

LIDIJA D. GOMIDŽELOVIĆ¹
ZVONIMIR D. STANKOVIĆ²
ZORAN M. STEVIĆ²
DRAGANA T. ŽIVKOVIĆ²

¹Institut za bakar, Bor
²Univerzitet u Beogradu, Tehnički
fakultet, Bor

NAUČNI RAD

UDK 669.215:621.791.35:620.11.2:
:543.552

DOI: 10.2298/HEMIND0904289G

ELEKTROHEMIJSKA KARAKTERIZACIJA LEGURA U SISTEMU Au–In–Sb*

Ternarni sistem Au–In–Sb pripada grupi potencijalnih kandidata za nove bezolovne lemne materijale. Zbog toga se trenutno sprovodi čitav niz istraživanja njegovih termodinamičkih, mehaničkih i fizičkih karakteristika. Imajući u vidu značaj ovih materijala u elektronici, takođe je neophodno da se prouče njihove elektrohemijske karakteristike. U ovom radu su prezentovani rezultati elektrohemijske karakterizacije legura sistema Au–In–Sb dobijeni primenom metode ciklične voltametrije. Cilj istraživanja je bio da se utvrdi uticaj komponenata legure na koroziono ponašanje u različitim rastvorima.

Zlato i njegove legure se široko primenjuju u vremenim granama tehnike i elektronike, kosmičke i aviacione 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 le-

EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivani uzorci su dobijeni od čistih metala – zlata, indijuma i antimona, čistoće 99,99%. Priprema radnih elektroda je izvedena na standardan način. Sastav i masa ispitivanih uzoraka su prikazani u tabeli 1.

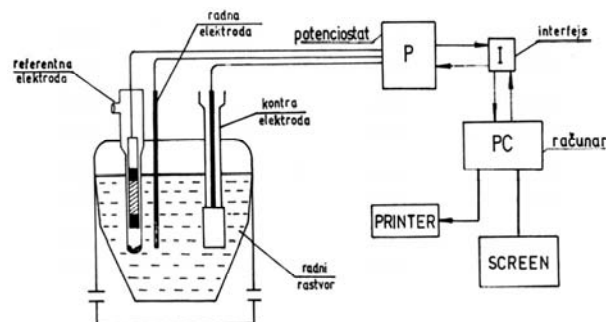
Elektrohemijska karakterizacija odabranih uzoraka izvršena je metodom ciklične voltametrije, na aparaturi koja je prikazana na slici 1.

Tabela 1. Sastav i masa ispitivanih uzoraka
Table 1. Composition and mass of the investigated samples

Legura	x_{Sb}	x_{Au}	x_{In}	at% Sb	at% Au	at% In	m_{Sb}	m_{Au}	m_{In}
A1	0	0,5	0,5	0	50	50	0	3,8032	2,2145
A2	0,28	0,36	0,36	28	36	36	1,1813	2,4569	1,4317
A3	0,65	0,175	0,175	65	17,5	17,5	2,4158	1,0520	0,6129

movi za električne kontakte pri normalnim pritiscima i u vakuumu [1]. Ovako značajnu primenu u elektronici zlato dužuje sposobnosti da obrazuje niskotemperaturne eutektikume sa drugim elementima (In, Ga, Si...) koji već poseduju provodnost određenog tipa [1]. Sistem Au–In–Sb pripada grupi legura na bazi indijuma koje 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]. Iz tog razloga je ovaj sistem predmet različitih istraživanja.

Faznu ravnotežu sistema Au–In–Sb istraživali su različiti istraživači [3–7], kao i termodinamiku [8–25], dok elektrohemijska istraživanja još nisu sprovedena u dovoljnoj meri.



Slika 1. Aparatura za cikličnu voltametriju.
Figure 1. Set for cyclic voltammetry.

