

# Berekenen van fase-diagrammen voor loodvrije soldeerlegeringen op basis van Bi-In-Sn-Zn

N.Moelans, K.C. Hari Kumar, P. Wollants

Departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde, K.U.Leuven

## Samenvatting

Lood is schadelijk voor mens en milieu. In vele toepassingen moeten loodhoudende materialen vervangen worden door evenwaardige, milieuvriendelijke materialen. Een thermodynamische gegevensbank voor het berekenen van fase-diagrammen voor loodvrije soldeerlegeringen op basis van Bi, In, Sn en Zn werd opgesteld volgens de CALPHAD-methode. Met deze gegevensbank kunnen liquidus- en solidus temperaturen, samenstelling en fractie van de aanwezige fasen en thermodynamische grootheden berekend worden voor potentiële soldeerlegeringen op basis van Bi, In, Sn en Zn. Ook andere eigenschappen zoals viscositeit en oppervlakte-energie kunnen worden voorspeld. Deze gegevensbank kan dus een krachtig hulpmiddel zijn bij de ontwikkeling van loodvrije Bi-In-Sn-Zn soldeerlegeringen.

## Inleiding

De laatste jaren krijgt het onderzoek naar loodvrije soldeerlegeringen steeds meer aandacht. Die interesse is vooral ingegeven door recente wetgevingen [1],[2] die het gebruik van Pb in de micro-elektronica sterk aan banden leggen. Bovendien kan de ontwikkeling van nieuwe loodvrije soldeerlegeringen, met eigenschappen die op bepaalde vlakken superieur zijn aan die van Pb-Sn legeringen, het toepassingsgebied van de soldeertechnologie uitbreiden. Een goed substituuat moet voldoen aan veel, uiteenlopende eigenschappen: goede bevochtiging van en goede hechting aan het substraat, de gewenste smelttemperatuur, goede mechanische eigenschappen zoals een hoge sterkte, weerstand tegen vermoeiing en een goede kruipweerstand, goede corrosie-eigenschappen, goede elektrische geleidbaarheid, onschadelijkheid voor mens en milieu, lage materiaalkost en eenvoudige productie.

Legeringen van de elementen Ag, Bi,Cu, In, Sb, Sn en Zn komen in aanmerking [3]. Fase-diagrammen verschaffen informatie over een aantal eigenschappen die belangrijk zijn bij de selectie en evaluatie van nieuwe soldeerlegeringen, zoals het smeltgedrag, aanwezigheid van eutectica, aanwezigheid en samenstelling van bepaalde fasen. De fase-diagrammen experimenteel bepalen voor alle mogelijke systemen (binair, ternair,...) is echter tijdrovend en duur. De CALPHAD-methode (CALculation of PHase Diagrams) maakt het mogelijk om aan de hand van een beperkt aantal experimenten een thermodynamische beschrijving, in de vorm van de Gibbs energie, voor de legeringssystemen op te stellen. Aan de hand van deze thermodynamische beschrijvingen kunnen het fase-diagram, en ook andere eigenschappen, worden berekend.

Tijdens het eindwerk werd een thermodynamische gegevensbank voor het systeem Bi-In-Sn-Zn opgesteld. Daartoe moesten de 4 ternaire systemen Bi-In-Sn, Bi-In-Zn, Bi-Sn-Zn en In-Sn-Zn worden geoptimaliseerd.

In dit artikel worden eerst de principes van de CALPHAD-methode, het computerprogramma Thermo-Calc en de werkwijze voor het optimaliseren van fase-diagrammen beschreven. Om de werkwijze te illustreren wordt vervolgens de optimalisatie van het Bi-Sn-Zn systeem besproken. Op het einde wordt aangetoond hoe thermodynamische berekeningen van nut kunnen zijn bij de ontwikkeling van loodvrije soldeerlegeringen.

## Principes van de CALPHAD-methode

Klassiek wordt een fase-diagram opgesteld door de ligging van elke fasegrens experimenteel te bepalen. In de CALPHAD-methode [4] worden fase-diagrammen berekend uit de Gibbs energieën van de verschillende fasen in het systeem. De uitdrukkingen voor de Gibbs energie worden bekomen door de parameters in een thermodynamisch model te optimaliseren aan de hand van experimentele gegevens. Hier zijn slechts een beperkte hoeveelheid experimentele data voor nodig. Zowel informatie over de ligging van fasegrenzen (constitutionele data) als over thermodynamische eigenschappen (thermochemische data) zijn bruikbaar en meestal zijn er voldoende aanwezig in de literatuur. Eens men beschikt over deze uitdrukkingen wordt het fase-diagram berekend door in elk punt de totale Gibbs energie te minimaliseren. Bovendien kunnen nu ook de thermodynamische eigenschappen van het systeem berekend worden.

Drie basisconcepten van de methode zullen hier worden besproken: het thermodynamisch modelleren van fasen met oplosbaarheid, het berekenen van hogere orde systemen door extrapolatie vanuit de randsystemen en een consistent gebruik van roosterstabiliteiten voor de beschrijving van de zuivere fasen.

## Thermodynamische modellen voor oplossingen

De Gibbs energie heeft als onafhankelijke veranderlijken de druk  $p$ , de temperatuur  $T$ , en het aantal mol van elke component  $n_i$ . Vermits men meestal geïnteresseerd is in evenwichten bij 1 atm, volstaat het de temperatuurs- en de samenstellingsafhankelijkheid van de Gibbs energie te modelleren.

De uitdrukking voor de molaire Gibbs energie bevat steeds de volgende termen:

$$G - G^{ref} = G^{id} + G^{ex} + G^{fys}.$$

Vermits aan de Gibbs energie geen absolute waarde kan worden toegekend, moet er een gepaste referentie,  $G^{ref}$ , worden gekozen. Voor oplossingen verwijst men altijd naar de zuivere componenten in de structuur en bij de temperatuur van de oplossing.  $G^{id}$  is de bijdrage vanwege 'ideaal' mengen.  $G^{ex}$  beschrijft de afwijking ten opzichte van het ideale gedrag.  $G^{fys}$  is de bijdrage vanwege fysische fenomenen zoals ferromagnetisme. Zij hebben een ingewikkelde temperatuursafhankelijkheid. Om het algemene formalisme toch eenvoudig te houden, worden ze via een aparte term in rekening gebracht.

Er bestaan verschillende types van oplossingen, zoals substitutionele oplossingen (alle atomen kunnen vrij mengen), structuren met meerdere onderroosters (op elk rooster kunnen de atomen vrij mengen, uitwisseling van atomen tussen de

roosters is niet mogelijk), ionische oplossingen, waterige oplossingen. Enkele modellen voor substitutionele oplossingen worden verder uitgewerkt.

## Modellen voor substitutionele oplossingen

Substitutionele modellen worden gebruikt om fasen te beschrijven waarbij de componenten vrij kunnen mengen, zoals gassen, eenvoudige metallische vloeistoffen of vaste oplossingen waarbij de componenten eender welke roosterplaats kunnen innemen.

Een eenvoudig en veel gebruikt model voor substitutionele oplossingen is dat van de ideale of Raoultse oplossing waar men veronderstelt dat er geen interactie is tussen de verschillende componenten en dat de verschillende componenten statistisch verdeeld zijn over het rooster. De Gibbs energie van de oplossing is dan gelijk aan

$$G = G^{ref} + G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i ,$$

met  $x_i$  de molaire fractie van component  $i$  en  $G_i$  de Gibbs energie van component  $i$  in de structuur van de oplossing.

Voor gecondenseerde fasen kunnen de interacties tussen de verschillende componenten meestal niet worden verwaarloosd. In modellen voor niet-ideale oplossingen wordt de afwijking van het ideale gedrag gemodelleerd met een exces parameter. Het meest eenvoudige is het reguliere model, dat enkel de interacties tussen naaste burens in rekening brengt. De atomen worden wel nog verondersteld statistisch verdeeld te zijn over de roosterplaatsen. De bijdrage tot de Gibbs energie vanwege de interacties wordt beschreven met de reguliere oplossingsparameter  $\Omega$ . Voor een binaire oplossing geeft dit

$$G_{AB}^{ex} = x_A x_B \Omega .$$

Het model kan uitgebreid worden door  $\Omega$  temperatuurs- en samenstellingsafhankelijk te maken. Het Redlich-Kister model,

$$G_{AB}^{ex} = x_A x_B \sum_{v=0}^n L_{AB}^v (x_A - x_B)^v ,$$

is het meest algemene en meest gebruikte.  $L_{AB}^v$  is de binaire interactieparameter van orde  $v$ . Elke interactieparameter kan temperatuursafhankelijk zijn.

