

BEREKENEN VAN FASEDIAGRAMMEN
VOOR LOODVRIJE SOLDEERLEGERINGEN
OP BASIS VAN BI-IN-SN-ZN

NELE MOELANS

2001-2002

Voorwoord

Ik heb veel genoeg beleefd aan deze opdracht. Ze was me als het ware 'op het lijf geschreven'. Wiskunde en thermodynamica hoeven helemaal niet saai en droog te zijn.

Enkele mensen wil ik hier speciaal bedanken. Hari Kumar leerde mij heel veel over fase-diagrammen. Hij had steeds tijd om mij te helpen en mijn vragen te beantwoorden. Prof. P. Wollants, omdat hij mij, op de valreep, nog wist te overtuigen deze thesis te kiezen. Vermits hij zelf erg geïnteresseerd is in het onderwerp kon ik ongehinderd mijn zin doen. Maar gelukkig waren er af en toe de opmerkingen van Prof. B. Blanpain, die mij eraan herinnerden dat een thesis ook iets concreet moet bevatten. Beiden hebben ook mijn thesis nagelezen. Mijn ouders maakten het mogelijk dat ik deze studies kon volgen. Bert, omdat ik er altijd op kan rekenen dat hij er voor mij is. En tenslotte mijn jaargenootjes voor de gezellige uren in het computerlokaal.

Samenvatting

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. Daartoe werden de parameters voor de thermodynamische beschrijvingen van de verschillende fasen geoptimaliseerd aan de hand van experimentele gegevens uit de literatuur. 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 aanverwante eigenschappen, zoals de viscositeit en de oppervlaktetenspanning kunnen voorspeld worden. De opgestelde gegevensbank kan dus een krachtig hulpmiddel zijn bij de ontwikkeling van loodvrije Bi-In-Sn-Zn soldeerlegeringen.

Abstract

A thermodynamic database for the calculation of phase diagrams in lead-free soldering alloy systems, based on the elements Bi, In, Sn and Zn has been developed using the CALPHAD method. The thermodynamic parameters used in the description of the different constituent phases have been optimized using experimental data from the literature. The resulting database enables the calculation of solidus and liquidus temperatures, phase compositions and fractions and thermodynamic properties for potential soldering alloys, containing Bi, In, Sn and Zn. Related information such as the surface tension and viscosity of the liquid phase may also be predicted. Thus, the database can be a powerful tool for the development of lead-free Bi-In-Sn-Zn soldering alloys.

Inhoudsopgave

Voorwoord	<i>i</i>
Samenvatting	<i>ii</i>
Abstract	<i>iii</i>
Inhoudsopgave	<i>iii</i>
Lijst van symbolen	<i>vi</i>
Lijst van afkortingen	<i>viii</i>
1	Inleiding 1
2	Principes van de CALPHAD-methode 4
2.1	<i>Ontstaan van de CALPHAD-methode</i> 4
2.2	<i>Thermodynamische modellen voor oplossingen</i> 5
2.2.1	Modellen voor substitutionele oplossingen 6
2.2.2	Modellen voor structuren met meerdere onderroosters 7
2.3	<i>Temperatuursafhankelijkheid van de Gibbs energie</i> 9
2.4	<i>Extrapolatie naar hogere orde systemen</i> 9
2.5	<i>Roosterstabiliteiten</i> 12
2.6	<i>Besluit</i> 14
3	Berekenen van fase-diagrammen 15
3.1	<i>Het computerprogramma Thermo-Calc</i> 15
3.2	<i>Werkwijze voor het optimaliseren</i> 16
3.2.1	Opstellen van een gegevensbank voor het systeem 16
3.2.2	Verzamelen en kritisch evalueren van alle beschikbare experimentele gegevens 19
3.2.3	Invoeren van de experimentele gegevens 20
3.2.4	Berekenen van de experimentele evenwichten en optimaliseren van de parameters 22
3.2.5	Berekenen van doorsneden en vergelijken van het berekende systeem met experimentele data 23
3.3	<i>Besluit</i> 27
4	De thermodynamische gegevensbank 28
4.1	<i>Thermodynamisch modelleren van de fasen</i> 28
4.2	<i>De roosterstabiliteiten</i> 30
4.3	<i>De binaire systemen</i> 32

4.4	<i>De ternaire systemen</i>	36
4.5	<i>Besluit</i>	36
5	Bespreking van de optimalisaties	37
5.1	<i>Het Bi-In-Sn systeem</i>	37
5.2	<i>Het Bi-In-Zn systeem</i>	46
5.3	<i>Het Bi-Sn-Zn systeem</i>	50
5.4	<i>Het In-Sn-Zn systeem</i>	56
5.5	<i>Het Bi-In-Sn-Zn systeem</i>	63
5.6	<i>Besluit</i>	64
6	Ontwikkeling van soldeerlegeringen	65
6.1	<i>Thermodynamische berekeningen voor soldeerlegeringen</i>	65
6.1.1	<i>Stollingsgedrag</i>	65
6.1.2	<i>Bevochtiging</i>	66
6.1.3	<i>Viscositeit</i>	68
6.1.4	<i>Mechanische eigenschappen</i>	69
6.2	<i>Een substituut voor de 37Pb-63Sn legering</i>	70
6.3	<i>Een nieuwe soldeerlegering met een zeer laag smeltpunt?</i>	75
6.4	<i>Besluit</i>	78
7	Algemeen Besluit	79
Bibliografie I		
1	Gegevensbank Bi-In-Sn-Zn	B1.1
2	Experimentenset voor Bi-In-Sn	B2.1
3	Experimentenset voor Bi-In-Zn	B3.1
4	Experimentenset voor Bi-Sn-Zn	B4.1
5	Experimentenset voor In-Sn-Zn	B5.1

Lijst van symbolen

C_p	warmtecapaciteit bij constante druk	J K^{-1}
E	ternair of hogere orde eutecticum	
G	gibbs energie	J mol^{-1}
G^*	activeringsenergie	J mol^{-1}
H	enthalpie	J mol^{-1}
L^v	interactieparameter van orde v	J mol^{-1}
N_A	getal van Avogadro	$6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
M	molair gewicht	kg mol^{-1}
O	overgangsreactie	
R	universele gasconstante	$8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
S	entropie	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
S_X	molaire oppervlakte van component X	$\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$
T	absolute temperatuur	K
V_X	molair volume van component X	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Z	coördinatiegetal	
a	activiteit	
e	binair eutecticum	
h	constante van Planck	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
n	hoeveelheid materiaal	mol
p	binair peritecticum	
p	druk	Pa
t	temperatuur	$^{\circ} \text{C}$
w	gewichtsfractie	
x	molaire fractie	
y	roosterfractie	
η	viscositeit	Pa s
Θ	contacthoek bij bevochtiging	rad
ρ	massadichtheid	kg m^{-3}
σ	oppervlakte-energie	J m^{-2}
Ω	reguliere oplossingsparameter	J mol^{-1}

<i>ex</i>	duidt in superscript aan dat het een exces grootheid betreft
<i>fys</i>	duidt in superscript aan dat het een extra bijdrage vanwege fysische fenomenen betreft
<i>id</i>	duidt in superscript aan dat het een ideale grootheid betreft
<i>meng</i>	duidt in subscript aan dat het een menggrootheid betreft
<i>ref</i>	duidt in superscript aan dat het een referentiegrootheid betreft

Lijst van afkortingen

CALPHAD	calculation of phase diagrams
DSC	differentiële scanning calorimetrie
DTA	differentiële thermische analyse
EDX	energie dispersieve X-stralen detectie
EMK	elektromotorische kracht
GHSERX	Gibbs energie van element X in zijn referentiefase, uitgedrukt ten opzichte van HSER
HSER	enthalpie van een element in zijn referentiefase, bij 1 atm en 298.15 K
LOM	licht optische microscopie
SEM	scanning elektronen microscopie
SER	standard element reference
SGTE	scientific group thermodata Europe
XRD	X-stralen diffractie

Hoofdstuk 1

Inleiding

De motivatie voor het zoeken naar nieuwe soldeerlegeringen zonder lood is tweevoudig van aard: enerzijds moet men het gebruik van toxische elementen beperken, vaak zelfs volledig verbannen, om te kunnen voldoen aan steeds strengere wetgevingen, anderzijds wil men de huidige soldeertechnologie verbeteren en haar toepassingsgebied uitbreiden, zoals de ontwikkeling van hoge of lage temperatuurssoldeerlegeringen.

Een goed substituut moet voldoen aan vele uiteenlopende en soms tegenstrijdige eigenschappen:

- een goede bevochtiging van het substraat,
- een goede hechting met het substraat,
- een lage smelttemperatuur (de veel gebruikte eutectische 37Pb-63Sn (gew%) soldeerlegering smelt bijvoorbeeld bij 183° C),
- goede mechanische eigenschappen zoals sterkte, weerstand tegen vermoeiing en kruipweerstand,
- goede corrosie-eigenschappen,
- goede geleidbaarheid voor gebruik in de elektronica,
- behoud van zijn eigenschappen bij hogere temperaturen,
- onschadelijkheid voor mens en milieu,
- aanvaardbare materiaalkost,
- toepasbaarheid van de huidige soldeertechnieken en mogelijkheid tot massaproductie van de soldeerlegering.

Legeringen van de elementen Ag, Bi, Cu, In, Sb, Sn en Zn komen in aanmerking. Fasediagrammen verschaffen informatie over een aantal eigenschappen die belangrijk zijn bij de selectie en evaluatie van nieuwe soldeerlegeringen. Ze geven o.a. informatie over het stollingsgedrag van de legering, zoals de liquidustemperatuur, de solidustemperatuur en de aanwezigheid van een eutectica, en over welke fasen aanwezig zijn en welke verbindingen gevormd worden tussen soldeer en substraat. De fasediagrammen experimenteel bepalen voor alle mogelijke systemen (binair, ternair, ...) is tijdrovend en duur. De *CALPHAD-methode*

(*CAL*culat*ion of PH*ase *Diagrams*) maakt het mogelijk om aan de hand van een beperkt aantal experimenten een thermodynamische beschrijving, in de vorm van de Gibbs energie, voor alle systemen op te stellen. Aan de hand van deze thermodynamische beschrijving kunnen het fasediagram, en ook andere eigenschappen, berekend worden. Er bestaan bijvoorbeeld empirische relaties tussen de Gibbs energie van een soldeerlegering en zijn oppervlakte-energie of viscositeit. Ook kunnen stollingstrajecten gesimuleerd worden.

Internationaal wordt samengewerkt aan het opstellen van een gegevensbank voor loodvrije soldeerlegeringen. De gegevensbank moet de nodige thermodynamische uitdrukkingen bevatten om voor alle systemen gebaseerd op de elementen Ag, Bi, Cu, In, Sb, Sn en Zn de Gibbs energie in elk punt (temperatuur, druk en samenstelling) te kunnen berekenen. In dit eindwerk wordt een gegevensbank voor het systeem Bi-In-Sn-Zn opgesteld, die later eventueel moet kunnen worden gecombineerd met andere thermodynamische gegevensbanken of uitgebreid met nieuwe elementen.

In het *tweede hoofdstuk* worden de principes van de Calphad-methode beschreven. Een aantal veel gebruikte thermodynamische modellen voor oplossingen, namelijk die voor substitutionele oplossingen en voor structuren met meerdere onderroosters, wordt besproken. Verder worden het gebruik van de SGTE-gegevensbank voor de roosterstabiliteiten van de zuivere fasen en het gebruik van extrapolatie vanuit de randsystemen voor het berekenen van exces grootheden besproken. In het *derde hoofdstuk* wordt de werkwijze voor het optimaliseren van fasediagrammen uiteengezet. Het computerprogramma Thermo-Calc, dat ontwikkeld werd voor het berekenen en optimaliseren van fasediagrammen, wordt voorgesteld. De verschillende stappen van de optimalisatie worden overlopen en enkele veel gebruikte diagrammen worden besproken. In het *vierde hoofdstuk* wordt de gegevensbank grotendeels opgebouwd. Voor elke fase worden de Gibbs uitdrukkingen opgesteld. De uitdrukkingen voor de roosterstabiliteiten van de zuivere elementen zijn afkomstig uit de SGTE-gegevensbank en de uitdrukkingen voor de binaire interacties kunnen overgenomen worden van reeds eerder uitgevoerde optimalisaties. De uitdrukkingen voor de ternaire interacties moeten nog bepaald worden. Daartoe worden de vier ternaire systemen Bi-In-Sn, Bi-In-Zn, Bi-Sn-Zn en In-Sn-Zn geoptimaliseerd aan de hand van experimentele gegevens uit de literatuur. In het *vijfde hoofdstuk* worden voor elk systeem de beschikbare experimentele gegevens besproken en de optimalisaties geëvalueerd door berekende diagrammen te vergelijken met experimentele data. Voor elk ternair systeem en voor het quaternair systeem worden de invariante reacties berekend. In het *zesde hoofdstuk* wordt geïllustreerd hoe de thermodynamische gegevensbank, die in het eindwerk wordt opgesteld, van nut kan zijn bij de ontwikkeling van loodvrije soldeerlegeringen. Eerst worden een aantal algemene verbanden tussen thermodynamische grootheden en eigenschappen van legeringen gegeven. Daarna wordt

getracht een Bi-In-Sn-Zn soldeerlegering te vinden, met behulp van fase-diagrammen en thermodynamische berekeningen, die de 37gew%Pb-63gew%Sn soldeerlegering kan vervangen. Tevens wordt nagegaan of laag smeltende legeringen uit het quaternair systeem Bi-In-Sn-Zn gebruikt kunnen worden om te solderen. In het *zevende hoofdstuk* worden de algemene besluiten geformuleerd.

Hoofdstuk 2

Principes van de CALPHAD-methode

Klassiek wordt een fase-diagram opgesteld door de ligging van elke fasegrens experimenteel te bepalen. In de CALPHAD-methode [1, 2] worden fase-diagrammen berekend uit de Gibbs energieën van de verschillende fasen in het systeem. De uitdrukkingen voor de Gibbs energie worden bekomen door 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.

In dit hoofdstuk wordt eerst kort geschetst hoe CALPHAD ontstaan is. Vervolgens worden drie basisconcepten van de methode uitgelegd: 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 zuivere fasen.

2.1 Ontstaan van de CALPHAD-methode

De idee om thermodynamische principes te gebruiken bij het bepalen van evenwichten tussen fasen werd voor het eerst toegepast door *van Laar* in 1908 [1]. Hij beschikte echter niet over de nodige data om uit zijn algebraïsche uitdrukkingen een reëel evenwicht te berekenen. Waarschijnlijk was *Meijering* [1] de eerste die erin slaagde een volledig fase-diagram van een werkelijk systeem te berekenen. Hij stelde in 1957 het ternaire fase-diagram Ni-Cr-Cu op en introduceerde

daarbij het belangrijke concept van *roosterstabiliteiten*,¹ samen met methoden om deze te bepalen. In de loop van de volgende jaren werd zijn werkwijze uitgebreid: verschillende thermodynamische modellen werden opgesteld, nieuwe experimentele methodes voor het bepalen van roosterstabiliteiten werden bedacht en rekentechnieken verbeterd. Maar het bleef werk van enkelingen die naast elkaar dachten. Bovendien stonden veel wetenschappers, vooral natuurkundigen, kritisch tegenover de methode. Langzaam zag men het belang in van wereldwijde samenwerking en in 1973 werd de CALPHAD-groep opgericht. Sindsdien is er een jaarlijkse conferentie, telkens in een ander land. Sinds 1977 is er ook een tijdschrift CALPHAD. Het doel is een uniforme en consistente methode te ontwikkelen voor het *optimaliseren* (d.i. de uitdrukkingen voor de Gibbs energieën bepalen; E: optimisation, assessment) van fase-diagrammen. Na de oprichting van CALPHAD is de methode zeer snel kunnen uitgroeien door de samenwerking van scheikundigen, natuurkundigen en wiskundigen. Krachtige computerprogramma's werden ontwikkeld om fase-evenwichten snel en nauwkeurig te berekenen. Voor een aantal belangrijke materiaalklassen (zoals staal, legeringen gebaseerd op lichte elementen, halfgeleiders, slaksystemen, . . .) werden gegevensbanken opgesteld.