Aparatura se sastoji iz elektrohemijske ćelije, personalnog računara i interfejsa. Analogni interfejs, iskorišćen za povezivanje računara i elektrohemijske ćelije, je razvijen na Tehničkom fakultetu u Boru [26], zajedno sa odgovarajućim softverom za elektrohemijska merenja. Kalomelova elektroda je korišćena kao referentna, a platinska kao kontra elektroda ($A = 2 \text{ cm}^2$). Prilikom ispitivanja korišćeni su rastvori 0,05 M HNO_3 (pH 1,45) i 1 M NaNO_3 (pH 5,18). Površina radne elektrode iznosi 4 mm^2 .

*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd, 22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: L. Gomidželović, Moše Pijade 76a/601, 19210 Bor.

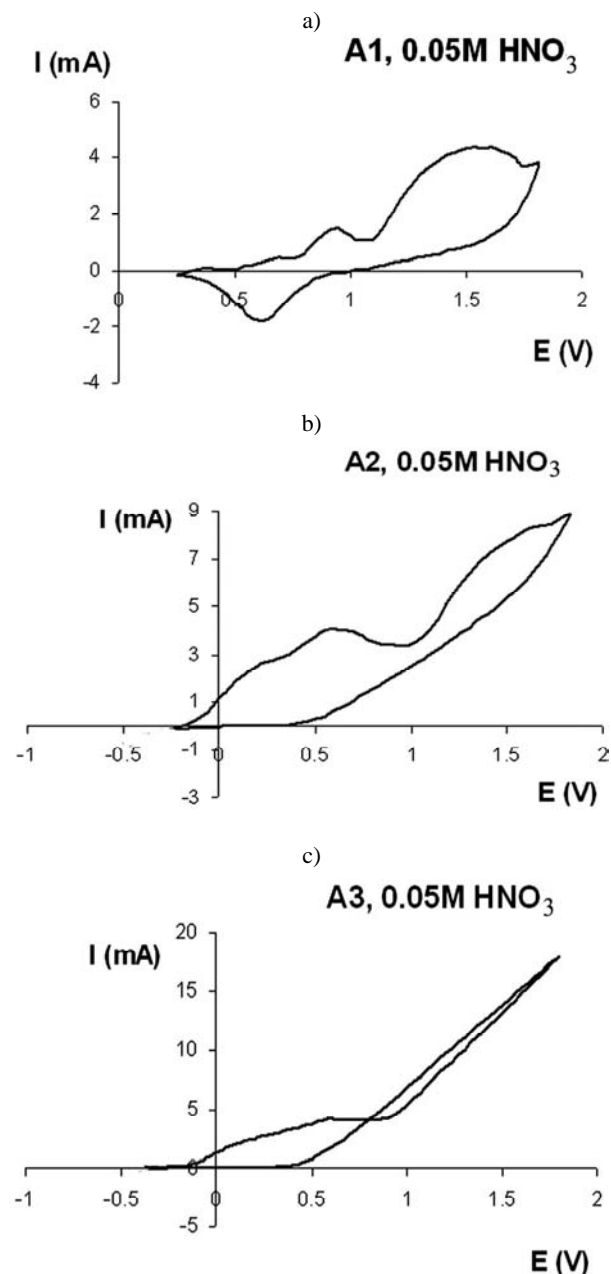
E-pošta: lgomidzelovic@yahoo.com

Rad primljen: 22. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 2. mart 2009.

REZULTATI I DISKUSIJA

Odabrane legure ternarnog sistema Au–In–Sb ispitivane su korišćenjem metode ciklične voltametrije, pod različitim uslovima, u rastvorima 0,05 M HNO₃ i 1 M NaNO₃. Na slici 2 predstavljene su krive uzoraka A1, A2 i A3 dobijene u 0,05 M rastvoru HNO₃.



Slika 2. Krive dobijene cikličnom voltametrijom za a) A1, b) A2 i c) A3 leguru u 0,05 M rastvoru HNO₃.
Figure 2. Curves obtained by cyclic voltammetry for a) A1, b) A2 and c) A3 alloy in 0.05 M HNO₃ solution.

Analiza i tumačenje krivih, dobijenih cikličnom voltametrijom, sprovedena je korišćenjem literaturnih podataka o ravnotežnim E–pH dijagramima [27].

