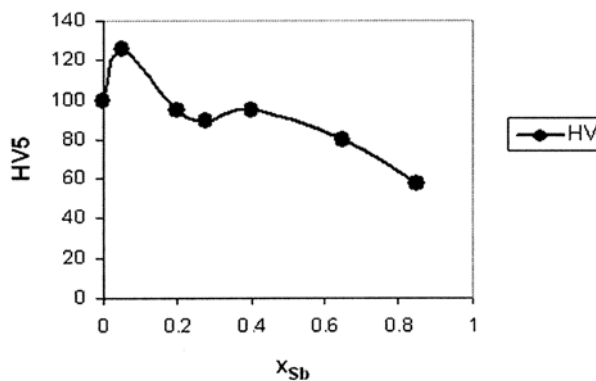


Slika 7. Vrednosti aktivnosti u zavisnosti od sastava za ispitivani sistem (preseci iz ugla zlata) u temperaturnom intervalu 873–1673 K: (a) prema metodi Toop–a; (b) prema metodi Muggianu–a

Figure 7. The dependence of activity on composition for the ternary system Au–In–Sb (sections from the gold corner) in the temperature range 873–1673 K: (a) according to the Toop model; (b) according to the Muggianu model



Slika 8. Mikrostruktura legure A2  
Figure 8. Characteristic optical microphotograph of alloy A2