2.2 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.

Er bestaan verschillende types van oplossingen, zoals substitutionele oplossingen, structuren met meerdere onderroosters, ionische oplossingen, waterige oplossingen. Hier worden enkele modellen besproken voor *substitutionele oplossingen* (sectie 2.2.1) en voor *structuren met meerdere onderroosters* (sectie 2.2.2). De molaire² Gibbs energie bevat telkens de volgende termen:

$$G - G^{ref} = G^{id} + G^{ex} + G^{fys}. \quad (2.1)$$

Vermits aan de Gibbs energie geen absolute waarde kan toegekend worden, moet er een gepaste *referentie*, G^{ref} , gekozen worden. Voor oplossingen verwijst men altijd naar de zuivere elementen in de structuur en bij de temperatuur van de

1. (E: lattice stabilities) Om fase-diagrammen te kunnen berekenen moet men beschikken over uitdrukkingen voor de Gibbs energieën van de zuivere elementen in alle structuren, ook diegene waarin het element niet stabiel is. Deze uitdrukkingen worden roosterstabiliteiten genoemd (sectie 2.5).

2. Ook in het vervolg van de thesis wordt steeds gebruik gemaakt van molaire grootheden. Dit wordt niet meer expliciet vermeld.

oplossing of, voor een verbinding met oplosbaarheid, naar de zuivere verbindingen eveneens 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 dat ideale gedrag. G^{fys} is de bijdrage vanwege fysische fenomenen zoals ferro-magnetisme. Deze hebben een ingewikkelde temperatuursafhankelijkheid. Om het algemene formalisme toch eenvoudig te houden, worden ze via een aparte term in rekening gebracht.

2.2.1 Modellen voor substitutionele oplossingen

Substitutionele modellen (E: random substitutional model) 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*. Bij ideale oplossingen veronderstelt men dat er geen interactie is tussen de verschillende componenten. De inwendige energie van de oplossing is dus gelijk aan de som van de inwendige energieën van de zuivere componenten vóór mengen. Enkel de toename in (configuratiele) entropie omwille van het mengen levert een bijdrage tot de Gibbs energie. In een ideale substitutionele oplossing kunnen de atomen vrij mengen over heel het rooster. De ideale mengentropie is dan gelijk aan

$$S_{meng}^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.2)$$

en de totale Gibbs energie van de oplossing is gelijk aan

$$G = G^{ref} + G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i, \quad (2.3)$$

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

Voor gecondenseerde fasen kunnen de interacties tussen de verschillende componenten meestal niet verwaarloosd worden. In modellen voor *niet-ideale oplossingen* wordt de afwijking van het ideale gedrag gemodelleerd met een exces parameter. In het meest eenvoudige model voor niet-ideale oplossingen, het *reguliere* model, worden enkel de interacties tussen naaste burens in rekening gebracht; de atomen worden verondersteld statistisch verdeeld te zijn over de roosterplaatsen. De mengentropie is dus gelijk aan de ideale mengentropie. De bijdrage tot de Gibbs energie vanwege de interacties wordt voor een binaire oplossing met componenten A en B beschreven met

$$G^{ex} = \Delta H_{meng} = x_A x_B \Omega. \quad (2.4)$$

Ω is de reguliere oplossingsparameter. Dit model wordt meestal gebruikt als een eerste benadering omdat het slechts één parameter bevat. Het kan uitgebreid worden door Ω temperatuursafhankelijk te maken. Deze temperatuursafhankelijkheid kan dan gekoppeld worden aan een exces entropie. Vaak is het nodig ook een samenstellingsafhankelijkheid van de interacties in rekening te brengen. In het *subreguliere* model worden de interactie-energieën verondersteld lineair te variëren met de samenstelling:

$$G^{ex} = x_A x_B (\Omega^A x_A + \Omega^B x_B). \quad (2.5)$$

Met het *Redlich-Kister* model is het mogelijk een meer ingewikkelde samenstellingsafhankelijkheid te modelleren:

$$G^{ex} = x_A x_B \sum_{v=0}^n L^v (x_A - x_B)^v. \quad (2.6)$$

In de Redlich-Kister uitdrukking worden de interactieparameters meestal geschreven als L^v , met v de orde van de parameter. Elke interactieparameter kan temperatuursafhankelijk zijn. Het Redlich-Kister model is het meest algemene. Voor $n = 0$ geeft dit het reguliere model, voor $n = 1$ het sub-reguliere. Indien het nodig blijkt te zijn verder te gaan dan orde 2, wordt er best gezocht naar een ander, meer geschikt model voor de oplossing. De uitdrukking voor de totale Gibbs energie wordt:

$$G = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{v=0}^n L^v (x_A - x_B)^v. \quad (2.7)$$

Bij de optimalisatie van een binair systeem moeten enkel de L^v bepaald worden.

2.2.2 Modellen voor structuren met meerdere onderroosters

Deze modellen [3] beschrijven een fase als bestaande uit meerdere onderroosters (E: sublattice models, compound energy formalism) waarop atomen kunnen mengen. Uitwisseling van atomen tussen de verschillende roosters is hierbij niet mogelijk. De modellen zijn breed toepasbaar: intermetallische fasen met oplosbaarheid (de onderroosters komen overeen met de kristallografische onderroosters), interstitiële legeringen (onderroosters die overeenkomen met het kristalrooster en onderroosters voor interstitiëlen en vacaturen), substitutionele legeringen (één onderrooster voor de atomen en één voor vacaturen), ionische vloeistoffen (onderroosters voor kationen en onderroosters voor anionen), ...

Naast de *molair fracties* x_i van component i in de oplossing zijn er nu ook de *roosterfracties* (E: site fraction), y_i^s , die staan voor de fractie plaatsen op onderrooster s die bezet worden door atomen van component i :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{N^s}. \quad (2.8)$$

De molaire fracties kunnen berekend worden uit de roosterfracties:

$$x_i = \frac{\sum_s N^s y_i^s}{\sum_s N^s (1 - y_{V_a}^s)}. \quad (2.9)$$

N^s is het totaal aantal plaatsen op rooster s , n_i^s het aantal plaatsen op onderrooster s bezet door component i waarbij i ook vacaturen kunnen zijn en $y_{V_a}^s$ de fractie vacaturen op onderrooster s .

Een fase waarin de atomen A en B kunnen mengen op onderrooster 1 en de atomen C en D op onderrooster 2 wordt op de volgende manier genoteerd:

$$(A, B)_{a_1}(C, D)_{a_2}. \quad (2.10)$$

De indices geven de verhouding van het aantal roosterplaatsen voor de verschillende onderroosters aan. Voor de mengenergie van de oplossing *refereert* men naar de zuivere *eindsamenstellingen* (E: end members). In het hier besproken voorbeeld zijn dit $(A)_{a_1}(C)_{a_2}$ (onderrooster 1 bevat enkel A -atomen en onderrooster 2 enkel C -atomen), $(A)_{a_1}(D)_{a_2}$, $(B)_{a_1}(C)_{a_2}$ en $(B)_{a_1}(D)_{a_2}$. G^{ref} is dan gelijk aan

$$G^{ref} = y_A^1 y_C^2 G_{AC} + y_B^1 y_C^2 G_{BC} + y_A^1 y_D^2 G_{AD} + y_B^1 y_D^2 G_{BD}, \quad (2.11)$$

met bijvoorbeeld G_{AC} de Gibbs energie van de stoicheometrische verbinding $A_{a_1}C_{a_2}$ bij de temperatuur van de oplossing en in de structuur van de oplossing. In het algemene geval van meerdere onderroosters waarop meerdere elementen kunnen mengen geldt hetzelfde principe maar wordt de uitdrukking heel wat langer.

Vermits de atomen enkel op hun eigen onderrooster kunnen mengen is de *ideale mengenergie* gelijk aan

$$G^{id} = -TS^{id} = RT \sum_s a_s \sum_i y_i^s \ln y_i^s. \quad (2.12)$$

Afwijkingen van het ideale menggedrag worden bepaald door de interacties tussen atomen op eenzelfde onderrooster. Interacties tussen atomen op verschillende onderroosters werden reeds in rekening gebracht door de keuze van de referentie. Het formalisme van de reguliere oplossing en zijn uitbreidingen worden hier ook gebruikt. De *Redlich-Kister* uitdrukking voor de exces energie van het hierboven beschreven voorbeeld is:

$$G^{ex} = y_A^1 y_B^1 y_C^2 \sum_v L_{A,B:C}^v (y_A^1 - y_B^1)^v + y_A^1 y_B^1 y_D^2 \sum_v L_{A,B:D}^v (y_A^1 - y_B^1)^v \\ + y_A^1 y_C^2 y_D^2 \sum_v L_{A:C,D}^v (y_C^2 - y_D^2)^v + y_B^1 y_C^2 y_D^2 \sum_v L_{B:C,D}^v (y_C^2 - y_D^2)^v. \quad (2.13)$$

Voor een substitutionele oplossing geven deze modellen, na uitwerking, dezelfde uitdrukkingen voor de Gibbs energie als die bekomen in sectie 2.2.1.

2.3 Temperatuursafhankelijkheid van de Gibbs energie

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

$$G = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + e\frac{1}{T} + fT^3. \quad (2.14)$$

a , b , c , d , e en f zijn coëfficiënten die bepaald worden door de uitdrukking te optimaliseren aan de hand van experimenten. Hier staat G voor een parameter (G , G_i^o , G^{ex} , L^v , ...) uit de beschrijving voor de Gibbs energie. Soms zijn er voor één fase meerdere uitdrukkingen nodig om G te kunnen beschrijven over het volledige temperatuursgebied waarin men geïnteresseerd is. Uit deze uitdrukkingen voor de Gibbs energie kunnen andere thermodynamische functies afgeleid worden.

De entropie

$$S = -\frac{dG}{dT} = -b - c - c \ln(T) - 2dT + e\frac{1}{T^2} - 3fT^2, \quad (2.15)$$

de enthalpie

$$H = \frac{dG}{d\frac{1}{T}} = a - cT - dT^2 + 2e\frac{1}{T} - 2fT^3 \quad (2.16)$$

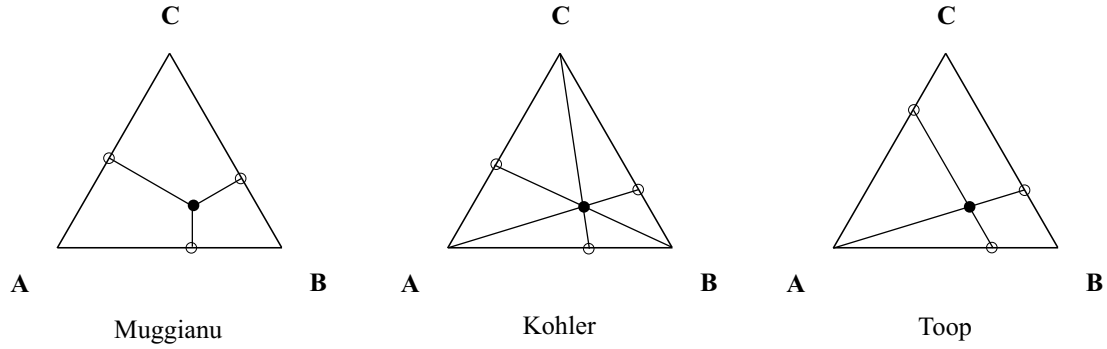
en de warmtecapaciteit

$$C_p = \frac{dH}{dT} = -c - 2dT - 2e\frac{1}{T^2} - 6fT^2. \quad (2.17)$$

De coëfficiënten in de Gibbs uitdrukkingen kunnen dus in verband gebracht worden met thermodynamische grootheden. Bij de optimalisatie van de interactieparameters moet er dan ook voor gezorgd worden dat bijvoorbeeld de coëfficiënten van de lineaire termen gerelateerd zijn aan de exces entropie en de coëfficiënten van de $T \ln(T)$ -termen aan de temperatuursafhankelijkheid van de mengenthalpie of aan de exces warmtecapaciteit.

2.4 Extrapolatie naar hogere orde systemen

In de CALPHAD-methode worden de exces parameters voor hogere orde systemen bepaald door *extrapolatie vanuit de randsystemen*. Drie belangrijke modellen hiervoor zijn het *Muggianu* model, het *Kohler* model en het *Toop* model [4]. Telkens wordt de exces parameter bekomen door de gewogen bijdragen van de randsystemen te sommeren, maar elk model gebruikt een andere geometrie om te bepalen vanuit welk punt geëxtrapoleerd wordt (figuur: 2.1).



Figuur 2.1: Drie belangrijke geometrieën die gebruikt worden voor de extrapolatie van exces parameters van binaire systemen naar ternaire systemen.

De eerste twee modellen zijn symmetrisch d.w.z. dat al de componenten op eenzelfde manier behandeld worden. In het model van *Muggianu* wordt in elk randsysteem het *dichtstbij gelegen punt* gekozen:

$$G^{ex} = \frac{x_A x_B}{v_{AB} v_{BA}} G_{AB(v_{AB}, v_{BA})}^{ex} + \frac{x_A x_C}{v_{AC} v_{CA}} G_{AC(v_{AC}, v_{CA})}^{ex} + \frac{x_B x_C}{v_{BC} v_{CB}} G_{BC(v_{BC}, v_{CB})}^{ex}, \quad (2.18)$$

met $v_{ij} = (1 + x_i - x_j)/2$. In het model van *Kohler* wordt geëxtrapoleerd vanuit punten met *eenzelfde verhouding* van de *molaire fracties* als in de oplossing (voor extrapolatie van een binair systeem naar een ternair systeem: $x_i^{bin}/x_j^{bin} = x_i^{ter}/x_j^{ter}$):

$$G^{ex} = (x_A + x_B)^2 G_{AB\left(\frac{x_A}{x_A+x_B}, \frac{x_B}{x_A+x_B}\right)}^{ex} + (x_A + x_C)^2 G_{AC\left(\frac{x_A}{x_A+x_C}, \frac{x_C}{x_A+x_C}\right)}^{ex} + (x_B + x_C)^2 G_{BC\left(\frac{x_B}{x_B+x_C}, \frac{x_C}{x_B+x_C}\right)}^{ex}. \quad (2.19)$$

Het model van *Toop* is een asymmetrisch model. In de twee systemen die de component *A* bevatten, wordt het punt met eenzelfde molaire fractie voor *A* als in de oplossing, gekozen. Het punt in het derde systeem wordt bepaald zoals in het *Kohler* model.

$$G^{ex} = \frac{x_B}{1 - x_A} G_{AB(x_A, 1-x_A)}^{ex} + \frac{x_C}{1 - x_A} G_{AC(x_A, 1-x_A)}^{ex} + (x_B + x_C)^2 G_{BC\left(\frac{x_B}{x_B+x_C}, \frac{x_C}{x_B+x_C}\right)}^{ex} \quad (2.20)$$

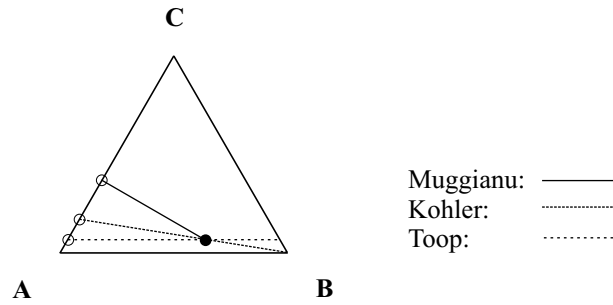
$G_{ij}^{ex}(x_i^*, x_j^*)$ is de exces parameter voor de binaire oplossing met samenstelling x_i^*, x_j^* ($x_i^* + x_j^* = 1$).