De volledige uitdrukking voor de Gibbs energie van een Redlich-Kister oplossing wordt:

$$G = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{v=0}^n L_{AB}^v (x_A - x_B)^v .$$

Bij de optimalisatie moeten enkel nog de interactieparameters,  $L_{AB}^v$ , worden bepaald.

## Temperatuursafhankelijkheid van de Gibbs energie

Elke parameter in de Gibbs energie bestaat op zijn beurt uit een reeks van temperatuursafhankelijke termen:

$$G = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + e \frac{1}{T} + fT^3 .$$

In deze uitdrukking staat  $G$  voor een parameter ( $G$ ,  $G_i^o$ ,  $G^{ex}$ ,  $L^v$ ) uit de beschrijving voor de Gibbs energie van een fase.  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  en  $f$  zijn coëfficiënten die worden bepaald door de uitdrukking te optimaliseren. Soms zijn er voor één fase meerdere

uitdrukkingen nodig om  $G$  te beschrijven over het volledige temperatuursgebied waarin men geïnteresseerd is. De Gibbs energie kan in verband gebracht worden met andere thermodynamische grootheden, zoals de entropie ( $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ ), de enthalpie

$$(H = \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}) \text{ en de warmtecapaciteit } (C_p = \frac{dH}{dT}).$$

### **Extrapolatie naar hogere orde systemen**

In de CALPHAD-methode wordt de exces energie van hogere orde systemen uitgedrukt als een som van gewogen bijdragen vanwege de randsystemen. Meestal wordt daarvoor het model van *Muggianu* gebruikt, omdat dit model, na uitwerking voor Redlich-Kister randsystemen, leidt tot een eenvoudige uitdrukking:

$$G^{ex} = x_A x_B \sum_v L^v (x_A - x_B)^v + x_A x_C \sum_v L^v (x_A - x_C)^v + x_B x_C \sum_v L^v (x_B - x_C)^v.$$

De exces energie van het ternaire systeem wordt gegeven door de som van de drie uitdrukkingen van de binaire systemen maar met  $x_i$  de molaire fracties van de componenten in het ternaire systeem.

Verschillen met experimenteel bepaalde exces waarden worden beschreven met ternaire interactieparameters. Meestal volstaat een lineaire samenstellingsafhankelijkheid:

$$G_{ABC}^{ex} = x_A x_B x_C (x_A L_{ABC}^0 + x_B L_{ABC}^1 + x_C^2).$$

Bij het optimaliseren van het ternair systeem moeten enkel nog deze ternaire interactieparameters worden bepaald. De binaire parameters zijn reeds gekend vanuit de optimalisaties van de binaire randsystemen.

Indien de gebruikte modellen goed overeenkomen met het werkelijk, fysisch gedrag van de oplossing, kunnen quaternaire en hogere orde interactietermen worden verwaarloosd.

### **Roosterstabiliteiten**

De algemene uitdrukking voor de Gibbs energie van een fase  $\alpha$  met oplosbaarheid heeft dus de volgende vorm:

$$G^\alpha - G^{ref} = G^{\alpha,id} + G^{\alpha,ex} + G^{\alpha,fys}.$$

Voor substitutionele oplossingen is

$$G^{ref} = \sum_i x_i G_i^\alpha,$$

met  $G_i^\alpha$  de Gibbs energie van het zuivere element  $i$  in de structuur van de fase  $\alpha$ .

Vermits voor elke fase in het systeem een uitdrukking dient te worden opgesteld, moet men beschikken over uitdrukkingen voor de Gibbs energieën van de zuivere elementen in alle fasen waarin ze kunnen voorkomen of oplossen, ook deze waarin het zuivere element niet stabiel is. Deze uitdrukkingen worden roosterstabiliteiten genoemd. Het is zeer belangrijk dat bij het optimaliseren van systemen steeds gebruik wordt gemaakt van dezelfde roosterstabiliteiten. Alleen dan kan de beschrijving van de systemen nadien gecombineerd worden tot een beschrijving voor hogere orde systemen.

De SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) publiceerde zijn gegevensbank met uitdrukkingen voor zuivere elementen [5], in de hoop dat ook andere groepen deze data zouden gebruiken bij hun optimalisaties.

Bij het opstellen van de gegevensbank werd voor elk element een referentiefase gedefinieerd. Dit is meestal de structuur die stabiel is bij 1 atm en 298.15 K. De Gibbs energie van de verschillende structuren wordt dan uitgedrukt ten opzichte van de enthalpie van het zuivere element in zijn referentiefase bij 298.15 K. Dit wordt genoteerd als

$$G_A^\alpha - HSER = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + e \frac{1}{T} + fT^3 .$$

*SER* staat voor *Standard Element Reference* en *HSER* voor de enthalpie bij 1 atm en 298.15 K van het element in zijn referentiefase. Vermits de entropie een absolute waarde heeft, kan aan  $G - HSER$  ook een absolute waarde worden toegekend ( $G - H = -TS$ ).

De uitdrukkingen voor de roosterstabiliteiten moeten zo nauwkeurig mogelijk zijn. Fouten in de beschrijving van de zuivere elementen worden immers bij het optimaliseren gecompenseerd in de exces parameters die dan hun fysische betekenis verliezen. Extrapolatie naar hogere orde systemen is dan vaak niet meer mogelijk. Het is echter niet eenvoudig om deze uitdrukkingen nauwkeurig te bepalen. Meestal gebeurt dit thermochemisch. De temperatuursafhankelijkheid van de Gibbs energie van een stabiele fase kan men bekomen door een uitdrukking voor de warmtecapaciteit te optimaliseren aan de hand van experimentele data en deze uitdrukkingen te integreren. Maar voor niet stabiele structuren moeten eigenschappen zoals de warmtecapaciteit, de transformatie-enthalpie en -entropie en het smeltpunt worden geschat via extrapolatie vanuit temperatuurs- of samenstellingsgebieden waar de structuur wel stabiel is. De data die worden aanbevolen door de SGTE zijn op dit moment de meest betrouwbare, maar moeten nog regelmatig worden aangepast.

## Het computerprogramma Thermo-Calc

Thermo-Calc werd ontwikkeld door Sundman et al. [6].

De Thermo-Calc software kan allerhande thermodynamische berekeningen en simulaties op een efficiënte manier uitvoeren, ook voor ingewikkelde multicomponent systemen. Daarbij wordt het evenwicht bepaald door minimalisatie van de Gibbs energie. Het software pakket wordt geleverd met een uitgebreide Thermo-Calc gegevensbank, die voor vele systemen de uitdrukkingen voor de Gibbs energie bevat, o.a. de SGTE-gegevensbank.

Het programma is opgebouwd in verschillende modules, waarvan zeven basismodules die elk een eigen functie vervullen, zoals ingeven van de componenten van het systeem, kiezen van een gegevensbank en laden van de nodige Gibbs uitdrukkingen, specificeren van de toestandsvariabelen (die in Thermo-Calc 'condities' worden genoemd), berekenen van fase diagrammen of thermodynamische grootheden, optimaliseren, tekenen van diagrammen, ... De gebruiker moet deze modules in de gepaste volgorde doorlopen. Zo kunnen vele soorten, ingewikkelde berekeningen worden gemaakt. Daarnaast zijn er een aantal speciale modules om op een meer eenvoudige manier specifieke en veelvoorkomende berekeningen of simulaties uit te voeren. De gebruiker geeft de nodige gegevens in via het beantwoorden van enkele vragen. Het programma voert dan automatisch de juiste berekeningen uit.

## **Werkwijze voor het optimaliseren van een ternair systeem**

Omdat het zo belangrijk is dat thermodynamische beschrijvingen, bekomen door verschillende personen, uitgewisseld en gecombineerd kunnen worden, werd de procedure voor het optimaliseren van fase-diagrammen gestandaardiseerd. Het gebruik van computerprogramma's impliceert bovendien steeds het opstellen van een aantal bestanden en het doorlopen van een aantal modules, wat er toe bijdraagt dat gegevens telkens op een gelijkaardige manier verwerkt worden. Een zekere systematiek is trouwens noodzakelijk om een goed overzicht over het systeem en de experimentele data te behouden. Het nauwkeurig doorlopen van een aantal voorgeschreven stappen is dus een vereiste om te komen tot een goede en bruikbare thermodynamische beschrijving van het systeem.