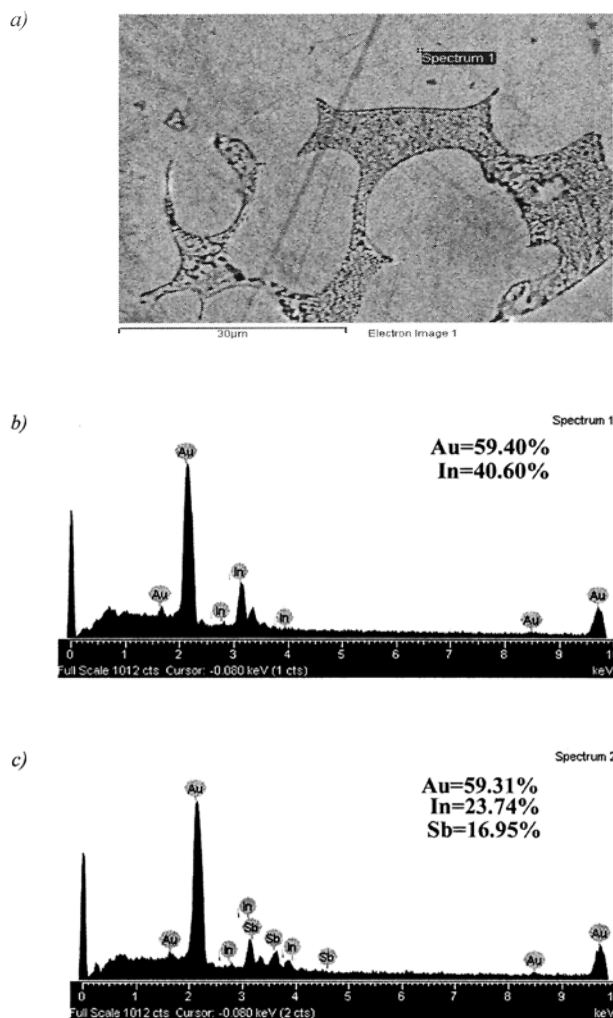


Slika 10. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja antimona

Figure 10. Dependence of alloy hardness on composition

### ZAKLJUČAK

Termodinamička analiza ternarnog sistema Au–In–Sb izvršena je korišćenjem metoda predviđanja Toop–a i Muggianu–a. Vrednosti integralne ekscerne Gibsove energije dobijene različitim metodama su izrazito negativne i uniformne, sa minimalnim vrednostima u opsegu do  $-14$  kJ/mol, pogotovo u prese-cima iz ugla antimona i zlata, ne pokazujući značajne međusobne razlike. Takođe, primećeno je da vrednosti aktivnosti indijuma dobijene obema metoda-ma pokazuju negativno odstupanje od Rault–ovog zakona u celom području koncentracija, osim za vrednosti aktivnosti u preseku Au:Sb=3:1, dobijenih metodom Muggianu–a, gde se pri sastavu legura sa  $x_{In} > 0,85$  uočava pozitivno odstupanje. Proračunate vrednosti za aktivnost zlata u svim ispitivanim prese-cima pokazuju izrazito negativno odstupanje od Rault–ovog zakona u slučaju obe primenjene metode, što ukazuje na dobru mešljivost sa ostalim kompo-nentama sistema i prisustvo intermetalnih jedinjenja. Pri sastavu legura  $x_{Sb} > 0,75$ , aktivnost antimona po-kazuje pozitivno odstupanje od Rault–ovog zakona što ukazuje da visok sadržaj antimona u leguri utiče negativno na navedenu mešljivost komponenata. Ka-rakterizacija legura u preseku AuIn–Sb izvršena je korišćenjem optičke mikroskopije, SEM/EDX anali-ze, kao i merenjem tvrdoće legura pri čemu je na osnovu dobijene zavisnosti uočeno opadanje tvrdoće legura sa povećanjem sadržaja antimona, što je u sa-glasnosti sa zaključkom da povećanje sadržaja anti-mona utiče negativno na osobine legura ternarnog sistema Au–In–Sb.



Slika 9. Rezultati SEM/EDX analize uzorka A2: (a) SEM fotografija uzorka; (b) EDX analiza svetle faze; (c) EDX analiza tamne faze

Figure 9. The results of SEM/EDX analysis for sample A2: (a) SEM image of the investigated sample; (b) EDX analysis of the light phase; (c) EDX analysis of the dark phase

### ZAHVALNOST

Autori su zahvalni Ministarstvu za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije (Projekat 142043) na finansijskoj podršci.

## LITERATURA

- [1] D. Živković, Ž. Živković, D. Manasijević, *Thermochim. Acta* **435** (2005) 113–117.
- [2] J.S. Hwang, *Environment-friendly Electronics: Lead-free Technology*, Electrochemical Publications Ltd., Port Erin, 2001, p. 97.
- [3] H.S. Liu, C.L. Liu, C. Wang, Z.P. Jin, K. Ishida, *J. Electron. Mater.* **32** (2003) 81.
- [4] R. Kubiak, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **71** (1980) 635.
- [5] C.T. Tsai, R.S. Williams, *J. Mater. Res.* **1** (1986) 352.
- [6] G.W. Toop, *Trans. Met. Soc. AIME* **233** (1965) 850.
- [7] Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bross, *J. Chimie Physique* **72** (1975) 83.
- [8] Version 1.1 of the COST 531 Database for Lead-Free Solders (<http://www.ap.univie.ac.at/users/www.cost531>)

## SUMMARY

THERMODYNAMIC ANALYSIS AND CHARACTERIZATION OF ALLOYS  
IN THE Au–Zn–Sb SYSTEM

(Scientific paper)

Lidija D. Gomidželović<sup>1</sup>, Dragana T. Živković<sup>2</sup>, Desimir D. Marković<sup>2</sup>, Bata R. Marjanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Copper, Bor, Serbia

<sup>2</sup>University of Belgrade, Technical Faculty Bor, Bor, Serbia

The results of thermodynamic analysis and the characterization of alloys in the ternary system Au–In–Sb are presented in this study. Thermodynamic analysis was carried out by applying the Toop and Muggianu predicting methods in sections from the Au, In and Sb corner, respectively, with the following ratios 1:3 and 3:1. in the temperature interval from 873 to 1673 K. Characterization of the alloys in section AuIn–Sb was performed using optical microscopy, SEM/EDX analysis and by hardness measurements of the investigated alloys.

Key words: Phase diagrams • Alloys • Au–In–Sb system •

Ključne reči: Fazni dijagrami • Legure • Au–In–Sb sistem •