

FÁZOVÝ DIAGRAM TERNÁRNÍ SLITINY Sb-Sn-Zn

Ondřej ZOBAČ^A, Jiří SOPOUŠEK^A

^A Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav Chemie, Kotlářská 2, 61137 Brno, Česká republika,

1 ÚVOD

Fázové diagramy binárních podsoustav sledované soustavy Sb-Sn-Zn jsou známy s dostatečnou spolehlivostí [1] nebo je lze v problematických oblastech složení a teplot predikovat. Nicméně je málo experimentálních fázových i termodynamických dat, které by popisovaly ternární slitinu Sb-Sn-Zn. V případě této ternární slitiny souvisí absence dat jednak s malým počtem aplikací, při kterých by se slitiny SbSnZn používaly a také s experimentálními obtížemi, které obecně provází studium diagramů s lehce těkavými složkami, jako je Zn. Plocha liquidu sledované ternární soustavy byla sledována ve starší práci [2]. V této práci autoři prokázali existenci ternární fáze Sb_2SnZn v teplotním rozmezí 240 °C – 360 °C. Termodynamický assessment této soustavy provedený za použití metody CALPHAD, která je vhodnou metodou pro výpočty a predikce fázových diagramů, dosud však neexistuje.

2 EXPERIMENT

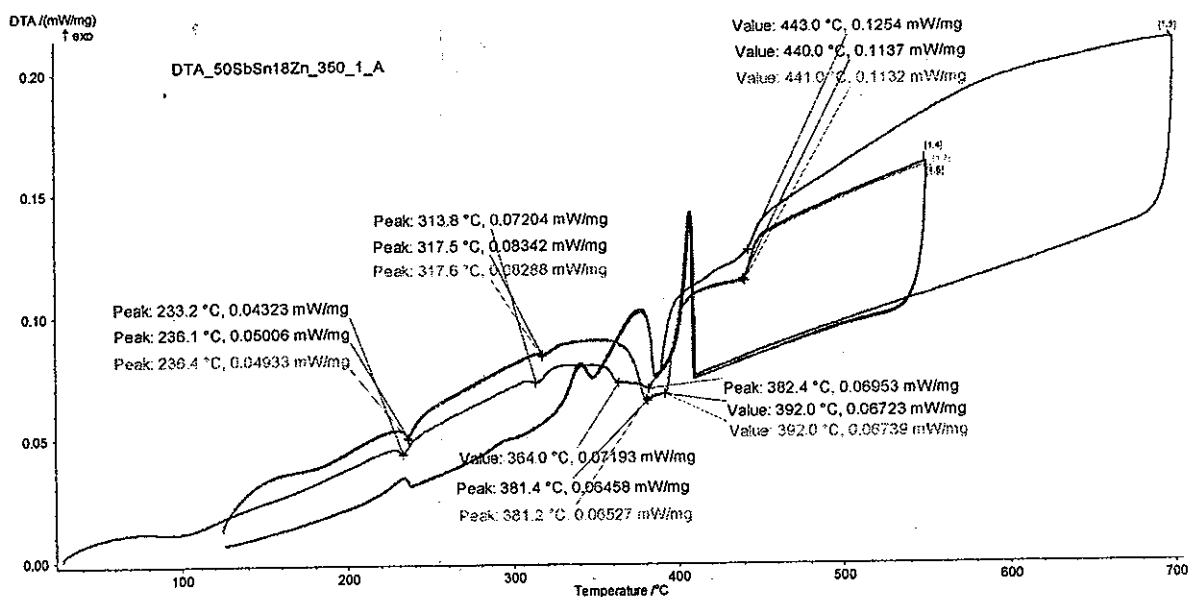
2.1 Příprava DTA vzorků

Vzorky slitiny byly připraveny z čistých kovů. Molární poměry Sb, Sn a Zn byly vybrány tak, aby rovnoměrně pokrývaly fázová pole predikovaného izotermického řezu ternárním fázovým diagramem Sb-Sn-Zn při teplotě 350 °C (623,15 K). Nejvíce vzorků bylo připraveno se složením v oblasti blízké ternární fázi Sb_2SnZn . Navážky čistých kovů byly zataveny do vakuovaných ampulí z křemenného skla (upravených tak aby byly vhodné k měření metodou diferenciální termické analýzy (DTA). Ampule se vzorkem byly zahřáty na 650 °C a vzorky roztaveny. Homogenizace taveniny byla provedena manuálním protřepáváním. Ampule s homogenní taveninou byly volně ochlazeny na laboratorní teplotu.