### **Opstellen van een gegevensbank voor het systeem**

Eerst wordt uitgemaakt welke fasen dienen te worden opgenomen in de gegevensbank en hoe elke fase het best wordt gemodelleerd. Vervolgens worden voor elke fase uitdrukkingen opgesteld voor de roosterparameters van de zuivere elementen en voor de binaire en ternaire interactieparameters.

Uitdrukkingen voor de roosterstabiliteiten moeten zoveel mogelijk worden gehaald uit de SGTE-gegevensbank, zodat verdere extrapolatie door combinatie met andere optimalisaties mogelijk is.

Binaire interactieparameters worden, indien mogelijk, overgenomen van reeds uitgevoerde optimalisaties. Hierbij moet nagegaan worden of alle roosterstabiliteiten overeenkomen. Eventueel moeten sommige systemen gedeeltelijk worden geheroptimaliseerd op basis van de juiste roosterstabiliteiten.

De ternaire interactieparameters worden voorlopig beschreven met behulp van variabelen die in een verdere stap bepaald moeten worden.

Dit resulteert in een bestand dat wordt ingegeven in Thermo-Calc.

### **Verzamelen en kritisch evalueren van alle beschikbare experimentele gegevens**

Best wordt gestart met zo veel mogelijk data, afkomstig van meerdere bronnen en bekomen via verschillende soorten experimentele technieken. Er wordt een onderscheid gemaakt tussen twee typen van experimentele data. Constitutionele data geven informatie over de ligging van fasegrenzen. Ze worden vooral bekomen via thermische analyse (afkoel- en opwarmcurven, DSC, DTA), aangevuld met metallografie, SEM en XRD om de fasen te identificeren. Zeker de informatie over de invariante reacties (eutectica en overgangsreacties) is zeer waardevol. Thermochemische data geven informatie over eigenschappen die direct in verband staan met de Gibbs energie zoals activiteiten, dampdrukken en warmtecapaciteiten. Deze data worden o.a. bekomen door elektrochemische metingen, Knudsen-cel metingen en calorimetrische technieken.

Alle data moeten kritisch worden geëvalueerd. Onbetrouwbare en tegenstrijdige data worden verwijderd en een set van experimenten wordt opgesteld. Deze set zal worden gebruikt bij de eigenlijke optimalisatie. Ze is zodanig samengesteld dat met een minimum aan experimenten een zo goed mogelijke

optimalisatie kan worden uitgevoerd. Constitutionele en thermochemische data moeten in een vergelijkbare hoeveelheid worden opgenomen. De set bevat experimentele gegevens verspreid over het gehele systeem (d.i. het volledige temperatuurs- en samenstellingsbereik). Van elke betrouwbare bron worden enkele experimentele data gebruikt, zodat eventuele systematische fouten, eigen aan een bepaalde methode of auteur, gecompenseerd worden.

Het is niet mogelijk reeds in dit vroege stadium al de foutieve data op te merken. Gedurende de hele procedure moet men kritisch blijven ten opzichte van de experimentele data. Indien blijkt dat bepaalde data tegenstrijdig zijn of dat de dataset niet goed is samengesteld, moet opnieuw worden begonnen met een aangepast set.

## Ingeven van de experimentele gegevens

De experimentele gegevens worden ingegeven als ‘evenwichten’. Voor een ternair systeem geeft de faseregule van Gibbs:

$$V + F = C + 2 = 5,$$

of om een evenwicht in een systeem met drie componenten ( $C$ ) eenduidig te bepalen, moet het aantal fasen waarvan gespecificeerd wordt dat ze aanwezig zijn ( $F$ ) samen met het aantal gespecificeerde toestandsvariabelen ( $V$ ) gelijk zijn aan 5. Een evenwicht wordt dus volledig bepaald door vijf vrijheidsgraden te definiëren. Voor elk experiment moet worden uitgemaakt welke gegevens best gebruikt worden om het ‘evenwichtspunt’ te definiëren en welke dan nog kunnen worden ingegeven als ‘experimentele waarde’. De vijf vrijheidsgraden moeten onderling onafhankelijk zijn maar mogen ook niet meer beperkingen opleggen dan in het eigenlijke experiment aanwezig zijn. Verder ligt het voor de hand dat de minst nauwkeurige gegevens ingegeven worden als experimenteel bepaalde waarde. Indien mogelijk moet ook rekening gehouden worden met het feit dat de experimentele evenwichten in een volgende stap berekend zullen worden aan de hand van Gibbs uitdrukkingen die voorlopig nog niet volledig gekend zijn. Aan de ternaire interactieparameters worden dan willekeurige waarden toegekend zodat het berekende diagram nog afwijkt van het werkelijke. Het is mogelijk dat er dan niet kan worden voldaan aan sommige (combinaties van) condities. Best worden dus die gegevens die het minst gevoelig zijn voor zulke afwijkingen gekozen als conditie.

Bij de experimentele waarden moet ook een nauwkeurigheid worden opgegeven. Aan het bepalen van de nauwkeurigheden moet voldoende zorg worden besteed. Zij bepalen het gewicht dat het experiment krijgt bij de optimalisatie.

Een bestand met de beschrijvingen van alle experimenten uit de set die in de eerste stap werd samengesteld, wordt eveneens ingegeven in Thermo-Calc.

## Berekenen van de experimentele evenwichten en optimaliseren van de parameters

Vooraleer de eigenlijke optimalisatie van de Gibbs uitdrukkingen kan worden uitgevoerd, moeten de experimentele evenwichten worden berekend. Voor elk experimenteel punt worden de samenstelling en de fractie van alle aanwezige fasen, en ook een aantal thermodynamische grootheden, berekend. De toestandsvariabelen die werden ingegeven als experimenteel bepaalde waarde, worden dus ook berekend en bij de optimalisatie zal het verschil tussen de experimentele en de berekende waarden geminimaliseerd worden.

Zoals reeds vermeld is het mogelijk dat bepaalde experimenten nog niet berekend kunnen worden omdat de geschatte interactieparameters te veel afwijken

van de werkelijke. In dat geval moet eerst een optimalisatie worden uitgevoerd op basis van enkele experimenten. De zo berekende variabelen kunnen dan worden gebruikt als startwaarden voor een tweede optimalisatie op basis van de volledige set experimenten.

Thermo-Calc heeft een speciale module voor het berekenen van de evenwichten en voor het optimaliseren van de parameters. Bij de optimalisatie wordt gebruik gemaakt van een gewogen kleinste kwadraten benadering. Het minimaliseren van de totale afwijking wordt volledig uitgevoerd door het computerprogramma, maar de optimalisatie moet wel gestuurd worden. Eerst en vooral moet worden bepaald hoeveel variabelen er nodig zijn. Hoe meer variabelen gebruikt worden, hoe kleiner de afwijking zal zijn, maar de parameters hebben uiteindelijk geen enkele fysische betekenis meer. Een goede keuze voor de startwaarden is ook zeer belangrijk. Het resultaat moet steeds kritisch bekeken worden. Zijn de parameters zinvol? Zijn ze fysisch mogelijk?

## **Vergelijken van het berekende systeem met experimentele data**

Met Thermo-Calc kunnen 1D- en 2D-diagrammen worden berekend en getekend. Experimentele data kunnen worden toegevoegd aan het diagram. Thermo-Calc kan geen 3D-diagrammen berekenen. Een ternair systeem moet dus worden verkend aan de hand van meerdere 2D-diagrammen. Liquidusoppervlakken, isotherme en verticale doorsneden en toestandsdiagrammen van thermodynamische functies worden veel gebruikt om de geoptimaliseerde systemen te illustreren en te vergelijken met experimentele gegevens.

## **Optimalisatie van het Bi-In-Sn-Zn systeem**

Tijdens het eindwerk werd een thermodynamische gegevensbank opgesteld voor het quaternaire Bi-In-Sn-Zn systeem. Daartoe werden de 4 ternaire systemen Bi-In-Sn, Bi-In-Zn, Bi-Sn-Zn en In-Sn-Zn geoptimaliseerd. Ter illustratie wordt de optimalisatie van het Bi-Sn-Zn systeem besproken.