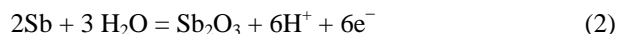
Za leguru A1 (slika 2a) na krivoj anodnog potencijala najpre se pri vrednostima potencijala od približno 0,7 V uočava slabo izraženi pik koji odgovara oksidaciji indijuma do jednovalentnog stanja, po reakciji:



a sledeći, jasno izraženi, pik na potencijalu od 0,9 V, odgovara oksidaciji In⁺ do In₂O₃ oblika.

Završni pik na anodnom potencijalu, koji se javlja u širokoj oblasti potencijala od 1,2 do 1,6 V, odgovara nastajanju oksida Au₂O₃. Na katodnom potencijalu se uočava široki pik u oblasti potencijala od 0,25 do 0,8 V, sa maksimalnom vrednošću potencijala na 0,6 V koji prekriva oblast redukcije oba jonska stanja indijuma do metalnog indijuma [28].

Kod legure A2 (slika 2b), prvi slabo izraženi pik na anodnom potencijalu se javlja na oko 0,15 V, što odgovara procesu oksidacije indijuma prema jednačini (1) i takođe procesu oksidacije antimona prema reakciji:

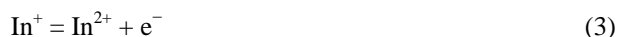


Na E = 0,63 V zapaža se drugi pik koji obeležava formiranje In₂O₃ i Sb₂O₅. Završni anodni pik u širokom rasponu potencijala od 1 do 1,8 V odgovara formiranju Au₂O₃.

Na krivoj anodnog potencijala legure A3 (slika 2c) zapaža se slabo izražen pik na 0,15 V, koji odgovara oksidaciji indijuma po reakciji (1) i oksidaciji antimona po reakciji (2). Poslednji anodni pik u širokom rasponu potencijala od 0,25 do 0,8 V odgovara formiranju Sb₂O₅. Iznad 0,8 V odigrava se izdvajanje kiseonika.

Na slici 3 predstavljene su krive uzoraka A1, A2 i A3 dobijene u 1 M rastvoru NaNO₃.

Kod legure A1 (slika 3a) slab pik na krivoj anodnog potencijala se javlja na oko –0,5 V, što odgovara oksidaciji indijuma po reakciji (1). Sledeći pik je na 0,5 V i odgovara daljoj oksidaciji indijuma po reakciji:

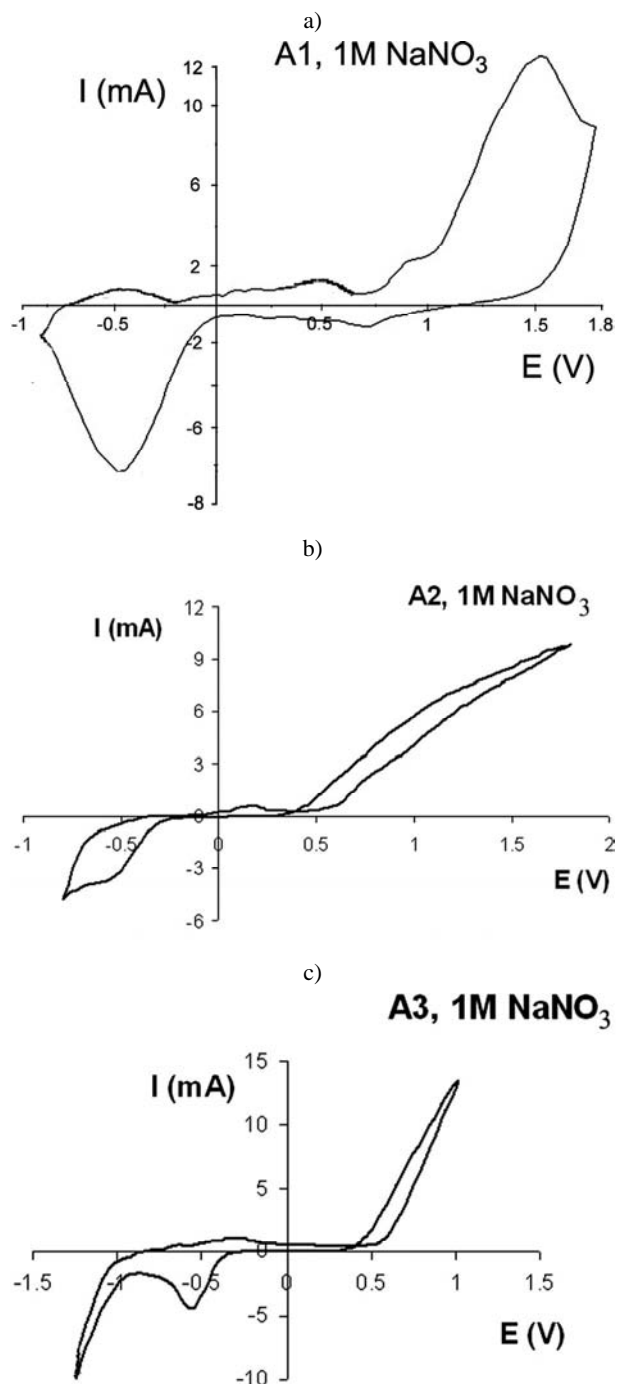


Slede mali pik na E = 0,95 V koji obeležava formiranje In₂O₃ i zadnji anodni pik koji predstavlja formiranje Au₂O₃. Na krivoj katodnog potencijala mogu biti zapažena dva pika, prvi u širokom rasponu potencijala od 0,1 do 0,95 V pokrivajući područje redukcija In₂O₃ do In²⁺ i drugi, na maksimalnom potencijalu od –0,44 V, koji predstavlja redukciju In²⁺ do metalnog indijuma.

U sličaju legure A2 (slika 3b), prvi pik na krivoj anodnog potencijala se javlja na E = –0,5 V i odgovara procesu oksidacije indijuma (1). Drugi pik na E = 0,14 V predstavlja reakciju oksidacije antimona (2), dok se iznad 0,5 V odigrava oslobađanje kiseonika. Na krivoj katodnog potencijala zapažamo jedan pik na E = –0,5 V, koji odgovara redukciji do metalnog indijuma.

Voltamogram za leguru A3 (slika 3c) pokazuje slab anodni pik na E = –0,6 V koji odgovara procesu

oksidacije indijuma. Sledeći, bolje definisani pik na $E = -0,25$ V odgovara reakciji (2), a iznad 0,4 V se odigrava oslobađanje kiseonika. Na krivi katodnog potencijala se javlja pik na $E = -0,55$ V koji predstavlja proces redukcija do metalnog indijuma.



Slika 3. Krive dobijene cikličnom voltametrijom za a) A1, b) A2 i c) A3 leguru u 1 M rastvoru NaNO_3 .
Fig.3. Curves obtained by cyclic voltammetry for a) A1, b) A2 and c) A3 alloy in 1 M NaNO_3 solution.

ZAKLJUČAK

Može se zaključiti da povećanje sadržaja antimona u ispitivanim legurama Au–In–Sb sistema sprečava redukciju do metalnog indijuma u visoko kiselom rastvoru 0,05 M HNO_3 . Pikovi na voltamogramima su slabiji sa povećanjem sadržaja antimona u legurama Au–In–Sb sistema i njihov broj se takođe smanjuje. Krive dobijene cikličnom voltametrijom u 1 M rastvoru NaNO_3 , takođe gube kompleksnost sa povećanjem sadržaja antimona, ali redukcija do metalnog indijuma nije inhibirana.

Uzimajući u obzir rezultate dobijene metodom ciklične voltametrije, možemo zaključiti da porast sadržaja antimona dovodi do pomeranja pikova ka negativnijim potencijalima (posebno u rastvoru NaNO_3) što pomaže odigravanju oksidacionih procesa i paralelno otežava redukciju. To znači da se koroziona postojanost ispitivanih legura smanjuje sa povećanjem sadržaja antimona, pa se dalja istraživanja trebaju sprovesti uzimajući u obzir ovu činjenicu.

Zahvalnost

Autori su zahvalni Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Projekat br. 142043) na finansijskoj podršci.