Bij het optimaliseren en berekenen van fase diagrammen wordt meestal het

Muggianu model gebruikt, vooral omdat dit model, na uitwerking voor Redlich-Kister randsystemen, een eenvoudige uitdrukking geeft:

$$G^{ex} = x_A x_B \sum_v L^v (x_A - x_B)^v + x_A x_C \sum_v L^v (x_A - x_C)^v + x_B x_C \sum_v L^v (x_B - x_C)^v. \quad (2.21)$$

De exces energie van het ternaire systeem wordt dus 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. Voor het berekenen van exces waarden van oplossingen die dicht bij een randsysteem gelegen zijn, is dit eigenlijk een minder geschikt model [5] (figuur 2.2). Hoewel de oplossing arm is aan component C , wordt in het model van Muggianu geëxtrapoleerd vanuit een punt in het randsysteem dat heel wat meer C bevat. Het model van Toop zou in dit geval een beter resultaat geven.



Figuur 2.2: Vergelijking van de modellen van *Muggianu*, *Kohler* en *Toop* voor de berekening van de exces parameter in een punt dat dicht bij één van de randsystemen gelegen is.

Verschillen met experimenteel bepaalde exces waarden worden opgevangen in een ternaire interactie term:

$$G_{ABC}^{ex} = x_A x_B x_C L_{ABC}. \quad (2.22)$$

Een lineaire samenstellingsafhankelijkheid van L_{ABC} is meestal voldoende:

$$G_{ABC}^{ex} = x_A x_B x_C (x_A L_{ABC}^0 + x_B L_{ABC}^1 + x_C L_{ABC}^2). \quad (2.23)$$

L_{ABC} zijn de ternaire interactieparameters, zij kunnen temperatuursafhankelijk zijn. Bij het optimaliseren van een ternair systeem moeten enkel nog deze ternaire interactieparameters bepaald worden.

De exces grootheden voor multicomponent systemen bekomt men op een analoge manier. Indien de gebruikte modellen goed overeenkomen met het werkelijk, fysisch gedrag van de oplossing, kunnen quaternaire en hogere orde interactietermen verwaarloosd worden. Deze zijn immers gelijk aan

$$G_{ABCD\dots}^{ex} = x_A x_B x_C x_D \dots L_{ABCD\dots}, \quad (2.24)$$

met $x_A, x_B, x_C, x_D \dots$ kleiner dan 1. Zelfs als $L_{ABCD\dots}$ groot is omwille van sterke hogere orde interacties, zal de bijdrage tot de totale Gibbs energie toch klein zijn ten opzicht van lagere orde bijdragen. Om het fase-diagram of thermodynamische eigenschappen van multicomponent systemen te berekenen, volstaat het dus in vele gevallen³ alle binaire en ternaire randsystemen te optimaliseren. De hogere orde systemen worden hieruit berekend door extrapolatie.

2.5 Roosterstabiliteiten

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

$$G^\alpha - G^{ref} = G^{\alpha,id} + G^{\alpha,ex} + G^{\alpha,fys}. \quad (2.25)$$

Voor substitutionele oplossingen is

$$G^{ref} = \sum_i x_i G_i^\alpha, \quad (2.26)$$

met G_i^α de Gibbs energie van de zuivere component i in de structuur van de fase α . Vermits voor elke fase in het systeem een uitdrukking dient opgesteld te worden, moet men beschikken over uitdrukkingen voor de Gibbs energieën van de zuivere componenten in alle fasen waarin ze kunnen voorkomen of oplossen, ook deze waarin het zuivere element niet stabiel is.

SGTE (Scientific Group ThermoData Europe) is een consortium van 7 West-Europese organisaties, opgericht met als doel een consistente thermochemische gegevensbank op te stellen voor anorganische en metallurgische systemen. In 1989 publiceerden zij voor het eerst hun gegevensbank voor zuivere elementen [6] in de hoop dat ook andere groepen, niet lid van de SGTE, deze data zouden gebruiken bij hun optimalisaties. Het is immers belangrijk dat bij het optimaliseren van systemen steeds gebruik gemaakt wordt van dezelfde uitdrukkingen voor de Gibbs energieën van de zuivere elementen, zodat de systemen nadien kunnen gecombineerd worden tot hogere orde systemen.

3. De vorming van hogere orde verbindingen, bijvoorbeeld, kan niet voorspeld worden.

Bij het opstellen van de gegevensbank werd voor elk element een referentiefase gedefiniëerd. 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

$$G - HSER = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + e\frac{1}{T} + fT^3. \quad (2.27)$$

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 toegekend worden ($G - H = -TS$). Vaak wordt de uitdrukking geschreven in de vorm

$$G_A^\alpha - HSER = GHSERA + a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + e\frac{1}{T} + fT^3. \quad (2.28)$$

$G_A^\alpha - HSER$ staat voor de Gibbs energie van component *A* in fase α en *GHSERA* voor de Gibbs energie van component *A* in zijn referentiefase. *GHSERA* is dus gelijk aan

$$GHSERA = G_A^{SER} - HSER \quad (2.29)$$

en is zelf temperatuursafhankelijk. De uitdrukkingen

$$G_A^\alpha - HSER - GHSERA = G_A^\alpha - G_A^{SER} \quad (2.30)$$

worden de *roosterstabiliteiten* (E: Lattice stabilities) genoemd. Zij beschrijven de relatieve stabiliteit van de verschillende fasen.

Er is ook een SGTE-gegevensbank voor zuivere verbindingen maar deze is nog zeer beperkt. De Gibbs energie voor een verbinding wordt beschreven ten opzichte van de Gibbs energie van zijn samenstellende elementen in hun referentiefase:

$$G_{A_x B_y} - xGHSERA - yGHSERB = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + e\frac{1}{T} + fT^3. \quad (2.31)$$

De uitdrukkingen voor de roosterstabiliteiten moeten zo nauwkeurig mogelijk zijn, omdat fouten in de beschrijving van de zuivere elementen bij het optimaliseren gecompenseerd moeten worden in de exces parameters die dan hun fysische betekenis verliezen. Ze nemen dan buitengewoon hoge waarden aan of de temperatuurs- en samenstellingsafhankelijkheid worden zeer ingewikkeld. Verdere extrapolatie naar hogere orde systemen is dan vaak onmogelijk. 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 C_p te optimaliseren aan de hand van experimentele data en deze uitdrukking te integreren (zie sectie 2.3). Maar voor niet stabiele structuren moet men eigenschappen zoals de warmtecapaciteit C_p , de transformatie-enthalpie $H^{\alpha\rightarrow\beta}$, de transformatie-entropie $S^{\alpha\rightarrow\beta}$ en het smeltpunt schatten via extrapolatie vanuit temperatuurs- of samenstellingsgebieden waar de structuur wel stabiel is. De data die aanbevolen worden door de SGTE zijn op dit moment de meest betrouwbare, maar worden nog regelmatig aangepast.

2.6 Besluit

In de CALPHAD-methode worden fase-diagrammen opgesteld met behulp van thermodynamische modellen. Een temperatuurs- en samenstellingsafhankelijke uitdrukking voor de Gibbs energie van elke fase wordt opgesteld. Het eerste deel van de uitdrukking beschrijft het ideale gedrag en is volledig gekend vanuit de theorie van het model. Daarnaast is er een exces term die de afwijking van het ideale gedrag weergeeft. Deze moet bepaald worden door het model te optimaliseren aan de hand van experimentele data. Hogere orde systemen kunnen berekend worden door extrapolatie vanuit de randsystemen op voorwaarde dat referentietoestanden op een consistente wijze gekozen worden.

Hoofdstuk 3

Berekenen van fase-diagrammen

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. 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 uit de literatuur te kunnen 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.

In het eindwerk worden de uitdrukkingen voor de Gibbs energie geoptimaliseerd met behulp van het computerprogramma *Thermo-Calc*. Dit programma wordt daarom in sectie 3.1 beschreven. In sectie 3.2 wordt de werkwijze voor het optimaliseren en berekenen van fase-diagrammen besproken. Daarbij worden ook enkele begrippen uitgelegd die veel gebruikt worden bij de bespreking van fase-diagrammen.

3.1 Het computerprogramma Thermo-Calc

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 samen met een uitgebreide Thermo-Calc gegevensbank, die voor vele systemen de uitdrukkingen voor de Gibbs energie bevat, o.a. de SGTE-gegevensbank.

Thermo-Calc werd ontwikkeld door Sundman et al. [7] aan het *Department of Materials Science and Engineering* van het *KTH (Royal Institute of Technology)* in Stockholm. De eerste versie kwam uit in 1981.

Het programma is opgebouwd in verschillende modules, waarvan zeven *basismodules* (tabel 3.1) 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 de verschillende modules in de gepaste volgorde gebruiken. Zo kunnen vele soorten, ingewikkelde berekeningen gemaakt worden. Daarnaast zijn er een aantal *speciale modules* (tabel 3.2) om op een meer eenvoudige manier specifieke en veelvoorkomende berekeningen of simulaties uit te voeren, zonder rechtsstreeks gebruik te maken van de basismodules. De gebruiker geeft de nodige gegevens in door het beantwoorden van enkele vragen. Het programma voert dan automatische de juiste berekeningen uit.

3.2 Werkwijze voor het optimaliseren

De optimalisatieprocedure resulteert uiteindelijk in een gegevensbank die de nodige beschrijvingen van de Gibbs energie bevat om alle mogelijke doorsneden of thermodynamische functies voor het systeem te kunnen berekenen. Vooreerst wordt deze gegevensbank al zo volledig mogelijk opgesteld. Daarna wordt experimentele informatie verzameld en verwerkt. Vervolgens worden de parameters in de uitdrukkingen geoptimaliseerd aan de hand van deze experimenten. Tot slot wordt het berekende diagram vergeleken met de experimentele data. De verschillende stappen worden hier toegelicht.

3.2.1 Opstellen van een gegevensbank voor het systeem

Eerst wordt uitgemaakt *welke fasen* dienen opgenomen te worden in de gegevensbank en hoe elke fase best gemodelleerd wordt. In Thermo-Calc worden fasen in principe gemodelleerd met het model voor structuren met meerdere onderroosters. Maar voor de meeste fasen van het Bi-In-Sn-Zn systeem volstaan de meer eenvoudige formules voor substitutionele oplossingen. Binaire interacties worden beschreven met het Redlich-Kister formalisme (formule 2.6). Extrapolatie naar hogere orde systemen gebeurt volgens het model van Muggianu (formule 2.21) Voor de ternaire interacties wordt de lineaire samenstellingsafhankelijkheid gebruikt (formule 2.23). De temperatuursafhankelijkheid wordt beschreven met formule 2.14.

Vervolgens worden voor elke fase uitdrukkingen opgesteld voor de roosterstabiliteiten van de zuivere elementen, voor de binaire interactieparameters en voor de ternaire interactieparameters. Doordat de Calphad-methode gebruik

Tabel 3.1: De basismodules van Thermo-Calc

TDB	DATABASE-RETRIEVAL	Kiezen van een gegevensbank Definiëren van het systeem door het ingeven van de componenten Laden van de nodige Gibbs uitdrukkingen uit de gegevensbank
GES	GIBBS-ENERGY-SYSTEM	Opvragen, manueel ingeven of manipuleren van de Gibbs uitdrukkingen
TAB	TABULATION	Tabelleren van thermochemische eigenschappen voor chemische reacties (ΔH , ΔS , ΔG en ΔC_p) bij verschillende temperaturen
POLY	POLY	Ingeven van de condities (temperatuur, druk, samenstelling) Berekenen van evenwichten en diagrammen
POST	POST-PROCESSOR	Submodule van de POLY-module Plotten van fase-diagrammen en toestandsdiagrammen Toevoegen van en vergelijken met experimenteel bepaalde punten
PARROT	PARROT	Optimaliseren van de thermodynamische parameters aan de hand van experimentele gegevens, gebruik makend van de kleinste kwadraten benadering.
ED-EXP	EDIT-EXPERIMENT	Submodule van de PARROT-module Bewerken van de experimentele data om tot een goede optimalisatie te kunnen komen

Tabel 3.2: De speciale modules van Thermo-Calc.

BIN	BINARY-DIAGRAM	Berekenen en tekenen van binaire fase-diagrammen
TERN	TERNARY-DIAGRAM	Berekenen en tekenen van ternaire fase-diagrammen
POT	POTENTIAL-DIAGRAM	Berekenen en tekenen van diagrammen voor systemen waarin metalen, gassen en oxiden, sulfiden, carbonaten e.d. met elkaar in evenwicht zijn De fugaciteit van twee gassoorten wordt uitgezet langs de X- en Y-as
SCHEIL	SCHEIL-SIMULATION	Simuleren van stollingstrajecten op basis van het Scheil-Gulliver model (geen diffusie in de vaste stof en perfecte diffusie in de vloeistof).
POURBAIX	POURBAIX-DIAGRAM	Berekenen en tekenen van Pourbaix diagrammen en andere toestandsdiagrammen voor elektrolytoplossingen
REACTOR	REACTOR	Simuleren van chemische reacties in een steady-state reactor

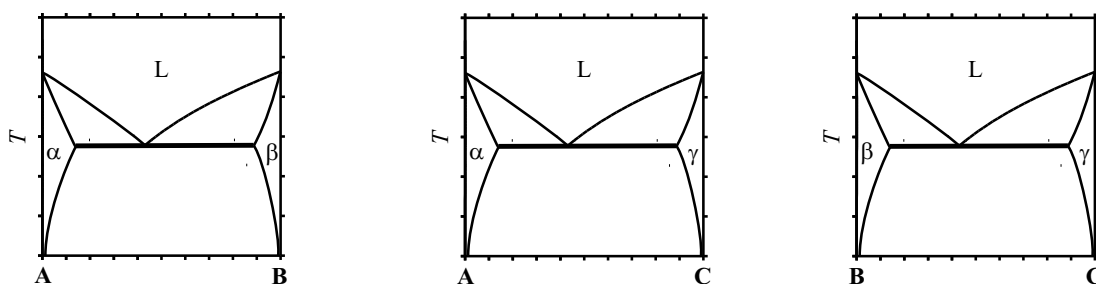
maakt van extrapolatie, volstaan deze uitdrukkingen om de Gibbs energieën van alle fasen in elk punt te berekenen. Er geldt immers dat

$$\begin{aligned}
G^\alpha(x_A, x_B, x_C, T) = & x_A G_A^\alpha(T) + x_B G_B^\alpha(T) + x_C G_C^\alpha(T) \\
& + x_A x_B \Omega_{AB}^\alpha(x_A, x_B, T) + x_A x_C \Omega_{AC}^\alpha(x_A, x_C, T) \\
& + x_B x_C \Omega_{BC}^\alpha(x_B, x_C, T) \\
& + x_A x_B x_C \Omega_{ABC}^\alpha(x_A, x_B, x_C, T).
\end{aligned} \tag{3.1}$$

Quaternaire en hogere orde interactieparameters worden verwaarloosd.