## ***Opstellen van de thermodynamische gegevensbank***

Tien fasen zijn opgenomen in de gegevensbank. Meer informatie over de fasen wordt gegeven in Tabel 1. De derde kolom geeft voor elke fase welke elementen erin kunnen oplossen. De laatste kolom bevat nog wat extra informatie: Rhombohedral-A7 is de referentiefase voor Bi, Tetragonal-A6 voor In, bct-A5 voor Sn en hcp-Zn voor Zn; voor de intermetallische fasen wordt aangegeven in welk binair systeem ze een stabiliteitsgebied hebben. De diamantstructuur, die beneden 13 °C de stabiele structuur is voor Sn, wordt niet opgenomen in de gegevensbank omdat er geen experimentele gegevens beschikbaar zijn over haar fasegrenzen. Ternaire of quaternaire intermetallische fasen werden nooit experimenteel waargenomen.

De meeste fasen kunnen worden gemodelleerd als substitutionele oplossing. Enkel de structuur van BiIn, Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> en BiIn<sub>2</sub> moet worden gemodelleerd met een model voor structuren met meerdere onderroosters.

De beschrijvingen voor de zuivere elementen worden zoveel mogelijk overgenomen van de SGTE-gegevensbank. Hierbij wordt rekening gehouden met



aanpassingen tot 1999. Soms bevat ze echter niet de gewenste gegevens of zijn er gegronde redenen om toch af te wijken van de uitdrukkingen voorgesteld door de SGTE.

De meeste uitdrukkingen voor de binaire interactieparameters, en ook de ontbrekende of aangepaste roosterstabiliteiten, worden overgenomen van reeds uitgevoerde optimalisaties van de binaire randsystemen. Enkele fasen zijn geheroptimaliseerd omdat de roosterstabiliteiten die gebruikt waren bij de verschillende binaire optimalisaties niet helemaal overeenstemden.

De variabelen in de uitdrukkingen voor de ternaire interactieparameters moeten nog worden bepaald door de vier ternaire diagrammen te optimaliseren. De quaternaire interacties worden verwaarloosd.

## **Optimalisatie van het Bi-Sn-Zn systeem**

### **Bespreking van de experimentele gegevens**

Er zijn voldoende gegevens, zowel constitutionele als thermochemische, beschikbaar in de literatuur.

Muzaffar [7] voerde thermische analyses uit op monsters met samenstellingen verspreid over het volledige systeem. Hij trachtte o.a. te achterhalen hoe ver het ontmengingsgebied, afkomstig van het Bi-Zn systeem, zich uitstrekt in het ternaire systeem en deed ook een poging om de ligging van de tie-driehoeken in het driefasen gebied, L1+L2+(Zn), te bepalen, maar vertrok daarvoor van de foutieve veronderstelling dat de hoekpunten voor L1 en L2 op een rechte evenwijdig met het Bi-Zn randsysteem moeten liggen en dat het ontmengingsgebied een symmetrische vorm heeft. De data voor het ontmengingsgebied zijn dus onbetrouwbaar en blijken ook tegenstrijdig te zijn met de andere experimentele data. Ze worden dan ook niet gebruikt voor de optimalisatie.

Meerdere auteurs voerden EMK-metingen uit. Deze metingen bestrijken het volledige concentratiebereik en het temperatuursgebied tussen 450 en 650 °C. Verder werden nog dampspanningen van Zn bij 352 °C bepaald met de Knudsen-cel techniek.

### **Bespreking van de optimalisatie**

Eén temperatuursafhankelijke interactieparameter volstaat voor de beschrijving van de ternaire interacties in de vloeistof:

$$G_{Bi-Sn-Zn}^{ex} = x_{Bi}x_{Sn}x_{Zn}(-14284 + 10,721 \times T).$$

In Figuur 1 en Figuur 2 worden het berekende liquidusoppervlak en een isotherme doorsnede bij 400 °C afgebeeld. De experimentele data van [7] zijn toegevoegd. Het ontmengingsgebied is niet symmetrisch en komt niet overeen met de experimentele punten. Uit de isotherme doorsnede blijkt dat de zijde L1-L2 van de tie-driehoek niet evenwijdig loopt met het Bi-Zn systeem. De andere data komen wel goed overeen met het berekende diagram: de punten waar, bij afkoelen, uit de vloeistof twee vaste fasen tegelijk ontstaan, zijn toegevoegd aan Figuur 1 en komen inderdaad overeen met de berekende monovariante lijnen van het liquidusoppervlak, in Figuur 3 worden berekende verticale doorsneden vergeleken met experimentele data, ook de ligging van het eutecticum (131 °C, 53,7 Bi, 44,2 Sn, 2,1 Zn (gew%))

komt overeen met wat experimenteel werd waargenomen (130 °C, 56 Bi, 40 Sn, 4 Zn).

Berekende thermochemische eigenschappen komen eveneens zeer goed overeen met de experimenteel bepaalde (zie Figuur 4).

Hoewel bij de optimalisatie geen enkele informatie over het ontmengingsgebied gebruikt wordt, is de ligging van het ontmengingsgebied waarschijnlijk toch goed berekend. De optimalisatie is gebaseerd op voldoende, goed verspreide en nauwkeurige thermochemische data buiten het ontmengingsgebied, zodat de geoptimaliseerde uitdrukking voor de Gibbs energie ook binnen het ontmengingsgebied geldt. Experimentele data voor het ontmengingsgebied, waar een nauwkeurige meting zeer moeilijk is, zijn dus niet echt noodzakelijk voor een goede optimalisatie.

## Ontwikkeling van soldeerlegeringen

Veel eigenschappen die een rol spelen bij de keuze van een soldeerlegering kunnen in verband worden gebracht met fase-diagrammen of thermodynamische eigenschappen. Eerst worden een aantal van deze relaties besproken. Vervolgens worden enkele Bi-In-Sn-Zn legeringen geëvalueerd voor het gebruik in de micro-elektronica als substituuut voor de 37Pb-63Sn (gew%) soldeerlegering.

### *Thermodynamische berekeningen voor soldeerlegeringen*

#### Stollingsgedrag

Over het algemeen moet een soldeerlegering een zo laag mogelijk smeltpunt hebben, maar de mechanische eigenschappen moeten behouden blijven tot bij temperaturen boven de maximale gebruikstemperatuur. De stolling moet plaatsvinden over een zo klein mogelijk temperatuursgebied. Deze eigenschappen vertalen zich op fase-diagrammen naar een lage liquidustemperatuur met een zo hoog mogelijke solidustemperatuur. Een eutectische legering is dus ideaal. De liquidus- en solidustemperatuur kunnen worden afgelezen van verticale doorsneden. Een isotherme doorsnede geeft een overzicht over welke legeringen nog vloeibaar zijn bij een bepaalde temperatuur.

Indien men beschikt over een gepast diffusiemodel kan het verloop van de stolling worden gesimuleerd. Zo kan worden berekend hoe de fractie vaste of vloeibare fase evolueert tijdens het stollen, hoe de samenstelling van de vloeistof of van de vaste fasen verandert en hoe het vrijkomen van de stollingswarmte verloopt in de tijd. Thermo-Calc bevat een speciale module voor het uitvoeren van Scheil simulaties (waar verondersteld wordt dat de diffusie in de vloeistof oneindig snel is en dat er geen diffusie optreedt in de vaste stof).

#### Bevochtiging

De formule van Young legt een verband tussen de contacthoek tussen het soldeersel en het substraat en de oppervlakte-energieën:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{vast-gas} - \sigma_{vast-vl}}{\sigma_{vl-gas}}.$$

Het soldeersel moet het substraat bevochtigen, d.w.z dat  $\Theta < 90^\circ$ . De waarden van de oppervlakte-energieën worden sterk beïnvloed door allerlei externe parameters, waardoor het onmogelijk is de contacthoek te berekenen. Wel

kan de oppervlakte-energie van de soldeerlegering, bij afwezigheid van externe invloeden zoals adsorptie van atomen, onderlinge oplosbaarheid van soldeersel en substraat en het gebruik van fluxen, theoretisch berekend worden uitgaande van de oppervlakte-energieën van de zuivere elementen en de exces energie van de legering [9],[10]. Ook kan de oppervlakte-energie van het grensvlak tussen soldeersel en substraat in verband worden gebracht met de drijvende kracht voor de vorming van intermetallische verbindingen tussen soldeersel en substraat [11], die berekend kan worden met Thermo-Calc. Op die manier kan het bevochtigingsgedrag van verschillende legeringen toch enigszins met elkaar worden vergeleken.