LITERATURA

- [1] S. Rapsow, T. Groegewald, Gold Usage, Academic Press, London, 1978.
- [2] J.S. Hwang, Environment-Friendly Electronics: Lead-free Technology, Electrochemical Publications Ltd., Port Erin, 2001, p. 97.
- [3] R. Kubiak, K. Schubert, Z. Metallkd. **71** (1980) 635.
- [4] C.T. Tsai, R.S. Williams, J. Mater. Res. **1** (1986) 352.
- [5] A. Prince, G.V. Raynor, D.S. Evans, Phase Diagrams of Ternary Gold Alloys, The Institute of Metals, London 1990, p. 295.
- [6] H.S. Liu, C.L. Liu, C. Wang, Z.P. Jin, K. Ishida, J. Electron. Mater. **32** (2003) 81.
- [7] W.E. Liu, S.E. Mohny, Mater. Sci. Eng. B **103** (2003) 189.
- [8] B. Predel, G. Oehme, Z. Metallknd. **67** (1976) 827.
- [9] M.J. Kameda, J. Tanabe, Jpn. Inst. Metal. **51** (1987) 1174.
- [10] 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.
- [11] Y. Cui, S. Ishihara, X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, H. Ohtani, K. Ishida, Mater. Trans. **43** (2002) 1879.
- [12] T.S. Liu, E.A. Peretti, Trans. ASM **44** (1952) 539.
- [13] V.I. Goryacheva, V.A. Geiderikh, Y.I. Gerasimov, Zh. Fiz. Khim. **57** (1983) 2708.
- [14] R. Castanet, W. Ditz, K.L. Komarek, E. Reiffenstein, Z. Metallknd. **72** (1981) 176.
- [15] H. Okamoto, T.B. Massalski, in: Binary Alloy Phase Diagrams, T.B. Massalski, Ed., American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1986.

- [16] F.A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [17] H. Okamoto, T.B. Massalski, Bull. Alloy Phase Diagrams **5** (1984) 166.
- [18] R. Vogel, Z. Anorg. Chem. **48** (1906) 145.
- [19] K. Kameda, T. Azakami, M. Kameda, J. Jpn. Inst. Met. **38** (1974) 434.
- [20] M. Hino, T. Azakami, M. Kameda, J. Jpn. Inst. Met. **75** (1975) 1175.
- [21] E. Zoro, C. Servant, B. Legendre, J. Phase Equilib. Diff. (in press)
- [22] <http://www.ap.univie.ac.at/users/www.cost531>
- [23] L. Gomidželović, D. Živković, I. Mihajlović, V. Trujić, Arch. Metall. Mater. **51** (3) (2006) 35.
- [24] L. Gomidželović, D. Živković, N. Štrbac, Ž. Živković, J. Univ. Chem. Technol. Metall. **42** (2) (2007) 207.
- [25] L. Gomidželović, D. Živković, D. Marković, B. Marjanović, Hem. ind. **61** (2007) 157.
- [26] S. Ivanov, M. Rajčić-Vujanović, Z. Stević, J. Mining Metall. **42B** (2006) 33.
- [27] M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [28] L. Gomidželović, D. Živković, Z. Stanković, Proceedings, IX YUCORR, Tara, 2007, p. 281 (in Serbian).

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE Au–In–Sb SYSTEM

Lidija D. Gomidželović¹, Zvonimir D. Stanković², Zoran M. Stević², Dragana T. Živković²

¹Institute for Copper, Bor

²Technical Faculty Bor, University of Belgrade, Bor

(Scientific paper)

The Au–In–Sb system belongs to the group of potential candidates for new lead-free solder materials. Therefore, a lot of investigations concerning its phase diagram and thermodynamic, mechanical, physical characteristics are going on at the moment. Having in mind the significance of such materials application in electronics, it is also very important to study their electrochemical characteristics. In order to give such a characterization, the results of cyclic voltammetry measurements for some alloys in the Au–In–Sb system are presented in this paper.

Ključne reči: Bezolovni lemnij materijali • Au–In–Sb sistem • Ciklična voltometrija

Key words: Lead-free solders • Au–In–Sb system • Cyclic voltammetry