Uitdrukkingen voor de *roosterstabiliteiten* moeten zoveel mogelijk gehaald worden 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 wel overeenkomen. Eventueel moeten sommige systemen gedeeltelijk geheroptimaliseerd worden op basis van de juiste roosterstabiliteiten. Voor de beschrijving van de ternaire systemen (en van het quaternaire systeem) zijn een aantal binaire interactieparameters nodig die niet voorkomen in de afzonderlijke binaire systemen. Aan de hand van figuur 3.1 wordt dit geïllustreerd voor een eenvoudig ternair systeem met één eutecticum. De drie componenten van het systeem (A, B



Figuur 3.1: Een eenvoudig ternair systeem met drie eutectische randsystemen. De componenten A, B, en C zijn oplosbaar in de fasen L, α , β en γ .

en C) kunnen oplossen in alle vier de fasen (L, α , β en γ). Om de Gibbs energie van bijvoorbeeld de fase α te berekenen, zijn de interactieparameters L_{A-B}^α , L_{A-C}^α en L_{B-C}^α nodig. De uitdrukking voor L_{A-B}^α kan uit de optimalisatie van het systeem A-B gehaald worden, die voor L_{A-C}^α uit de optimalisatie van A-C. Maar een uitdrukking voor L_{B-C}^α werd nooit opgesteld omdat de fase α niet voorkomt in het systeem B-C. Er is ook geen experimentele informatie beschikbaar vermits de fase α niet stabiel is voor een oplossing van B en C. Meestal wordt deze interactieparameter genegeerd ($L_{B-C}^\alpha=0$). In het gebied waar α stabiel is, namelijk bij het hoekpunt A, is de bijdrage vanwege interacties tussen de atomen B en C tot de totale Gibbs energie van de fase α toch verwaarloosbaar. De interactieparameter wordt immers nog vermenigvuldigd met x_B en x_C die beide zeer klein zijn in dit gebied. Maar indien er een sterke positieve interactie is tussen de atomen B en C in de β en/of γ fase moet er ook een positieve waarde toegekend worden aan L_{B-C}^α , zodat de totale Gibbs energie van de fase α in de buurt van het systeem B-C zeker groter is dan die van de fasen β en γ en de α fase er niet stabiel kan worden.

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

Dit resulteert in een bestand dat kan ingelezen worden in de TDB-module van Thermo-Calc.

3.2.2 Verzamelen en kritisch evalueren van alle beschikbare experimentele gegevens

Best start men 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 of 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 geëvalueerd worden. Onbetrouwbare en tegenstrijdige data worden verwijderd en een set van experimenten wordt opgesteld die gebruikt zal worden bij de eigenlijke optimalisatie. De set is zodanig samengesteld dat met een minimum aan experimenten een zo goed mogelijke optimalisatie kan uitgevoerd worden. Constitutionele en thermochemische data worden in vergelijkbare hoeveelheid opgenomen. Constitutionele data beïnvloeden vooral de vorm van het diagram, ze geven onder andere informatie over de ligging van invariante reacties. Maar bij het optimaliseren van de Gibbs uitdrukkingen op basis van constitutionele data worden de parameters opgelost uit een slecht geconditioneerd stelsel. Kleine fouten op de constitutionele data geven aanleiding tot erg verschillende parameters. Het berekende diagram komt nog wel overeen met de experimentele punten, maar berekende thermodynamische functies kunnen erg afwijken van de werkelijke. De parameters in de Gibbs uitdrukking staan immers direct in verband met thermodynamische functies (zie sectie 2.3). Thermochemische data moeten ervoor zorgen dat de verschillende coëfficiënten in de uitdrukking van de Gibbs energie ook overeenkomen met hun fysische betekenis. Voor beide typen bevat de set experimentele gegevens verspreid over het gehele systeem (d.i. het volledige temperatuurs- en samenstellingsbereik). Van elke betrouwbare bron worden zeker enkele experimentele data gebruikt, zodat eventuele systematische fouten, eigen aan een bepaalde methode of auteur, gecompenseerd worden.

Hoe nauwkeuriger deze stap uitgevoerd wordt, des te vlotter zal het verloop van de optimalisatie verlopen. Maar 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 begonnen worden met een aangepaste set. Belangrijk is ook dat men zich hier, aan de hand van de experimentele informatie, al een beeld vormt van het diagram.

3.2.3 Invoeren van de experimentele gegevens

De experimentele gegevens worden ingegeven als 'evenwichten'. Voor een ternair systeem geeft de *faseregel van Gibbs*:

$$V + F = C + 2 = 5 \quad (3.2)$$

of, om een evenwicht in een systeem met drie componenten (C) éénduidig 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. Om dit te illustreren volgt een eenvoudig voorbeeldje hoe een punt van het liquidusoppervlak van het Bi-Sn-Zn systeem ingegeven wordt.

CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 1,1	De experimenten worden genummerd zodat er bij de optimalisatie gemakkelijk naar verwezen kan worden.
CHANGE-STATUS-PHASE LIQ=FIX 1	Er is 1 mol vloeistof aanwezig in het systeem.
CHANGE-STATUS-PHASE BCT-A5=FIX 0	De fase bct-A5 is net (niet) aanwezig.
SET-CONDITION P=1E5, W(BI)=0.1:0.05, W(SN)=0.85:0.05	Vermits de aanwezigheid van twee fasen vast ligt, moeten nog 3 toestandsvariabelen gespecificeerd worden. Hier worden de condities p , w_{Bi} en w_{Sn} daarvoor gebruikt: de druk is gelijk aan 10^5 Pa, de gewichtsfractie van Bi aan 0,1 en de gewichtsfractie van Sn aan 0,85. Er kan een nauwkeurigheid opgegeven worden na het dubbele punt.
EXPERIMENT T=466:6	Bij 466 K wordt een knik in de afkoelcurve waargenomen. Bij de experimentele waarden moet een nauwkeurigheid opgegeven worden.

Voor elk experiment moet dus uitgemaakt worden welke gegevens gebruikt worden om het evenwicht te bepalen en welke dan nog ingegeven kunnen worden als 'experimentele waarde'. De vijf vrijheidsgraden moeten onderling onafhankelijk zijn maar mogen niet meer beperkingen opleggen dan in het eigenlijke experiment gespecificeerd 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. Indien deze slecht gekozen zijn, wijkt het berekende diagram nog veel af van het werkelijke en is het mogelijk dat voor sommige experimenten niet voldaan kan worden aan de condities. In bovenstaand voorbeeld zou het dan kunnen dat er in geen enkel punt, dat voldoet aan de drie condities, vloeistof aanwezig is. Best worden dus die gegevens die het minst gevoelig zijn voor zulke afwijkingen gekozen als conditie. Maar hiervoor moet men al een goed beeld hebben van het diagram.

Ook aan het bepalen van de nauwkeurigheden moet voldoende zorg besteed worden. Deze bepalen het gewicht van het experiment in de optimalisatie.

Het bestand met beschrijvingen voor alle experimenten uit de set die in de eerste stap werd samengesteld, wordt gecompileerd in de PARROT-module.

3.2.4 Berekenen van de experimentele evenwichten en optimaliseren van de parameters

Vooraleer de eigenlijke optimalisatie van de Gibbs uitdrukkingen kan uitgevoerd worden, moeten de experimentele evenwichten berekend worden. Voor elk experimenteel punt worden de samenstelling en de fractie van de aanwezige fasen samen met de waarde voor een aantal thermodynamische eigenschappen berekend. De toestandsvariabelen die ingegeven werden als experimenteel bepaalde waarde, worden eveneens berekend. Bij de optimalisatie wordt het verschil tussen de experimentele en de berekende waarden geminimaliseerd.

Zoals reeds vermeld is het mogelijk dat bepaalde experimenten nog niet kunnen berekend worden omdat de geschatte interactieparameters te veel afwijken van de werkelijke. In dat geval moet eerst een optimalisatie uitgevoerd worden op basis van enkele experimenten. De zo berekende variabelen kunnen dan gebruikt worden als startwaarden voor een tweede optimalisatie op basis van de volledige set experimenten.

Het berekenen van de experimentele evenwichten gebeurt in de ED-EXP-module. De eigenlijke optimalisatie wordt uitgevoerd in de PARROT-module. De PARROT-module maakt hiervoor gebruik 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 bepaald worden hoeveel variabelen, v_i , er nodig zijn. Hoe meer variabelen gebruikt worden, hoe kleiner de afwijking zal zijn, maar de parameters hebben uiteindelijk geen enkele fysische betekenis meer. Soms moeten alle parameters tegelijk geoptimaliseerd worden, maar soms wordt een beter resultaat bekomen als bepaalde parameters afzonderlijk geoptimaliseerd worden, terwijl de anderen constant gehouden worden. De keuze van startwaarden voor de parameters kan de richting van de optimalisatie beïnvloeden. Het resultaat moet steeds

kritisch bekeken worden. Zijn de parameters zinvol? Zijn ze fysisch mogelijk? Indien bijvoorbeeld volgende temperatuursafhankelijkheid voor de interactieparameter vooropgesteld wordt

$$L = v_1 + v_2 \cdot T,$$

moet er voor gezorgd worden dat de verhouding v_2/v_1 klein blijft, daar de verhouding H/S voor de meeste metaalsystemen rond 4000 ligt. v_1 staat immers in verband met de mengenthalpie en v_2 met de exces entropie (sectie 2.3). Ook heeft het geen zin een $T \ln T$ -term (of nog verdere termen uit de temperatuursafhankelijke uitdrukking van de interactieparameter) in te voeren als uit experimenten blijkt dat de mengenthalpie niet temperatuursafhankelijk is ($\Delta C_p = 0$) of als er geen experimentele informatie over zijn temperatuursafhankelijkheid beschikbaar is.

3.2.5 Berekenen van doorsneden en vergelijken van het berekende systeem met experimentele data

Met Thermo-Calc kunnen toestandsdiagrammen (1D) en fasediagrammen (2D) opgesteld worden. Steeds wordt eerst één evenwichtspunt volledig berekend. Daarbij worden volgende grootheden bepaald door minimalisatie van de totale Gibbs energie van het systeem:

- temperatuur, druk en samenstelling voor het systeem,
- fractie en samenstelling van de aanwezige fasen,
- drijvende kracht voor de vorming van niet aanwezige fasen (enkel zinvol bij het berekenen van metastabiele evenwichten),
- activiteit van elke component, Gibbs energie, enthalpie,
- door de gebruiker gedefiniëerde functies.

Voor een *toestandsdiagram* wordt vervolgens één van de opgegeven condities gevarieerd tussen twee grenswaarden. In elk punt wordt het volledige evenwicht berekend. Het verloop van eender welke grootte kan dan uitgezet worden. Voor een *fasediagram* gaat het programma, binnen de doorsnede die ontstaat door twee van de condities te laten variëren, op zoek naar een nabij gelegen fasegrens (= die punten waar de fractie van één van de aanwezige fasen gelijk is aan nul). Eens een fasegrens gevonden, worden alle evenwichten gelegen op die fasegrens en op fasegrenzen die erop uitmonden, berekend (enkel binnen de doorsnede). Het eerste punt moet wel zodanig gekozen worden dat er een fasegrens kan gevonden worden en dat het hele diagram in één keer of toch in een minimum aantal stappen berekend wordt. Er moet steeds nagekeken worden of alle lijnen wel berekend zijn. Twee grootheden die doorheen de doorsnede onafhankelijk van elkaar kunnen variëren, worden uitgezet langs de assen van het diagram.

Het berekenen van diagrammen gebeurt in de POLY-3-module, het tekenen in de POST-module. Experimentele data kunnen toegevoegd worden aan de

grafiek. Daarvoor wordt een bestand opgesteld dat de coördinaten van de experimentele punten bevat.

Termo-Calc kan geen 3D-diagrammen berekenen. Een ternair systeem moet dus verkend worden aan de hand van meerdere 2D-diagrammen. Volgende diagrammen worden in Hoofdstuk 5 gebruikt om de geoptimaliseerde systemen te illustreren en te vergelijken met experimentele gegevens.

Liquidusoppervlak

Figuur 5.14 toont het liquidusoppervlak van het In-Sn-Zn systeem. Binaire invariante¹ reacties worden aangeduid met kleine letters, ternaire en hogere orde invariante reacties met hoofdletters. E/e staat voor een (ternair/binair) eutecticum, p voor een peritecticum en O voor een overgangsreactie (peritectica komen enkel voor in binaire systemen, overgangsreacties enkel in hogere orde systemen). De reacties worden genummerd van hoge naar lage temperatuur. Verder wordt per gebied aangegeven welke fase bij afkoeling het eerst ontstaat. Deze gebieden worden begrensd door de *monovariante lijnen*² die alle punten bevatten waar de vloeistof in evenwicht is met twee vaste fasen, namelijk die fasen waarvan het gebied grenst aan de lijn. De pijlen op de monovariante lijnen wijzen in de richting van dalende temperatuur. In een eutecticum komen altijd drie lijnen toe, in een overgangsreactie komen altijd twee lijnen toe en vertrekt er één. De fasen die grenzen aan de lijnen die toekomen of vertrekken in een invariant punt, nemen, samen met de vloeistof, deel aan de invariante reactie. In de monovariante punten ontstaan, bij afkoelen, twee fasen tegelijk uit de vloeistof, in een invariant punt ontstaan er drie tegelijk (voor een ternair systeem).

In twee van de vier ternaire systemen komt een *ontmengingsgebied* in de vloeistof voor samen met een binair monotecticum (figuur 5.10). Een binaire monotectische reactie ziet er als volgt uit



en wordt eveneens aangeduid met een kleine e. De monovariante lijnen voor het ontmengingsgebied bestaan uit de punten waar bij afkoeling uit de vloeistof met de ene samenstelling, de vloeistof met de andere samenstelling en de vaste fase tegelijk ontstaan. Het punt op de monovariante kromme geeft het uiterste punt

1. Invariant: Het maximaal toegelaten aantal fasen bestaan naast elkaar, zodat er geen vrijheidsgraad meer overblijft. De reactie vindt plaats bij één bepaalde temperatuur en de aanwezige fasen kunnen elk maar één welbepaalde samenstelling hebben. Monovariant: De waarde van één toestandsvariabele kan vrij gevarieerd worden. De waarden van de andere toestandsvariabelen is dan afhankelijk van deze toestandsvariabele.

2. De monovariante lijnen bevatten de vloeistofpunten van de tie-driehoeken van de driefasen gebieden (zie uitleg over isotherme doorsneden op p. 25).

van het ontmengingsgebied aan. Daar bestaat geen onderscheid meer tussen L_1 en L_2 .

Verticale doorsnede

Bij een verticale doorsnede wordt de fractie van één van de componenten uitgezet langs de horizontale as en de temperatuur langs de verticale as. De figuren 5.5 en 5.6 tonen doorsneden van het Bi-In-Sn diagram. In figuur 5.5 wordt de verhouding van de fracties van twee componenten constant gehouden doorheen de doorsnede en in figuur 5.6 wordt de fractie van één component constant gehouden.