## **Viscositeit**

De snelheid waarmee het soldeersel het substraat bevochtigt, wordt o.a. bepaald door haar viscositeit.

Seetharaman en Sichen [12] stelden een model op om, aan de hand van de mengenergie en de viscositeiten van de zuivere componenten, de viscositeit van een substitutionele oplossing te berekenen.

## **Mechanische eigenschappen**

Aan de hand van fase-diagrammen kunnen een aantal uitspraken gedaan worden over de mechanische eigenschappen van de soldeerlegering, o.a.

- De aanwezigheid van fasen waarvan geweten is dat ze slechte mechanische eigenschappen hebben, bijvoorbeeld brosse of zwakke fasen, kan snel van een fase-diagram worden afgelezen. Hoeveel van deze fase aanwezig is, kan, door toepassing van de hefboomregel, worden berekend.
- Voor hoge temperatuurstoepassingen moet een legering worden gekozen met een samenstelling die buiten het invariante vlak ligt. Indien niet, zal een fractie reeds smelten bij de eutectische temperatuur waardoor de mechanische eigenschappen sterk afnemen.
- Fasetransformaties die optreden bij gebruikstemperaturen zijn nefast voor de mechanische eigenschappen. Er kunnen ongewenste fasen ontstaan en de volumeverandering die gepaard gaat met de fasetransformatie geeft aanleiding tot scheurvorming.
- Indien de oplosbaarheid van een element in de matrix een grote temperatuursafhankelijkheid vertoont, geeft dit aanleiding tot vergroving van de microstructuur bij gebruik.
- Als reeds van in het begin van de stolling twee of meer fasen tegelijk groeien, ontstaat een fijne microstructuur met goede mechanische eigenschappen.

De microstructuur die in grote mate de mechanische eigenschappen bepaalt, wordt ook, en meestal veel sterker, beïnvloed door externe parameters als afkoelsnelheden, warmtebehandelingen of mechanische behandelingen. Fase-diagrammen worden dan ook eerder gebruikt bij het verklaren en interpreteren van experimenteel waargenomen microstructuren dan bij het voorspellen ervan.

## ***Een substituuut voor de 37Pb-63Sn legering***

De eutectische 37Pb-63Sn (gew%) soldeerlegering, die smelt bij 183 °C, en legeringen met een gelijkaardige samenstelling worden zeer veel gebruikt in de micro-elektronica. Een loodvrije soldeerlegering die even wijd toepasbaar is als deze legering, is nog niet gevonden.

De 91Sn-9Zn soldeerlegering werd totnogtoe weinig gebruikt. Ze heeft goede bevochtigingseigenschappen en zeer goede mechanische eigenschappen, zelfs een betere sterkte en betere kruipweerstand dan de Pb-Sn legeringen. Maar haar smelttemperatuur, 198 °C, is te hoog voor vele toepassingen. Ze kan dus dienen als vertrekpunt voor de ontwikkeling van een nieuwe, loodvrije, universeel bruikbare soldeerlegering. Door bijleggen [13], [14] wordt getracht het smeltpunt te verlagen zonder dat daarbij het stollingstraject te groot wordt of dat er ongewenste fasen ontstaan.

Doorsneden van het In-Sn-Zn diagram bij verschillende In-concentraties tonen aan dat bij toevoeging van In het minimum in de liquidus daalt, maar daarnaast ook opschuift naar lagere Zn-concentraties. De liquidustemperatuur kan dus worden verlaagd door toevoeging van In, indien ook de hoeveelheid Zn wordt verminderd. Legeringen met meer dan 5 gew% In kunnen minder goede mechanische eigenschappen hebben door de aanwezigheid van de zachte  $\gamma$ -InSn fase.

Met de geoptimaliseerde gegevensbank voor Bi-In-Sn-Zn kan de invloed van Bi op de eigenschappen worden nagegaan. Voor doorsneden met verschillende In- en Zn-concentraties worden de temperatuur en het gew% Bi van de legering met het laagste smeltpunt berekend. Op basis daarvan kunnen drie legeringen worden geselecteerd als mogelijke plaatsvervangers voor de eutectische Pb-Sn legering (Tabel 2 en Figuur 5). De legeringen zijn zo gekozen dat ze in de buurt van de berekende minima liggen. Deze minima komen overeen met punten waar bij afkoelen meteen twee fasen, de bct-A5 en de hcp-Zn fase, ontstaan uit de vloeistof waardoor een fijne microstructuur ontstaat. Maar bij opwarmen verdwijnt de fase Rhombohedral-A7 rond 80 °C en bij afkoelen precipiteert ze weer bij dezelfde temperatuur. Het voortdurend in oplossing gaan en weer uitprecipiteren van deze fase tijdens het gebruik kan nadelig zijn voor de mechanische eigenschappen. Dit beperkt waarschijnlijk de maximale gebruikstemperatuur. In Tabel 2 worden berekende waarden voor een aantal eigenschappen van de legeringen gegeven. Alle hebben een smelttemperatuur rond 183 °C. Hun stollingstrajecten zijn ongeveer even groot, maar veel groter dan die van de Pb-Sn soldeerlegeringen. Door Bi toe te voegen daalt de oppervlakte-energie van de legering. De berekende viscositeiten liggen in de buurt van de viscositeit van de 37Pb-63Sn legering, die gelijk is aan 2 mPa.s [16]. Toevoeging van Bi blijkt ook het stabiliteitsgebied van de  $\gamma$ -InSn fase te verkleinen.

## Conclusies

Gebruik makend van de CALPHAD-methode werd een thermodynamische gegevensbank voor het Bi-In-Sn-Zn systeem opgesteld. Ze bevat beschrijvingen voor de Gibbs energie van alle stabiele fasen van het systeem. De ternaire randsystemen werden geoptimaliseerd aan de hand van experimentele gegevens, zowel constitutionele als thermochemische, uit de literatuur. De berekende diagrammen komen over het algemeen goed overeen met de experimentele gegevens, maar hier en daar kunnen extra experimenten de optimalisatie nog verbeteren.

De gegevensbank werd opgesteld voor gebruik bij de ontwikkeling van loodvrije soldeerlegeringen. Om dit te illustreren werden drie Bi-In-Sn-Zn legeringen geselecteerd als mogelijke plaatsvervangers voor de veel gebruikte Pb-Sn soldeerlegeringen en werden hun eigenschappen voorspeld aan de hand van fase-diagrammen en thermodynamische berekeningen. Experimenten blijven echter noodzakelijk bij de ontwikkeling van een soldeerlegering. Thermodynamische

berekeningen alleen zijn onvoldoende. Ze kunnen wel de ontwikkelingstijd en –kost van een nieuwe soldeerlegering beperken.

Bij het optimaliseren van fase-diagrammen moeten een aantal stappen nauwgezet worden doorlopen. De werkwijze is gestandaardiseerd en het zwaarste rekenwerk, namelijk het minimaliseren van de Gibbs energie bij het berekenen van evenwichten en het bepalen van de kleinste kwadraten oplossing bij de optimalisatie, wordt uitgevoerd door de computer. Maar het verwerken van de experimentele data en het bekomen van een zinvol resultaat vragen naast heel wat ervaring in het optimaliseren van fase-diagrammen ook een uitgebreide algemene wetenschappelijke kennis. Ook bij het berekenen van diagrammen moet men steeds kritisch staan tegenover de resultaten.