Takto připravené vzorky slitin v ampulích byly podrobeny DTA analýze za použití kalorimetru Netzsch STA 409 CD/3/403/5/G [3]. Rychlost měření DTA signálu křivky ohřevu i chladnutí byla 5 K min⁻¹. Byl sledován teplotní rozsah cca 150 °C – 600 °C. Měření bylo provedeno v atmosféře argonu o průtoku 70ml/min. Každý vzorek byl měřen ve třech cyklech. Pro vyhodnocení byla použita data z druhé a třetí křivky ohřevu. Signály byly standardně vyhodnoceny za použití programu „Proteus Thermal Analysis“ firmy NETZSCH. Na obr. 1 je ukázka vyhodnocení DTA křivky slitiny 50%SbSn18%Zn

Vzorky v ampulích po provedení DTA byly dále využity. Za teploty (350±1) °C byly dlouhodobě žihány po dobu 450 hod tak, aby bylo dosaženo stavu blízkému termodynamické rovnováze. Ochlazení vzorků po dlouhodobém žihání bylo provedeno rychlým vhozením do vody a okamžitým rozbitím ampule pod vodou. Takto získané vzorky byly dále sledovány

metodami elektronové mikroskopie skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL 6460 s analyzátozem INCA Energy. Složení koexistujících fází bylo měřeno EDX mikroanalýzou.



Obr. 1: DTA měření vzorku 50%SbSn18%Zn ($5K\ min^{-1}$, $70ml\ Ar\ min^{-1}$).

2.2 Predikce fázových dat metodou CALPHAD

Izotermické řezy ternárním fázovým diagramem Sb-Sn-Zn byly predikovány metodou CALPHAD [4] implementovanou v programu ThermoCalc. Pro všechny predikce byla využita databáze termodynamických fázových parametrů COST 531, která byla optimalizována pro bezolovnaté pájky (SOLDER) a doplněná o aktuálně publikované termodynamické parametry podsoustavy Sb-Zn [1]. Pro predikci plochy liquidu bylo použito metody CALPHAD implementované v programu MT Data.

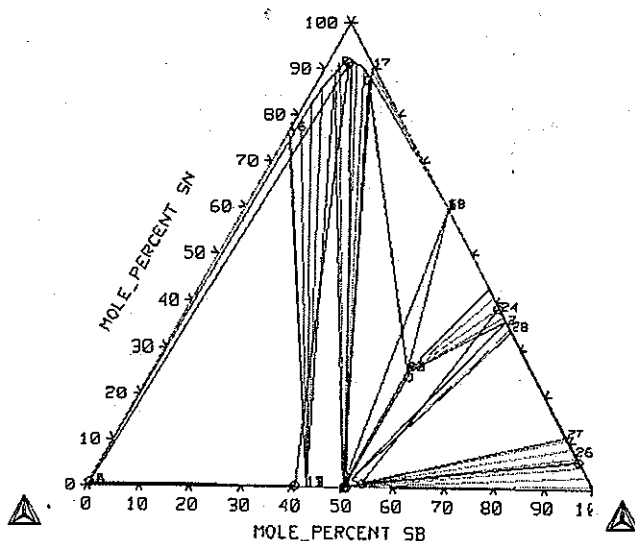
2.2.1 Optimalizace termodynamického popisu ternární fáze

Pro predikci izotermického řezu ternárním fázovým diagramem byl použit program ThermoCalc. Databáze termodynamických parametrů SOLDER musela být rozšířena o popis termodynamické ternární fáze Sb_2SnZn . Byl zvolen třímřížkový model s jedním termodynamickým parametrem Gibbsovy energie. Odhad tohoto parametru byl získán jednoduchou optimalizací z experimentálních dat, které potvrzují teplotní stabilitu ternární fáze v teplotním intervalu 200 až 350 °C. Odhad termodynamického parametru Gibbsovy energie ternární fáze Sb_2SnZn je

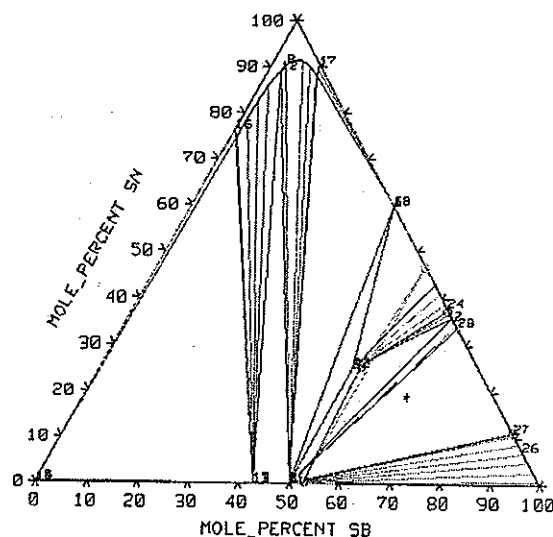
$$G[(Sb)_2(Sn)_1(Zn)_1] = -25000 + 2 \times GHSERSB + GHSERZN + GHSERSN;$$

Kde GHSERSB, GHSERZN a GHSERSN jsou závislosti standardní Gibbsovy energie antimonu, zinku a cínu na teplotě za tlaku 101325 Pa. Na Obr. 3 je uveden predikovaný

izotermický řez ternárním fázovým diagramem při teplotě 200 °C. V grafu jsou vyznačeny hranice fázových oblastí i dříve získané experimentální výsledky [5]



Obr. 2: Predikovaný fázový diagram pro teplotu 200 °C a experimentální hodnoty složení koexistujících fází.



Obr. 3: Predikovaný fázový diagram pro teplotu 350 °C a experimentální hodnoty složení koexistujících fází.