Verticaal dóórsnijden van een invariant vlak resulteert in een horizontale rechte. Op de figuren wordt deze rechte in vet weergegeven. De doorsnede van een twee- of driefasen gebied en van een éénfase gebied met oplosbaarheid resulteert in een 2D-gebied, dat van een éénfase gebied zonder oplosbaarheid in een verticale lijn. Bij overgang van één gebied naar een ander moet er altijd één en mag er ook maar één fase ontstaan of verdwijnen. Driefasen gebieden, bijvoorbeeld, worden dus steeds begrensd door tweefasen of vierfasen (in een ternair systeem is dit een invariant vlak) gebieden. Op de figuren worden, indien mogelijk, de gebieden zodanig benoemd dat, gebruik makend van deze regel, alle aanwezige fasen éénduidig kunnen bepaald worden voor elk gebied.

De *liquidustemperatuur* (temperatuur waar bij afkoelen de eerste vaste stof ontstaat) en de *solidustemperatuur* (temperatuur waar bij afkoelen de laatste vloeistof verdwijnt) van een legering kunnen het best van een verticale doorsnede afgelezen worden.

Verticale doorsneden zullen in Hoofdstuk 5 vooral gebruikt worden om te controleren of het berekende diagram wel overeenkomt met experimentele data afkomstig van thermische analyses (figuren 5.5 en 5.6). De temperaturen waarbij experimenteel een discontinuïteit in de afkoel- en opwarmcurve of een piek in de DSC-curve wordt waargenomen, worden, voor verschillende legeringen doorheen de doorsnede, aangeduid met een driehoekje. Bij deze temperaturen ontstaat of verdwijnt een fase. De berekende fasegrenzen moeten dus overeenkomen met de driehoekjes.

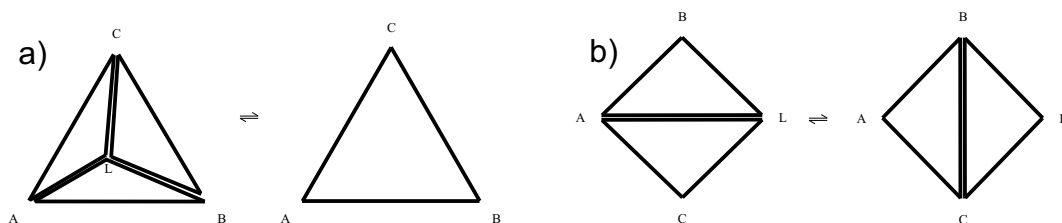
Isotherme doorsnede (=horizontale doorsnede)

In figuur 5.3 wordt de isotherme doorsnede bij 77°C van het Bi-In-Sn systeem afgebeeld. De isotherme doorsnede van een driefasen gebied geeft een driehoek, de *tie-driehoek*, met als hoekpunten de samenstelling van de fasen die bij de temperatuur van de doorsnede met elkaar in evenwicht zijn (voor alle legeringen gelegen binnen de driehoek). De *tie-lijnen* van de tweefasen gebieden, met aan hun uiteinden de samenstelling van de twee fasen die in evenwicht zijn, (voor de legeringen gelegen op de lijn) kunnen ook berekend worden. Ook voor een

isotherme doorsnede geldt er dat bij overgang tussen twee aangrenzende gebieden altijd één en slechts één fase bijkomt of verdwijnt.

De samenstelling en fractie van alle aanwezige fasen moet afgelezen worden van een isotherme doorsnede. Voor twee- of driefasen gebieden worden de samenstellingen gegeven door de uiteinden van de tie-lijnen of de hoekpunten van de tie-driehoeken. De fractie van elke fase wordt door toepassing van de hefboomregel berekend uit de ligging van de legering op de tie-lijn of binnen de tie-driehoek.

Door isotherme doorsneden te maken bij temperaturen net boven en net onder de temperatuur van een invariante reactie kan uitgemaakt worden of het om een eutectische reactie gaat of om een overgangsreactie. Voor een eutecticum komen bij afkoelen altijd drie driefasen gebieden, die allen de vloeistof bevatten³, samen bij de eutectische temperatuur. Bij die eutectische temperatuur is er een concentratiegebied waar vier fasen met elkaar in evenwicht zijn. Uit de *eutectische reactie* ontstaat dan één driefasen gebied, dat de drie vaste fasen bevat. Dus in isotherme doorsneden (weinig) boven de eutectische temperatuur kunnen altijd drie driehoeken gevonden worden, met de vloeistof ertussenin. In isotherme doorsneden beneden de eutectische temperatuur is er altijd één driehoek aanwezig met op de hoekpunten de vaste fasen. Voor een *overgangsreactie* komen er bij afkoelen twee driefasen gebieden samen bij de invariante temperatuur en ontstaan twee driefasen gebieden uit de reactie. Dit wordt schematisch voorgesteld in figuur 3.2.



Figuur 3.2: Schematische voorstelling van a) een ternaire eutectische reactie $L \rightleftharpoons A+B+C$ en b) een ternaire overgangsreactie $L+A \rightleftharpoons B+C$.

Toestandsdiagrammen voor thermodynamische functies

Gibbs energieën, activiteiten en mengenthalpieën worden door *Thermo-Calc* standaard in elk punt berekend, maar ook andere thermodynamische functies, zoals

3. De uitleg wordt gegeven in de veronderstelling dat de vloeistof één van de aan de invariante reactie deelnemende fasen is. Aan invariante reacties waarbij vier vaste fasen betrokken zijn, wordt verder toch weinig aandacht besteed omdat het bij deze optimalisatie vooral de bedoeling is een juiste beschrijving van het liquidusoppervlak te bekomen.

dampspanningen of elektrochemische celspanningen, kunnen, nadat ze door de gebruiker gedefiniëerd zijn, geëvalueerd worden. Toestandsdiagrammen kunnen berekend worden voor verschillende doorsneden en bij verschillende temperaturen. Eventueel worden meerdere grafieken gecombineerd op één diagram. De twee grafieken in figuur 5.13 geven bijvoorbeeld voor verschillende doorsneden het verloop van de activiteit van Zn, elk bij één temperatuur. Dit soort diagrammen wordt vooral gebruikt om te verifiëren of het verloop van de berekende thermodynamische functies wel overeenkomt met de experimenteel bepaalde thermochemische data.

3.3 Besluit

Bij de optimalisatie van een fase-diagram moeten een aantal stappen nauwgezet doorlopen worden. Eerst wordt een gegevensbank voor de Gibbs uitdrukkingen opgesteld, vervolgens worden experimentele data verzameld en verwerkt en worden de Gibbs uitdrukkingen geoptimaliseerd aan de hand van de experimentele data, tenslotte moet het geoptimaliseerde diagram vergeleken worden met de experimentele data. De geoptimaliseerde uitdrukkingen kunnen gebruikt worden om allerhande doorsneden te berekenen of het verloop van bepaalde eigenschappen doorheen het diagram na te gaan.

De werkwijze is erg 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 kennis. Ook bij het berekenen van diagrammen moet men steeds kritisch staan tegenover de resultaten.

Het computerprogramma *Thermo-Calc* werd speciaal ontwikkeld om het berekenen en optimaliseren van fase-diagrammen voor multicomponent systemen te ondersteunen.

Hoofdstuk 4

Opstellen van de thermodynamische gegevensbank

De thermodynamische gegevensbank bevat alle nodige gegevens om de Gibbs energie van het systeem in eender welk punt te berekenen. Doordat bij berekeningen gebruik gemaakt wordt van thermodynamische modellen, beperken de nodige gegevens zich tot roosterstabiliteiten en interactieparameters voor alle fasen van het systeem. In dit hoofdstuk wordt vooral de keuze van bepaalde fasen of uitdrukkingen verantwoord. De volledige gegevensbank voor het Bi-In-Sn-Zn systeem wordt toegevoegd in Bijlage 1.

4.1 Thermodynamisch modelleren van de fasen

11 fasen worden opgenomen in de gegevensbank voor het Bi-In-Sn-Zn systeem. Meer informatie over de fasen wordt gegeven in tabel 4.1. De eerste kolom bevat de namen die in de gegevensbank gebruikt worden om naar de verschillende fasen te verwijzen. De verkorte notatie wordt verder in de thesis gebruikt om de fasen aan te duiden op figuren. De derde kolom geeft voor elke fase welke elementen erin kunnen oplossen. De laatste kolom bevat nog wat extra informatie over de fasen: Rhombohedral-A7 is de referentiefase voor Bi, Tetragonal-A6 voor In, bct-A5 voor Sn en hcp-Zn voor Zn. Hcp-A3 is in dit systeem nergens stabiel. Voor de intermetallische fasen (dit zijn structuren die enkel stabiel zijn voor combinaties van twee of meer elementen en niet voor de zuivere elementen) wordt aangegeven in welk binair systeem ze een stabiliteitsgebied hebben. Ternaire of quaternaire intermetallische fasen werden nooit experimenteel waargenomen.

De fase β -A6 is aanwezig als intermetallische fase in twee binaire randsystemen, namelijk Bi-In en In-Sn. Oorspronkelijk (bij de optimalisatie van beide binaire systemen) werd een onderscheid gemaakt tussen de fase uit het Bi-In systeem, BiIn- ϵ , met oplosbaarheid van Bi en In, en de fase uit het In-Sn systeem, β -InSn, met oplosbaarheid van In en Sn. Maar omdat beide fasen een tetragonale

Tabel 4.1: De verschillende fasen in het systeem Bi-In-Sn-Zn.

Naam	Verkorte notatie	Componenten	Herkomst (zie tekst)
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-A3		Bi In Sn Zn	metastabiel
hcp-Zn	(Zn)	Bi In Sn Zn	Zn
Bi ₁ In ₁	Bi ₁ In ₁	Bi ₁ In ₁	Bi-In
Bi ₃ In ₅	Bi ₃ In ₅	Bi ₃ In ₅	Bi-In
Bi ₁ In ₂	Bi ₁ In ₂	Bi ₁ In ₂	Bi-In
β -A6	β	Bi In Sn	Bi-In, In-Sn
γ -InSn	γ	In Sn	In-Sn

structuur hebben en hun c/a -verhoudingen (a en c zijn de roosterparameters van het kristalrooster) ongeveer gelijk zijn, worden ze beter als éénzelfde fase gemodelleerd. Bovendien wordt bij de optimalisatie van het systeem Bi-In-Sn duidelijk dat er oplosbaarheid van Bi in β -InSn moet toegelaten worden. Indien beide fasen apart gemodelleerd zouden worden, is er voor de roosterstabiliteit van Bi in β -InSn, die noodzakelijk is om de oplosbaarheid te kunnen modelleren, geen uitdrukking beschikbaar. Door BiIn- ϵ en β -InSn met elkaar te combineren, is die er wel: de beschrijving voor Bi in BiIn- ϵ kan dan ook gebruikt worden voor de beschrijving van Bi in β -InSn. De gemeenschappelijke structuur krijgt de naam β -A6. De c/a - verhouding van deze fase verschilt sterk van die van Tetragonal-A6. Daarom worden deze wel gemodelleerd als twee afzonderlijke fasen.

Fase	c/a [8]
Tetragonal-A6	1.52
β -A6 (ϵ -BiIn)	1.29
β -A6 (β -InSn)	1.27

Zo wordt er ook een onderscheid gemaakt tussen de hexagonale structuur van Zn, hcp-Zn, en de ideale dichtstgepakte hexagonale structuur, hcp-A3, omdat de c/a -verhouding voor Zn sterk afwijkt van die voor het dichtstgepakte rooster.

Fase	c/a [8]
hcp-A3	1.63
hcp-Zn	1.86

De diamantstructuur, die bij lage temperaturen de stabiele structuur is voor Sn, wordt niet opgenomen in de gegevensbank omdat er geen experimentele gegevens beschikbaar zijn over de fasegrens tussen de diamantstructuur en de bct-A5 structuur in de binaire en ternaire systemen.

De meeste fasen kunnen goed gemodelleerd worden als substitutionele oplossingen. Enkel de structuur van Bi_1In_1 , Bi_3In_5 en Bi_1In_2 bestaat werkelijk uit meerdere onderroosters. Voor deze fasen wordt dan ook het model voor structuren met meerdere onderroosters gebruikt.

4.2 De roosterstabiliteiten

De meeste beschrijvingen voor de zuivere elementen zijn afkomstig uit de SGTE-gegevensbank [6]. Hierbij wordt rekening gehouden met de aanpassingen aan de gegevensbank tot in 1999 [9]. Soms bevat ze echter niet de gewenste gegevens of moet er toch afgeweken worden van de uitdrukkingen van de SGTE-gegevensbank.

Voor $G_{\text{Bi}}^{\text{bct-A5}}$ wordt de uitdrukking¹

$$G_{\text{Bi}}^{\text{bct-A5}} - G_{\text{Bi}}^{\text{Rhomb-A7}} = +13526.3 \quad (4.1)$$

gebruikt. Deze werd opgesteld bij de optimalisatie van het Bi-Sn systeem [10]. De SGTE-gegevensbank geeft een andere beschrijving:

$$G_{\text{Bi}}^{\text{bct-A5}} - G_{\text{Bi}}^{\text{Rhomb-A7}} = +4184.07. \quad (4.2)$$

De waarde 4184.07 (= 1 kcal) in deze uitdrukking werd waarschijnlijk, bij gebrek aan experimentele informatie, arbitrair gekozen in plaats van geoptimaliseerd. Bij de optimalisatie van het Bi-Sn systeem gaf deze waarde echter problemen omdat ze de stabiliteit van Bi in de bct-A5 structuur overschat. Daarom werd tijdens de optimalisatie van het binaire Bi-Sn systeem ook de uitdrukking voor $G_{\text{Bi}}^{\text{bct-A5}}$ geoptimaliseerd.

De SGTE-gegevensbank bevat geen uitdrukking voor $G_{\text{Sn}}^{\text{Tetr-A6}}$ en voor $G_{\text{Zn}}^{\text{Rhomb-A7}}$. Deze roosterstabiliteiten worden overgenomen uit de binaire optimalisaties van respectievelijk In-Sn [10] en Bi-Zn [11].

De binaire intermetallische fasen Bi_1In_1 , Bi_3In_5 , Bi_1In_2 , β -A6 en γ -InSn komen niet voor in de SGTE-gegevensbank. Al de nodige uitdrukkingen voor deze fasen worden overgenomen uit de optimalisaties van de binaire systemen. De fase β -A6 komt voor in twee randsystemen, Bi-In en In-Sn. Uit de optimalisatie van deze systemen kan de volgende informatie over de roosterstabiliteiten gehaald worden.

1. Alle uitdrukkingen voor de Gibbs energie worden weergegeven in J/mol.

	Bi-In [12]	In-Sn [10]
$G_{Bi}^{\beta} - G_{Bi}^{Rhomb-A7}$	+4234	
$G_{In}^{\beta} - G_{In}^{Tetr-A6}$	-33.0+0.16T	+0
$G_{Sn}^{\beta} - G_{Sn}^{bct-A5}$		+5015.5-7.5T

De twee optimalisaties maken gebruik van een verschillende roosterstabiliteit voor In in de β -A6 structuur ($G_{In}^{\beta} - G_{In}^{Tetr-A6}$). Ze mogen dus niet gecombineerd worden. De uitdrukking -33.0+0.16T, die gebruikt werd voor het Bi-In systeem, wordt opgenomen in de gegevensbank. Vermits er bewust een onderscheid gemaakt wordt tussen de fasen Tetragonal-A6 en β -A6 is deze uitdrukking de meest logische. Die voor het In-Sn systeem, suggereert immers dat β -A6 en Tetragonal-A6 eenzelfde structuur zouden hebben, omdat de roosterstabiliteit voor In in β -A6 gelijk genomen wordt aan die voor In in Tetragonal-A6 (er geldt immers dat $G_{In}^{\beta} - G_{In}^{Tetr-A6} = 0$). De uitdrukking voor de interactieparameter $L_{In,Sn}^{\beta}$, die opgesteld werd bij de optimalisatie van In-Sn, mag nu niet meer gebruikt worden. Ze is immers gebaseerd op een andere roosterstabiliteit voor In, dan degene die in deze optimalisatie gebruikt wordt.