## Referenties

- [1] [http://www.europarl.eu.int/commonpositions/2001/pdf/c5-0637-01\\_nl.pdf](http://www.europarl.eu.int/commonpositions/2001/pdf/c5-0637-01_nl.pdf)
- [2] [http://www.ind.tno.nl/mechatronics/microsystems/loodvrij\\_solderen.html](http://www.ind.tno.nl/mechatronics/microsystems/loodvrij_solderen.html)
- [3] *JOM*, June 2001.
- [4] N. Saunders en A.P. Miodownik. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Pergamon Materials Series, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, UK, 1998.
- [5] A.T. Dinsdale. SGTE-data for pure elements. *Calphad*, 15:317-425, 1991.
- [6] B. Sundman, J.-O. Jansson en B. Andersson. *Thermo-Calc user's guide (version N)*, 1995-2002.
- [7] S.D. Muzaffar. Equilibrium of the ternary system Bismuth-Tin-Zinc. *J. Chem. Soc.*, 123:2341-2354, 1923.
- [8] L. Oleari en M. Fiorani. Thermodynamic research on metal systems. *La Ricerca Scientifica*, 29:2219-2229, 1959.
- [9] J. A. V. Butler. The thermodynamic of the surfaces of solutions. *Proc. Roy. Soc. A*, 135:348-375, 1932.
- [10] T. Tanaka en T. Iida. Application of a thermodynamic database to the calculation of surface tension for iron-base liquid alloys. *Steel Research*, 65:21-28, 1994.
- [11] B.-J. Lee en H.M. Lee. *Alloy design of Sn-Ag-In-Bi-Sb solder system using thermodynamic calculations*, pp. 129-136. Design and Reliability of Solders and Solder Interconnections. R. K. Mahidhara, D. R. Frear, S. M. L. Sastry, K. L. Murty, P. K. Liaw en W. Winterbottom, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997.
- [12] S. Seetharaman en D. Sichen. Estimation of the viscosities of binary metallic melts using Gibbs energies of mixing. *Met. Mater. Trans. B*, 25B:589-595, 1994.
- [13] M. McCormack, S. Jin. New, lead-free solders. *J. Electron. Mater.*, 23:635-640, 1994.
- [14] W.Y. Yoon, J. R. Soh, H. M. Lee, en B.-J. Lee. Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solder, Sn-Bi-In-Zn system. *Acta Mater.*, 45:951-960, 1997.
- [15] D. S. Viswanath en G. Natarajan. *Data book on the viscosity of liquids*. Hemisphere publishing corporation, New York-Washington-Philadelphia-London, 1989.

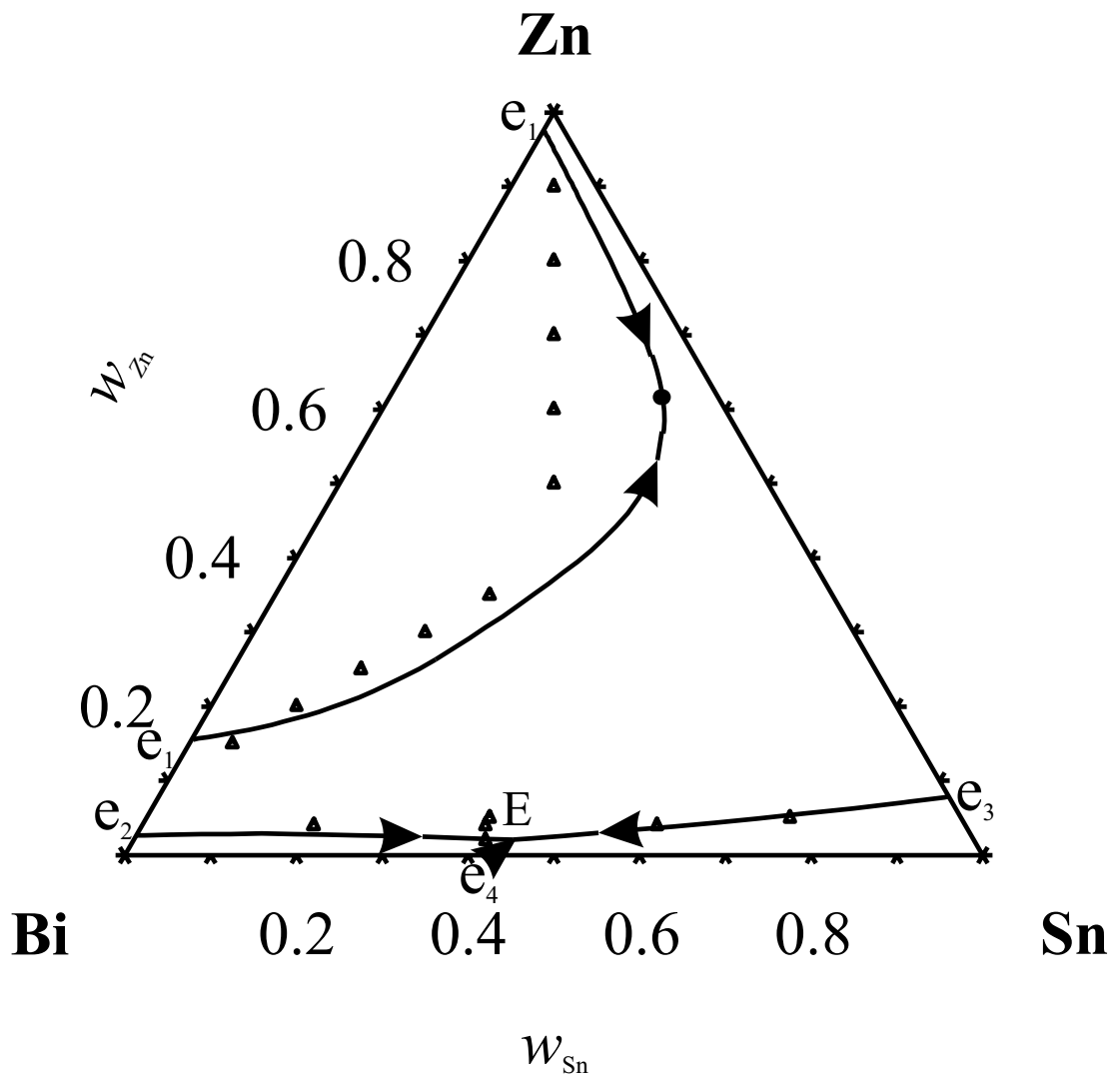
- [16] Y. S. Touloukian, S. C. Saxena en P. Hestermans. *Thermophysical properties of matter: Viscosity*, volume 11 of The TPRC Data Series. IFI/Plenum, New York-Washington, 1975.

**Tabel 1:** De verschillende fasen in het systeem Bi-In-Sn-Zn

Naam	Verkorte notatie	Componenten	Herkomst
Liquid	L	Bi, In, Sn, Zn	
Rhombohedral-A7	(Bi)	Bi, In, Sn, Zn	Bi
Tetragonal-A6	(In)	Bi, In, Sn, Zn	In
bct-A5	(Sn)	Bi, In, Sn, Zn	Sn
hcp-Zn	(Zn)	Bi, In, Sn, Zn	Zn
BiIn	BiIn	BiIn	Bi-In
Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	Bi-In
BiIn <sub>2</sub>	BiIn <sub>2</sub>	BiIn <sub>2</sub>	Bi-In
β-A6	β	Bi, In, Sn	Bi-In, In-Sn
γ-InSn	γ	In, Sn	In-Sn