3 DISKUZE

Metodou DTA byly získány za použití kalorimetru Netzsch STA 409 cenné výsledky s informací o teplotách fázových transformací v soustavě Sb-Sn-Zn. Obvykle používanou metodu diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) nebylo možné použít. Metoda DSC spojená s používáním standardních kelímků je sice citlivější na fázové přechody v pevné fázi, ale pro měření ternární slitiny SbSnZn ji nebylo možné využít. Důvodem je, že dochází k oxidaci vzorků sledovaných slitin a odpařování par zinku. Tím se složení vzorku v průběhu DSC analýzy mění a posunuje směrem k straně fázového diagramu Sb, Sn. Přesnost stanovení teplot fázových transformací použité metody DTA byla $\pm 0,5$ °C.

Hlavní výhodou použité metody DTA v kombinaci se zatavením vzorků do křemenných ampulí je, že vzorky jsou uzavřeny a nedochází ke zkreslení signálu. Viz DTA křivka kalorimetrického měření slitiny o složení 50%SbSn18%Zn na Obr. 1. Z měření lze zjistit, že druhá a třetí křivka ohřevu se dobře reprodukuje. Pík při teplotě 236,2 °C odpovídá teplotě vzniku ternární fáze Sb_2SnZn . Identifikace dalších píků bude předmětem další práce, při které bude účelně využita metoda CALPHAD implementovaná v programu ThermoCalc, která umožňuje provádět predikce DTA signálů [6].

4 ZÁVĚR

Pro měření vzorků slitin SbSnZn byla preferována metoda DTA v kombinaci se zatavením vzorků do křemenných ampulí. Tato metodika umožnila získat informaci o fázových přeměnách vzorků bez zkreslení odpařováním zinku a oxidace vzorku. Měření poskytlo spolehlivé výsledky v teplotním rozsahu od 120 °C do teplot nad křivkou liquidu. Pro dosažení termodynamické rovnováhy byly vzorky v DTA ampulích dále využity pro získání rovnovážných stavů slitin za teploty 350 °C. Složení koexistujících fází bylo určeno EDX mikroanalýzou. Ternární fáze Sb₂SnZn v soustavě se vyskytující byla modelována metodou CALPHAD třímřížkovým modelem. Experimentální výsledky byly následně použity k získání odhadu parametru Gibbsovy energie ternární fáze Sb₂SnZn. Výsledné izotermické a izokoncentrační fázové řezy získané metodou CALPHAD byly porovnány s provedeným experimentem.

Práce vznikla za podpory projektem GAČR 106/09/0700.

LITERATURA

- [1] J.B.LI, M.CH. RECORD, J.C. TEDENAC: Thermodynamic assessment of the Sb-Zn system, *Journal of alloys and compounds*, 2007, s. 171-177
- [2] TENGA A. aj., *Sphalerite-chalcopyrite polymorphism in semimetalic ZnSnSb₂*, *Chem. Mater.*, 2005, s. 6080-6085
- [3] BOETTINGER W.J, aj., *DTA and Heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing*, In: Zhao J-C ed., *Methods for phase diagrams determination*, Oxford: Elsevier 2007
- [4] SAUNDERS N., MODOVNIK A.P.: *CALPHAD (calculation of phase diagram) - A Comprehensive Guide*, 1998, Amsterdam, Elsevier Science
- [5] ULICHOVÁ A., *Fázové rovnováhy soustavy Sb-Sn-Zn*, Brno, Diplomová práce, 2009
- [6] SOPOUSEK J., aj. Thermal Analysis of the Sn-Ag-Cu-In Solder Alloy, *Journal of Electronic materials*, 2010, s. 312-317.

Phase diagram of ternary alloy SbSnZn

Ondřej ZOBÁČ^A, Jiří SOPOUŠEK^A

^A *Masaryk Univerzity, Fakulty of science, Department of chemistry, Kotlářská 2, 61137 Brno, Czech republic*

Keywords: phase diagram, CALPHAD, SbSnZn, DTA

Ternary alloys were prepared in quartz ampoules from pure metals Sb, Sn, Zn. Samples were analyzed by DTA method using Netzsch STA 409 apparatus. The alloys were consequently annealed for a long time to achieve thermodynamic equilibrium. Chemical compositions of coexisting equilibrating phases were determined by means of EDX microanalysis. CALPHAD method implemented in ThermoCalc program was used for prediction of both isothermal and isoconcentration cross-sections of the ternary Sb-Sn-Zn phase diagram. Three-sublattice model of the Sb₂SnZn ternary phase was suggested. The work was supported by project GAČR 106/09/0700.

UNIVERZITA PARDUBICE

Odborná skupina chemické termodynamiky České společnosti chemické

Společná laboratoř chemie pevných látek Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd České republiky a Univerzity Pardubice, v.v.i.

Katedra obecné a anorganické chemie
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice



33. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář

Sborník příspěvků

hotel Srní, Srní na Šumavě, 23. – 27. 5. 2011

Redakční rada

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.
doc. Ing. Eva Černošková, CSc.

© Univerzita Pardubice, 2011

ISBN 978-80-7395-398-0