In de SGTE-gegevensbank die in 1991 gepubliceerd werd [6], wordt het onderscheid tussen hcp-A3 en hcp-Zn niet expliciet gemaakt. De gegevensbank bevat uitdrukkingen voor $G_{Bi}^{hcp-A3} - HSER$, $G_{In}^{hcp-A3} - HSER$, $G_{Sn}^{hcp-A3} - HSER$ en $G_{Zn}^{hcp-A3} - HSER$. Die voor Bi, In en Sn verwijzen naar de hcp-A3 structuur. Maar de uitdrukking voor G_{Zn}^{hcp-A3} slaat eigenlijk op de referentiestructuur van Zn (de structuur die hier hcp-Zn genoemd wordt). Later werd door Dinsdale [9] een formule voorgesteld voor de roosterstabiliteit van Zn in de ideale hcp-A3 structuur. De uitdrukkingen voor hcp-Zn worden op een logische wijze afgeleid van de uitdrukkingen voor de hcp-A3 structuur uit de SGTE-gegevensbank:²

X	$G_X^{hcp-A3} - G_X^{SER}$	$G_X^{hcp-zn} - G_X^{SER}$
Bi	+9900-11.8T [6]	+9901-11.8T *
In	+533-.6868T[6]	+534-.6868T *
Sn	+3900-7.646T [6]	+3901-7.646T *
Zn	+2969.82-1.56968T [9]	0 *

De uitdrukking voor $G_{Zn}^{hcp-A3} - HSER$ uit de SGTE-gegevensbank van 1991, wordt gebruikt voor $GHSERZN(=G_{Zn}^{hcp-Zn} - HSER)$. Voor de Gibbs energie van Bi, In en Sn in de hcp-Zn structuur wordt 1 J/mol bijgeteld bij die van de hcp-A3 structuur. Op die manier is de nieuw gedefiniëerde hcp-Zn fase voor deze elementen altijd minder stabiel dan de traditioneel gebruikte structuur hcp-A3, terwijl ze voor Zn stabiel is dan hcp-A3. De roosterstabiliteiten voor hcp-Zn

2. *: opgesteld in het eindwerk

wijken zeer weinig af van die voor hcp-A3 zodat binaire optimalisaties op basis van de roosterstabiliteiten uit de SGTE-gegevensbank toch nog gebruikt kunnen worden.

4.3 De binaire systemen

De binaire randsystemen (figuur 4.1) werden reeds geoptimaliseerd. Sommige zelfs meer dan eens. Soms blijkt het nodig te zijn uitdrukkingen voor binaire systemen te heroptimaliseren omdat de gebruikte roosterstabiliteiten niet overeenkomen.

Bi-In

Het diagram bevat, naast de randfasen, Rhombohedral-A7(Bi) en Tetragonal-A6(In) en vier intermetallische verbindingen; één met oplosbaarheid, β -A6, en drie stoechiometrische verbindingen, Bi_1In_1 , Bi_3In_5 en Bi_1In_2 . Er zijn meerdere eutectische en peritectische reacties aanwezig in het diagram.

Alle binaire interactieparameters worden overgenomen van de optimalisatie uitgevoerd door Boa en Ansara [12].

Bi-Sn

Het is een eenvoudig eutectisch diagram zonder intermetallische fasen.

Alle binaire interactieparameters worden overgenomen van de optimalisatie uitgevoerd door Lee et al. [10].

Bi-Zn

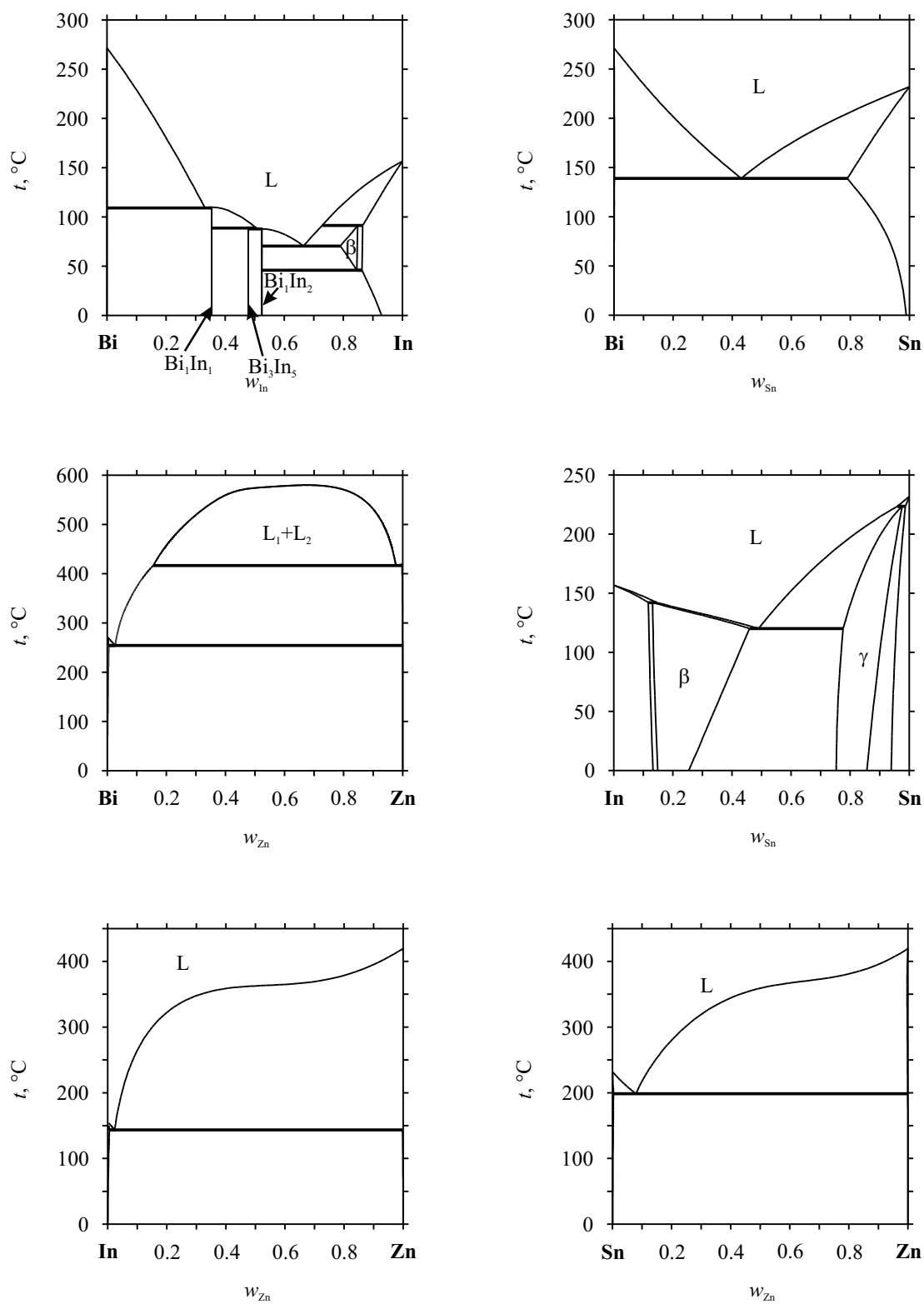
In de vloeistof treedt ontmenging op. Eén van beide vloeistoffen verdwijnt, bij afkoelen, via een monotectische reactie. Daarnaast bevat het systeem ook een eutectische reactie.

Alle binaire interactieparameters worden overgenomen van de optimalisatie uitgevoerd door Malakhov [11].

In-Sn

Het diagram bevat naast de randfasen nog twee intermetallische fasen, β -A6 en γ -InSn. Er zijn twee peritectische reacties en één eutectische.

Alle binaire interactieparameters behalve die voor de fase β -A6 worden overgenomen van de optimalisatie uitgevoerd door Lee et al.[10]. Zij gebruikten een andere roosterstabiliteit voor In in β -A6 (sectie 4.2). De fase β -A6 moet dus opnieuw geoptimaliseerd worden op basis van de juiste roosterstabiliteiten. Bij de heroptimalisatie wordt getracht een fasediagram te bekomen dat samen valt met dat van Lee et al. Daarbij worden geen experimentele data gebruikt.



Figuur 4.1: De zes binaire randsystemen.

In-Zn

Het is een eenvoudig eutectisch diagram zonder intermetallische verbindingen.

Alle binaire interactieparameters worden overgenomen van de optimalisatie uitgevoerd door Lee [13].

Sn-Zn

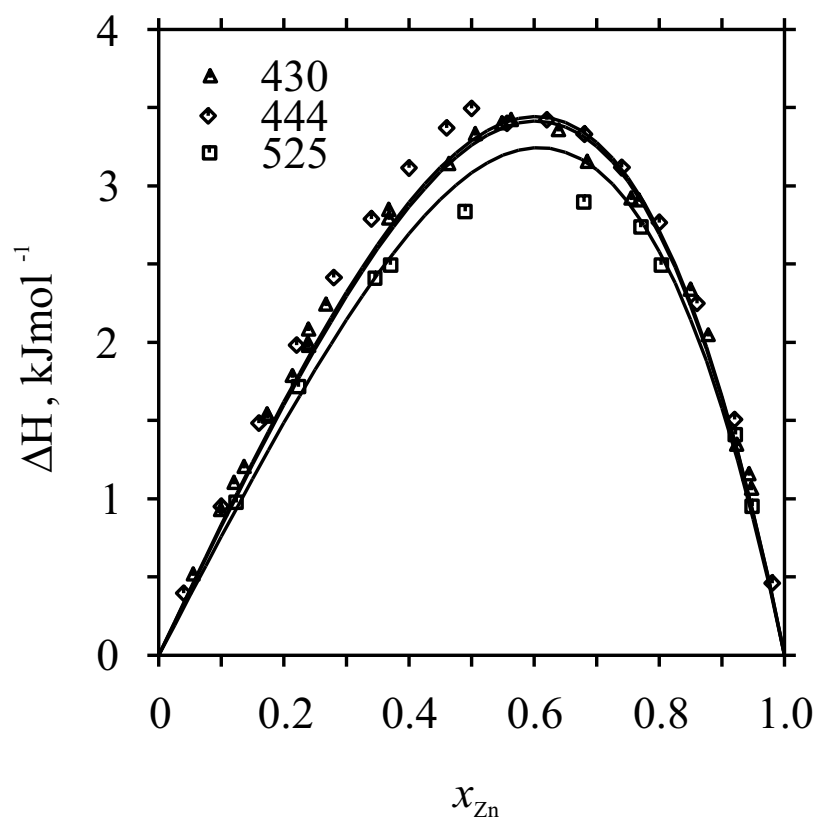
Dit is eveneens een eenvoudig eutectisch diagram zonder intermetallische verbindingen.

Hoewel hun uitdrukking voor de roosterstabiliteit $G_{Sn}^{hcp-Zn} - G_{Sn}^{bct-A5}$ niet overeenstemt met degene in deze optimalisatie, wordt toch de optimalisatie van Fries en Lukas [14] gebruikt. Hun optimalisatie brengt de temperatuursafhankelijkheid van de mengenthalpie van de vloeistof, die experimenteel waargenomen werd door Kleppa [15], in rekening. De experimentele data van Kleppa voor de mengenthalpie worden samen met die van Bourkba et al. [16] uitgezet in figuur 4.2. Hoewel er een grote spreiding aanwezig is op de resultaten, kan men toch een zekere temperatuursafhankelijke trend waarnemen. De optimalisatie van Fries en Lukas is nog gebaseerd op een roosterstabiliteit voor Sn in hcp-Zn (of hcp-A3) uit de SGTE-gegevensbank van 1991. Later werd deze uitdrukking aangepast [9]. Daarom wordt de hcp-Zn fase geheroptimaliseerd, gebruikmakend van de meest recente uitdrukking voor G_{Sn}^{hcp-zn} . Ook hier wordt enkel getracht een diagram te bekomen dat samenvalt met dat van Fries en Lukas en worden geen experimentele gegevens gebruikt.

Metastabiele binaire combinaties

Nog vier positieve binaire interactieparameters moeten ingevoerd worden om het stabiliteitsgebied van bepaalde fasen in te perken.

- $L_{Sn,Zn}^{Tetr-A6}$ zorgt ervoor dat de fase Tetragonal-A6 niet stabiel wordt in het Sn-Zn diagram.
- $L_{In,Zn}^{bct-A5}$ zorgt ervoor dat de fase bct-A5 niet stabiel wordt in het In-Zn diagram.
- $L_{In,Sn}^{hcp-A3}$ en $L_{In,Sn}^{hcp-A3}$ zorgen ervoor dat de fasen hcp-A3 en hcp-Zn niet stabiel worden in het In-Sn diagram.
- $L_{Bi,Sn}^{\beta-A6}$ beperkt het stabiliteitsgebied van de fase β -A6 in het Bi-In-Sn diagram.



Figuur 4.2: Mengenthalpieën voor het Sn-Zn systeem experimenteel bepaald door Kleppa bij 430° C en 525° C en door Bourkba [16] bij 444° C.

4.4 De ternaire systemen

De beschrijving van de ternaire interactieparameters gebeurt voorlopig met behulp van variabelen v_i . Deze variabelen zullen bepaald worden bij de optimalisaties van de vier ternaire diagrammen Bi-In-Sn, Bi-In-Zn, Bi-Sn-Zn en In-Sn-Zn. Voor elk systeem wordt gestart met drie ternaire interactieparameters:

$$G_{ABC}^{ex} = x_A x_B x_C (x_A L_{ABC}^o + x_B L_{ABC}^1 + x_C L_{ABC}^2), \quad (4.3)$$

die elk een lineaire temperatuursafhankelijkheid hebben:

$$\begin{aligned} L_{ABC}^o &= v_1 + v_2 \cdot T \\ L_{ABC}^1 &= v_3 + v_4 \cdot T \\ L_{ABC}^2 &= v_5 + v_6 \cdot T. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Later kunnen variabelen toegevoegd of weggelaten worden. Er worden enkel uitdrukkingen opgesteld voor de vloeistof, omdat er onvoldoende experimentele gegevens beschikbaar zijn voor de optimalisatie van de vaste fasen.

4.5 Besluit

Elf fasen worden opgenomen in de thermodynamische gegevensbank voor Bi, In, Sn en Zn. De meeste uitdrukkingen voor de zuivere elementen zijn afkomstig uit de SGTE-gegevensbank. De binaire interactieparameters worden, rekening houdend met de roosterstabiliteiten, overgenomen van de zes reeds eerder geoptimaliseerde binaire randsystemen. De ternaire interactieparameters moeten nog bepaald worden.