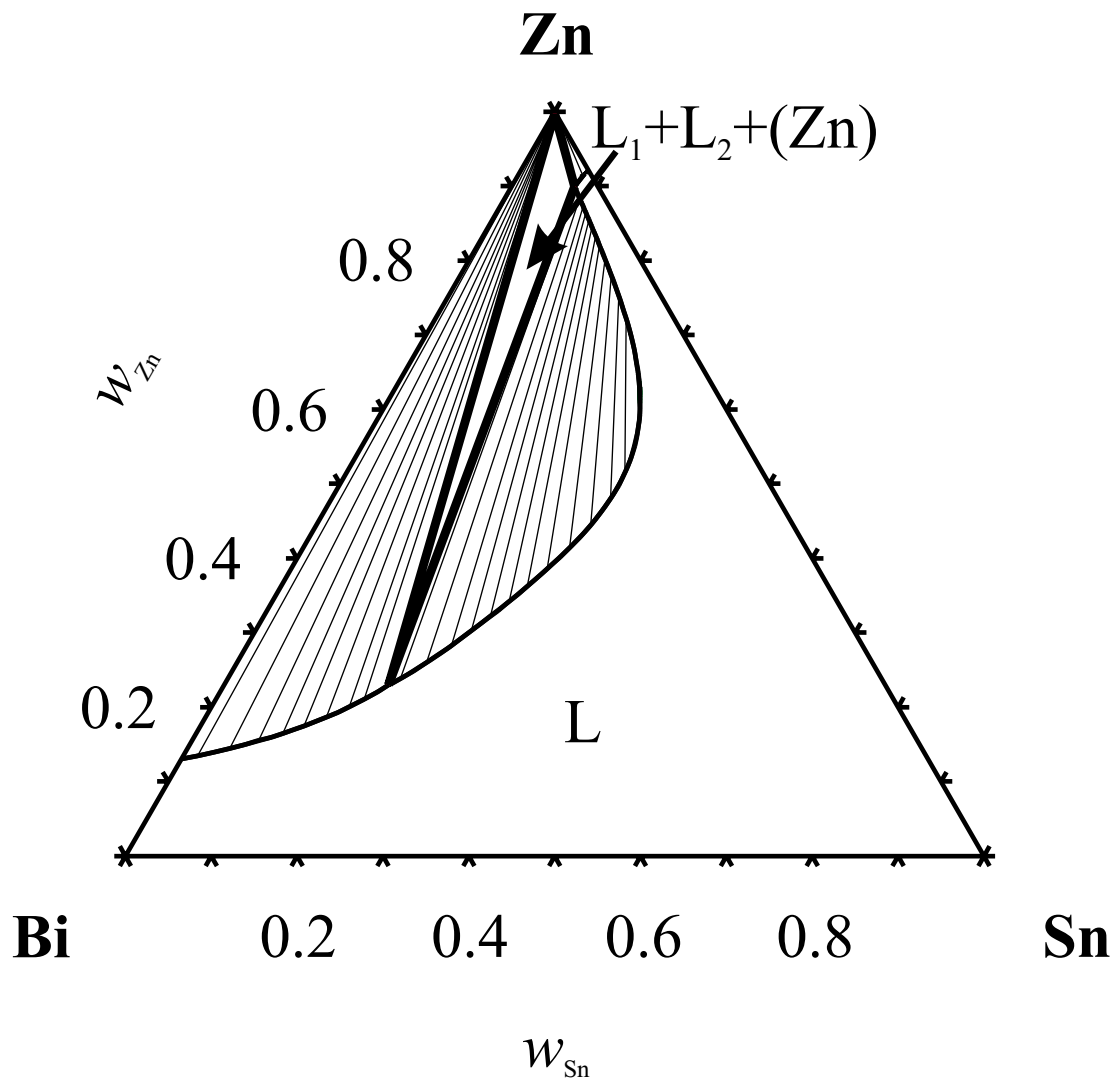
**Tabel 2:** Liquidustemperatuur, stollingstraject en oppervlaktespanning en viscositeit bij 250 °C, berekend voor drie kandidaat Bi-In-Sn-Zn soldeerlegeringen. (gegevens voor de zuivere elementen uit [11] en [15])

	T <sub>L</sub> (°C)	Δt (°C)	σ <sub>LV</sub> (mJ)	η (mPa*s)
12Bi-2In-80Sn-6Zn	184,44	34,95	599	2,06
10Bi-3In-81Sn-6Zn	185,27	32,08	626	2,01
8Bi-5In-81Sn-6Zn	183,9	31,39	635	1,97

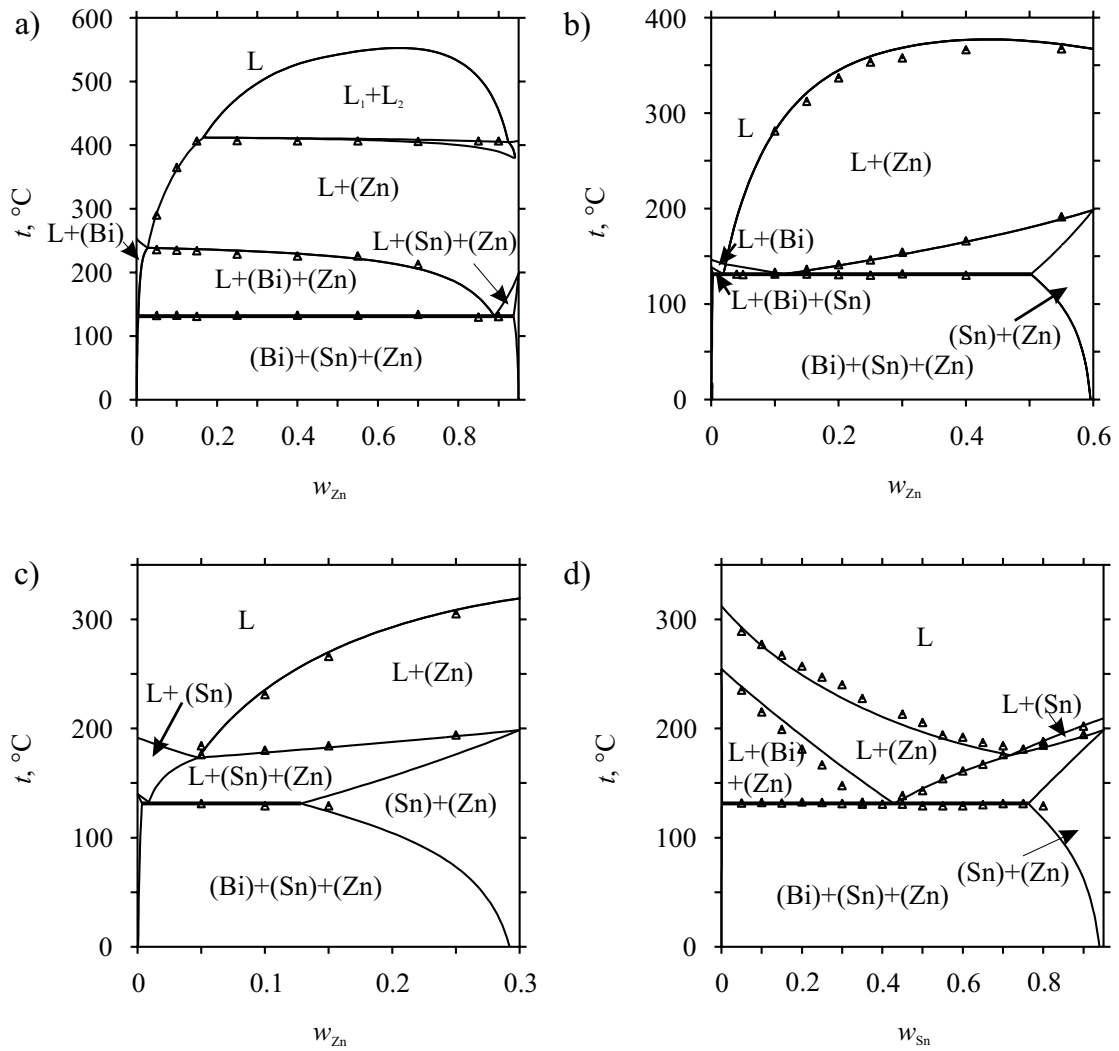


**Figuur 1:** Berekend liquidusoppervlak van het Bi-Sn-Zn systeem vergeleken met experimentele data van [7] voor de monovariante punten van het liquidusoppervlak.