Hoofdstuk 5

Bespreking van de optimalisaties

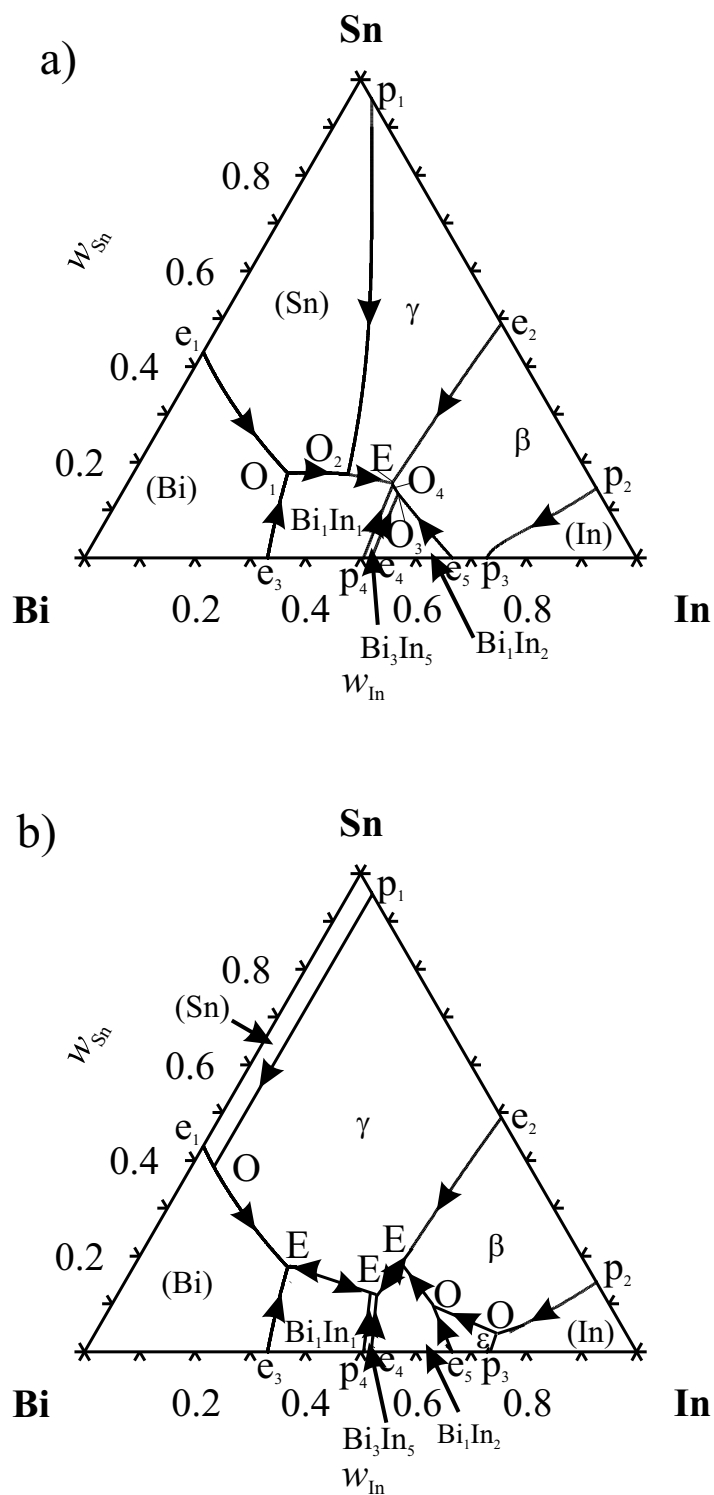
Voor elk ternair systeem worden de experimentele data en het verloop van de optimalisatie besproken. Berekende doorsneden van de systemen worden vergeleken met experimentele data en voor elk systeem wordt de ligging van de invariante reacties bepaald. Ook voor het quaternaire systeem worden de invariante reacties berekend. De experimentenset van elke optimalisatie wordt toegevoegd in Bijlagen 2 tot en met 5.

5.1 Het Bi-In-Sn systeem

Bespreking van de experimentele gegevens

De experimentele gegevens worden samengevat in tabel 5.1. Scherpereel en Peretti [17] onderzochten, via thermische analyse, het deelsysteem Bi-Bi₁In₁-Sn, en veronderstelden daarbij dat Bi₁In₁-Sn een pseudobinair systeem¹ is. Dan kan het Bi-In-Sn systeem opgesplitst worden in twee onafhankelijke deelsystemen, namelijk Bi-Bi₁In₁-Sn en Bi₁In₁-In-Sn. Ze vonden een invariante reactie bij 77.5° C, waaraan de fasen Liquid, Rhombohedral-A7, bct-A5 en Bi₁In₁ deelnemen. Indien Bi-Bi₁In₁-Sn een onafhankelijk systeem is, moet de reactie een eutecticum zijn (het is de enige manier waarop, bij afkoelen, de vloeistof kan verdwijnen). Ruggiero en Rutter [18] kwamen na metallografisch onderzoek van diezelfde eutectische legering tot de conclusie dat γ -InSn deelneemt aan de reactie in plaats van bct-A5. Deze stelling wordt ook in een aantal andere artikels aangenomen. Er moet dan nog een overgangsreactie, $L+(Sn)\rightleftharpoons(Bi)+\gamma$, bij een hogere temperatuur plaatsvinden, waaruit het driefasen gebied, $L+(Bi)+\gamma$, ontstaat (figuur 5.1b). Dit is één van de drie driefasen gebieden boven de eutectische reactie. In dit geval zijn beide deelsystemen niet meer onafhankelijk en de invariante reactie kan zowel

1. Het systeem Bi₁In₁-Sn gedraagt zich als een binair systeem met als componenten Bi₁In₁ en Sn. Elk evenwichtspunt van de doorsnede heeft dan vier vrijheidsgraden, zoals in een binair systeem. Het maximum aantal fasen dat naast elkaar kan bestaan is gelijk aan drie.



Figuur 5.1: Liquidusoppervlak van het Bi-In-Sn systeem: a) berekend, b) volgens Ruggiero en Rutter [18] en Kabassis et al. [20, 21].

Tabel 5.1: Samenvatting van de experimentele gegevens voor het systeem Bi-In-Sn.

Constitutionele data		
Referentie	Experimentele techniek	Gebied
[17]	afkoel-/opwarmcurven LOM, XRD	deelsysteem Bi-Bi ₁ In ₁ -Sn
[18]	LOM, SEM	rond eutecticum 57.2 gew% Bi, 24.8 gew% In, 18.0 gew% Sn
[19]	DSC XRD, EDX	volledig systeem
[20]	LOM	rond eutecticum 31.6 gew% Bi, 48.8 gew% In, 20.6 gew% Sn
[21, 22]	afkoel-/opwarmcurven, DSC LOM, SEM, XRD	doorsnede Bi ₁ In ₂ -Sn
[23]	afkoel-/opwarmcurven LOM, XRD	doorsnede Bi ₁ In ₁ -Sn

een eutecticum als een overgangsreactie zijn (bij afkoelen kan de laatste vloeistof nog in het andere deelsysteem verdwijnen). Toch wordt ook in deze artikels over een eutecticum gesproken. Meer recent werd het Bi-In-Sn systeem opnieuw onderzocht door Yoon et al. [19]. Zij vermelden terug de bct-A5 fase. Yoon et al. maakten gebruik van XRD bij de identificatie van de fasen, waarmee het mogelijk is kristalstructuren te onderscheiden, terwijl Ruggiero en Rutter SEM-technieken toepasten, waarmee ze enkel de samenstelling van de fasen kunnen bepalen. De bevindingen van Yoon et al. worden dus als meer betrouwbaar beschouwd en gebruikt bij de optimalisatie. Bct-A5 en γ -InSn zijn immers beide Sn-rijke fasen en de bct-A5 fase vertoont een behoorlijke oplosbaarheid waardoor beide fasen een gelijkaardige hoeveelheid Sn kunnen bevatten. Een identificatie enkel op basis van de samenstelling kan dus verwarrend zijn.

Kabassis et al. [20, 21] vermelden nog twee eutectische reacties, één bij 59° C en één bij 56.5° C, en een overgangsreactie bij 66° C, alle gelegen in het deelsysteem Bi₁In₁-In-Sn, maar de exacte ligging is niet gekend.

Dooley en Peretti [23] onderzochten de Bi₁In₁-Sn doorsnede en Stel'makh et al. [22] en Kabassis et al. [21] de Bi₁In₂-Sn doorsnede. In beide doorsneden wordt een pseudobinaire eutecticum gevonden.

Thermochemische data zijn niet aanwezig in de literatuur.

Bespreking van de optimalisatie

Vooraleer gestart kan worden met de optimalisatie van de vloeistof, moet een parameter ingevoerd worden om de Tetragonal-A6 fase minder stabiel te maken. Experimentele gegevens voor een optimalisatie van de parameter zijn niet beschikbaar. Dus wordt de waarde van de parameter zodanig gekozen dat de grootte van het stabiliteitsgebied aanneembaar wordt en dat de vloeistof zo goed mogelijk kan geoptimaliseerd worden:

$$G_{Bi,In,Sn}^{ex,Tetr-A6} = x_{Bi}x_{In}x_{Sn}(+12000). \quad (5.1)$$

Omdat er toch enkele experimentele data voor de bct-A5 fase bestaan, wordt geprobeerd deze fase ook te optimaliseren. De experimentele data zijn echter te onnauwkeurig en te weinig talrijk om gebruik te maken van de kleinste kwadraten benadering in de PARROT-module van Thermo-Calc. Daarom wordt de parameter manueel bepaald door berekende doorsneden te vergelijken met de experimentele data voor de fasegrenzen van bct-A5:

$$G_{Bi,In,Sn}^{ex,bct-A5} = x_{Bi}x_{In}x_{Sn}(-20000). \quad (5.2)$$

Deze extra parameter voor de bct-A5 fase maakt ook de optimalisatie van de vloeistof eenvoudiger en beter.

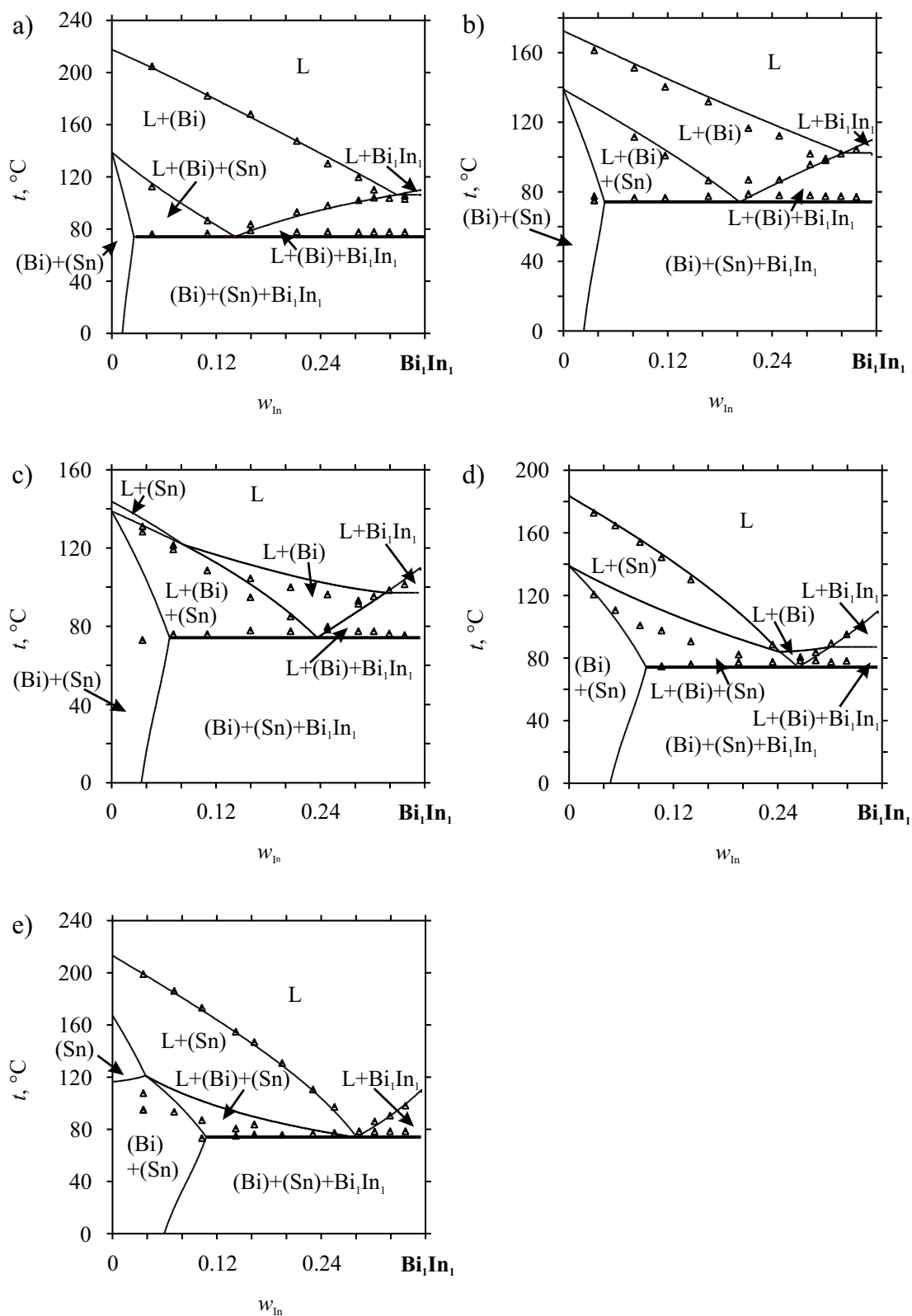
Drie parameters zijn nodig om de ternaire interacties in de vloeistof te modelleren:

$$G_{Bi,In,Sn}^{ex} = x_{Bi}x_{In}x_{Sn}(-2193 \cdot x_{Bi} + 14724 \cdot x_{In} + 6331 \cdot x_{Sn}). \quad (5.3)$$

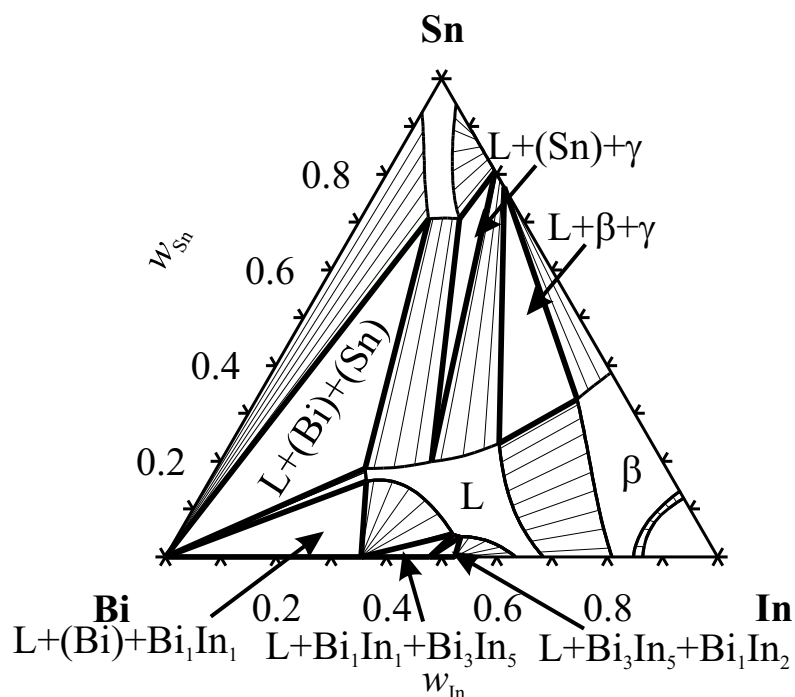
Figuur 5.1a toont het liquidusoppervlak. In figuur 5.2 worden berekende doorsneden vergeleken met de experimentele metingen van Scherpereel en Peretti [17]. De overeenkomst tussen de berekende en de experimenteel bepaalde doorsneden is vrij goed.