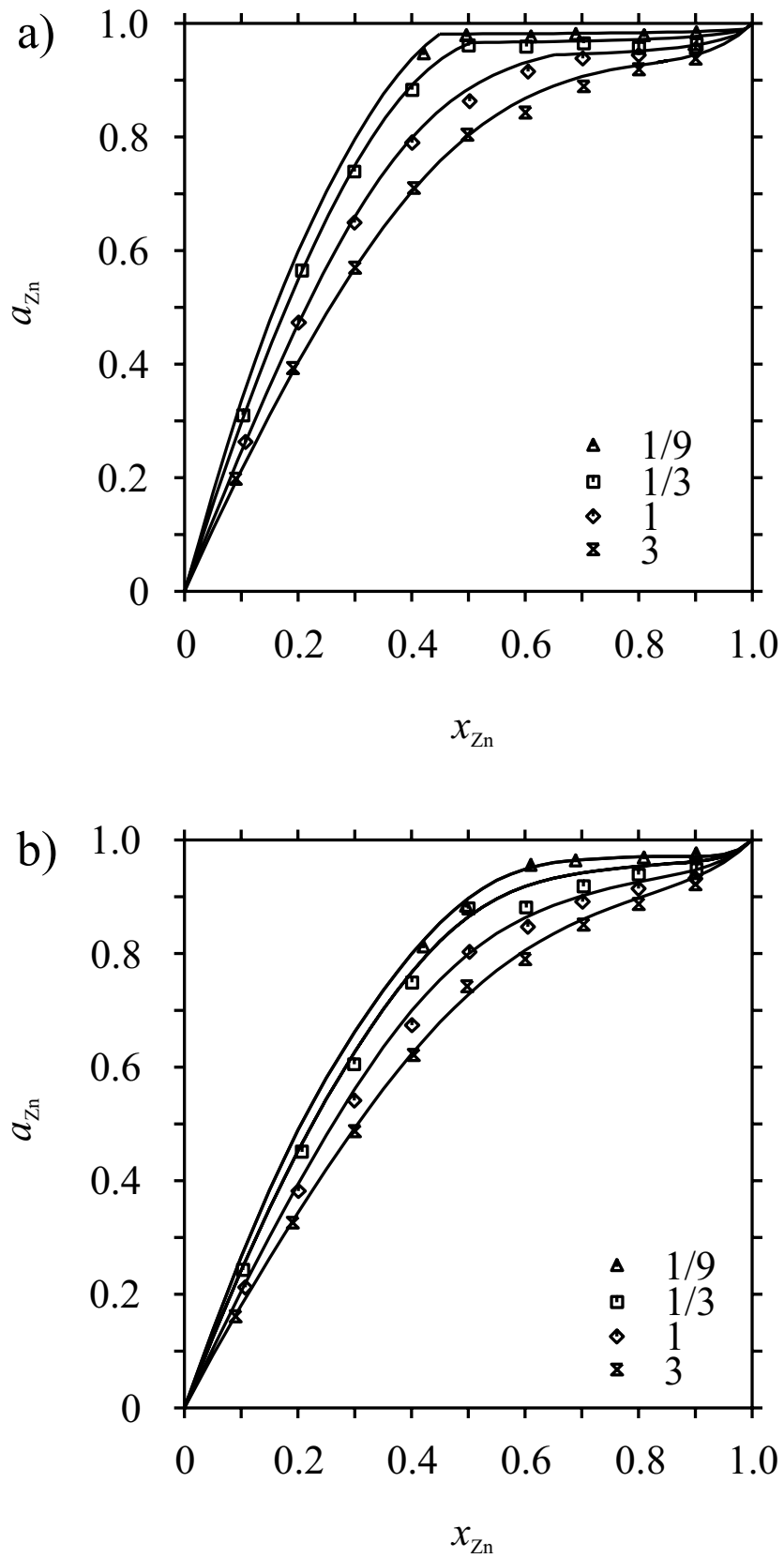




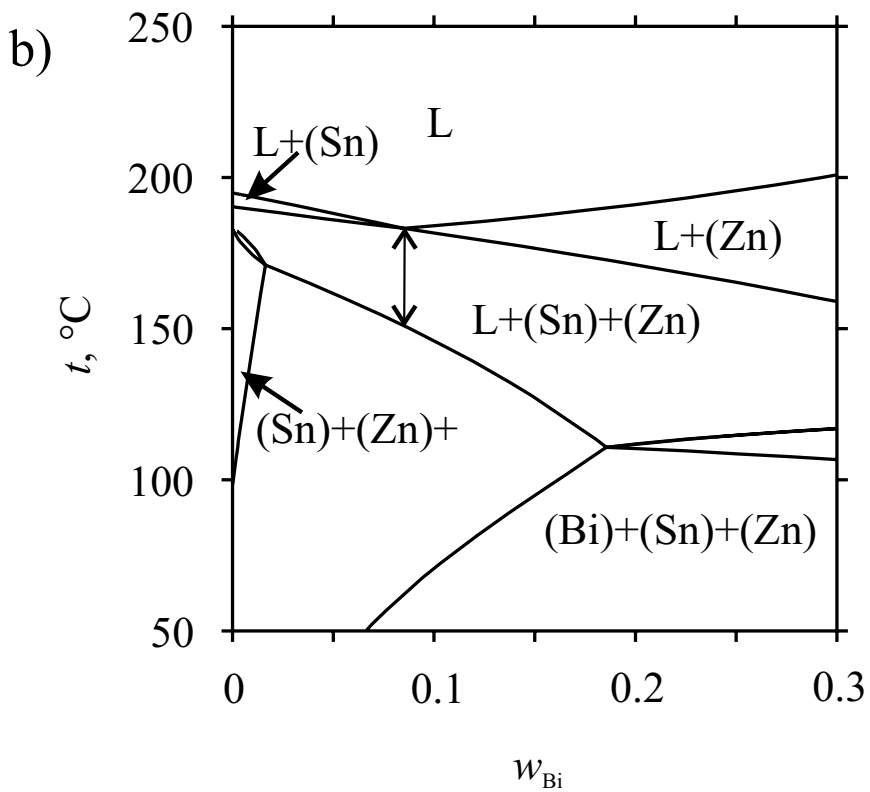
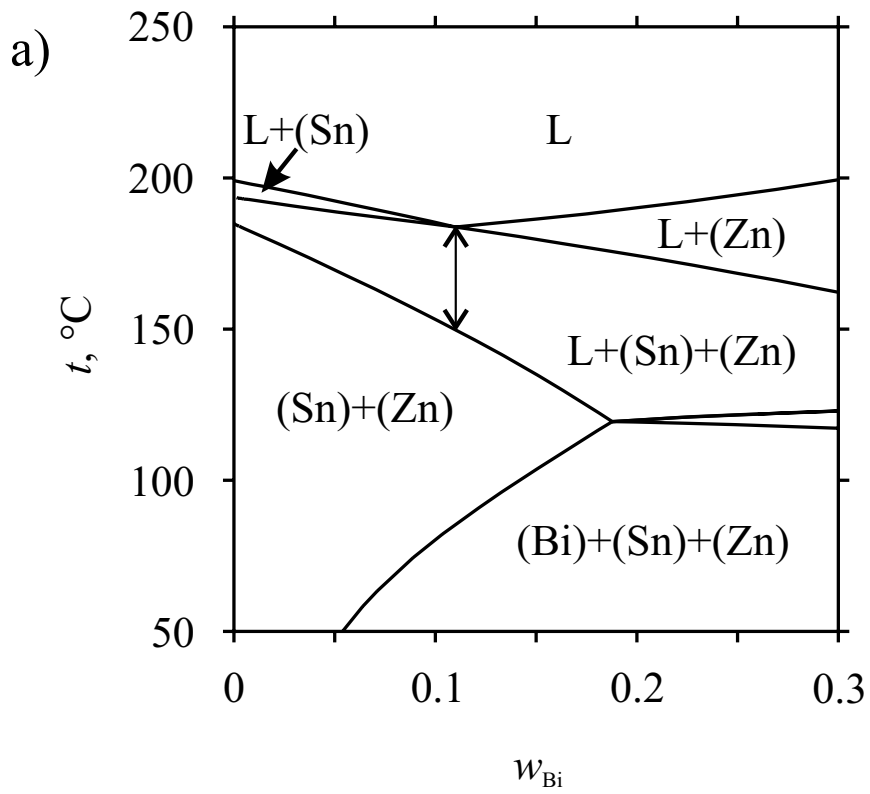
**Figuur 2:** Berekende isotherme doorsnede van het Bi-Sn-Zn systeem bij 400 °C.



**Figuur 3:** Berekende verticale doorsneden van het Bi-Sn-Zn systeem vergeleken met experimentele data van [7]: a)  $w_{Sn}=0,05$ , b)  $w_{Sn}=0,4$ , c)  $w_{Sn}=0,7$ , d)  $w_{Zn}=0,05$ . De driehoekjes komen overeen met een knik in de afkoel- of opwarmcurven en duiden op het ontstaan of verdwijnen van een fase. Zij moeten dus samenvallen met de berekende fasegrenzen.



**Figuur 4:** Berekend verloop van de activiteit van Zn in de vloeistof van het Bi-Sn-Zn systeem voor verschillende verhoudingen  $x_{Sn}/x_{Bi}$  (1/9, 1/3, 1 en 3) vergeleken met experimentele data van [8] bij a) 450 °C en b) 550 °C.



**Figuur 5:** Berekende doorsneden van het Bi-In-Sn-Zn systeem: a) Bi-2Zn-Sn-6Zn, b) Bi-5In-Sn-6Zn. Voor twee legeringen uit Tabel 2 wordt het stollingstraject aangeduid.