De berekende invariante reactie O_1 (figuur 5.1), ligt in de buurt van de eutectische reactie die experimenteel waargenomen werd door Scherpereel en Peretti, maar het blijkt een overgangsreactie te zijn. Indien het een eutecticum was, zouden er boven de eutectische temperatuur, drie driefasen gebieden, namelijk $L+(Bi)+(Sn)$, $L+(Bi)+Bi_1In_1$ en $L+(Sn)+Bi_1In_1$ liggen. In de isotherme doorsnede op figuur 5.3 ontbreekt de driehoek voor $L+(Sn)+Bi_1In_1$. Het is dus een overgangsreactie. De temperatuur van de andere invariante reacties ligt in de buurt van wat Kabassis et al. [20, 21] vonden. Maar ook hier verschilt de aard van de reacties. Alle berekende invariante reacties worden in tabel 5.5 gegeven, samen met de experimentele gegevens.

De berekende doorsneden Bi_1In_1-Sn en Bi_1In_2 zijn niet pseudobinair (figuur 5.4). Ze bevatten immers driefasen gebieden, die in een binair systeem niet



Figuur 5.2: Berekende doorsneden van het Bi-Bi₁In₁-Sn systeem voor verschillende verhoudingen $w_{\text{Sn}}/w_{\text{Bi}}$ vergeleken met experimentele data van Scherpereel en Peretti [17]: a) 15/85, b) 30/70, c) 45/55, d) 65/35, e) 85/15.

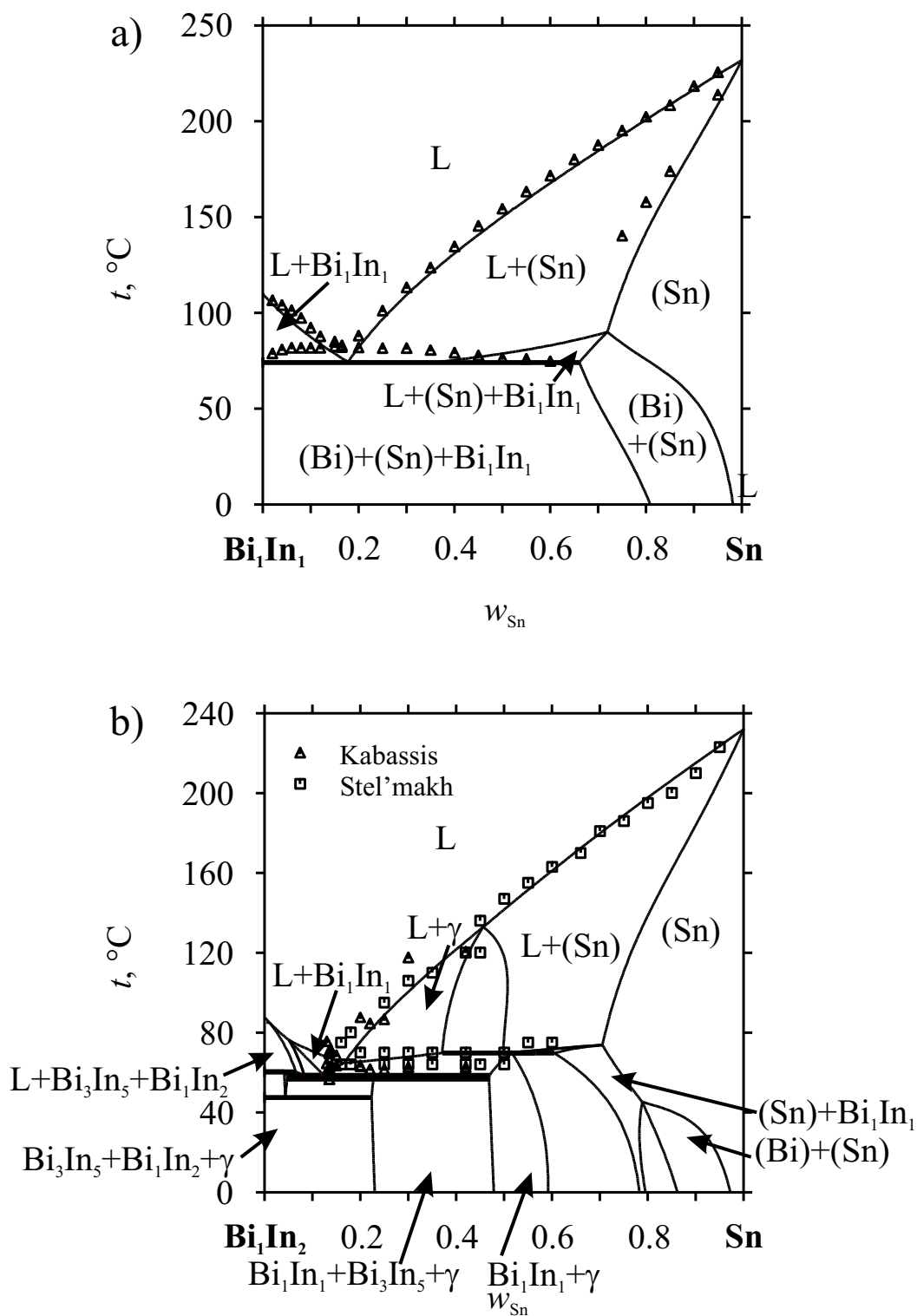


Figuur 5.3: Berekende isotherme doorsnede van het Bi-In-Sn systeem bij 77° C.

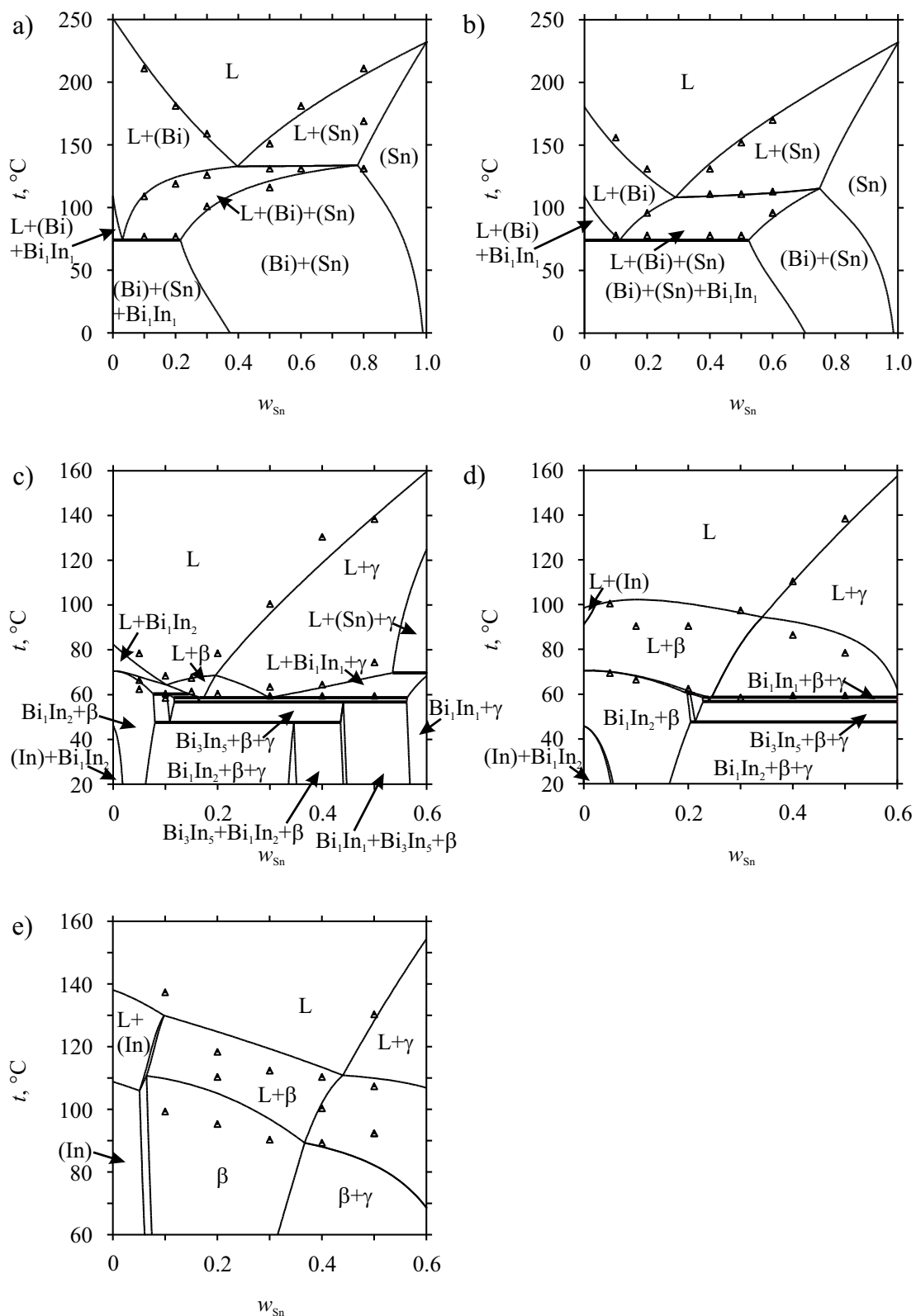
kunnen voorkomen. Ondanks dit fundamentele verschil in de aard van de doorsneden komen de berekende fasegrenzen toch goed overeen met de experimenteel bepaalde punten.

In de figuren 5.5 en 5.6 worden berekende verticale doorsneden voor verschillende verhoudingen w_{Bi}/w_{In} (figuur 5.5) en voor constante w_{Sn} (figuur 5.6) vergeleken met de experimentele data van Yoon et al. [19]. Het berekende systeem komt min of meer overeen met de experimenten. Soms, vooral aan de In-kant van het diagram (figuur 5.5e), zijn er toch grote afwijkingen. Het is niet mogelijk met een aanvaardbaar aantal parameters te voldoen aan deze data. Waarschijnlijk is de extra parameter voor de Tetragonal-A6 fase niet optimaal gekozen. Meer experimentele data zijn nodig om deze parameter nauwkeuriger te bepalen en de optimalisatie aan de In-kant van het diagram te verbeteren.

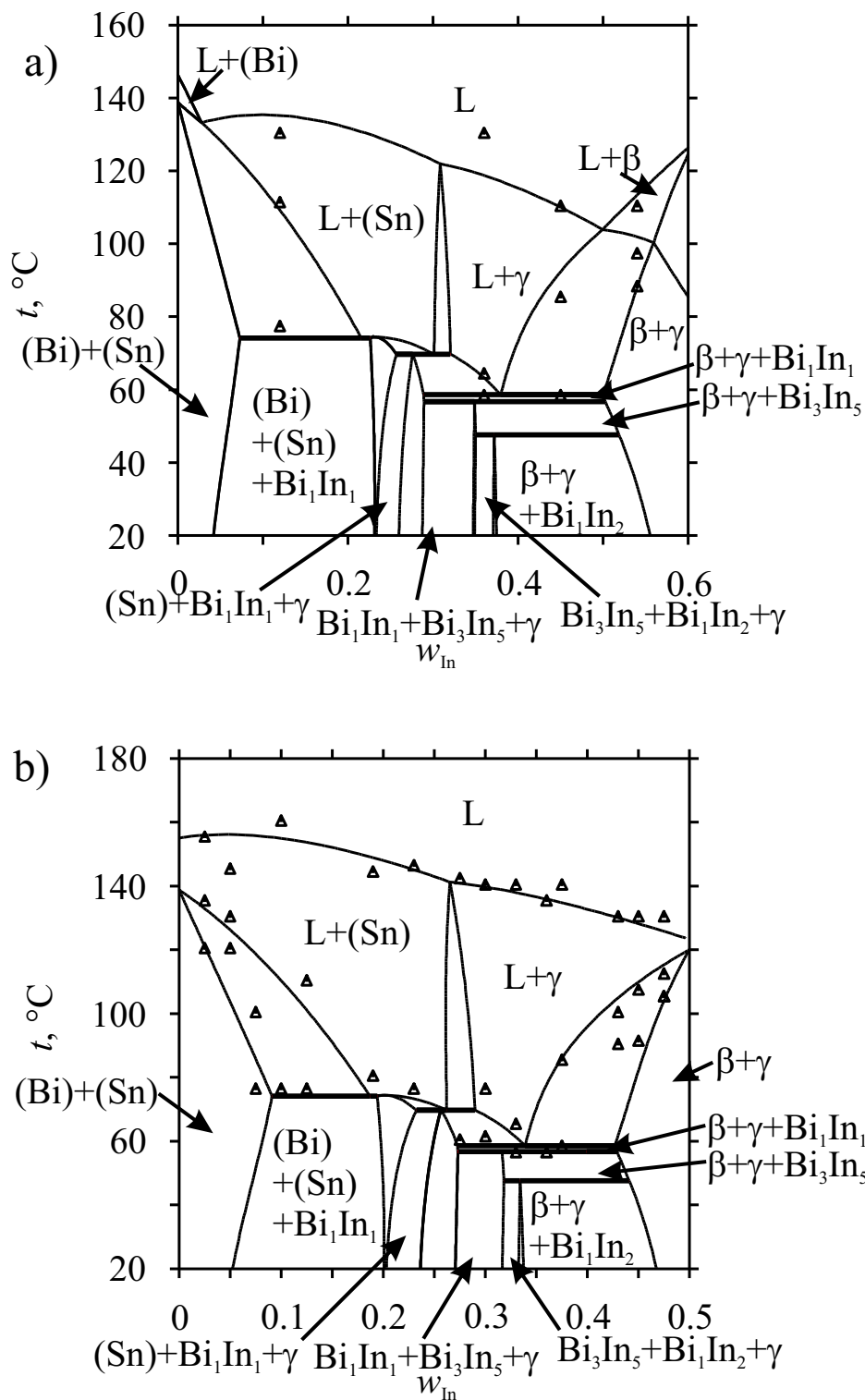
Vermits er geen thermochemische data gebruikt zijn bij de optimalisatie, kunnen berekende thermodynamische eigenschappen erg afwijken van de werkelijke.



Figuur 5.4: a) Berekende Bi_1In_1 -Sn doorsnede vergeleken met de experimentele data van Dooley [23]. b) Berekende Bi_1In_2 -Sn doorsnede vergeleken met de experimentele data van Stel'makh et al. en Kabassis et al. [21, 22].



Figuur 5.5: Berekende verticale doorsneden van het Bi-In-Sn systeem voor verschillende verhoudingen w_{Bi}/w_{In} vergeleken met experimentele data van Yoon et al. [19]: a) 95/5, b) 80/20, c) 40/60, d) 25/75, e) 10/90.



Figuur 5.6: Berekende verticale doorsneden van het Bi-In-Sn systeem vergeleken met experimentele data van Yoon et al. [19]: a) Bi-In-40gew%Sn b) Bi-In-50gew%Sn.

5.2 Het Bi-In-Zn systeem

Bespreking van de experimentele gegevens

Voor dit systeem is weinig experimentele informatie beschikbaar. Tabel 5.2 vat de gegevens samen. Gluck en Pehlke [24] voerden EMK-metingen uit op legeringen arm aan Zn, bij temperaturen tussen 450 tot 460° C. Yokokawa et al. [25] bepaalden dampspanningen van Zn bij 352° C. De juistheid van de data kan moeilijk geverifieerd worden omdat de kans dat foutieve data ontdekt worden doordat ze inconsistent zijn met andere, klein is. Maar beide auteurs voerden ook experimenten uit voor de andere ternaire systemen die hier geoptimaliseerd worden. Uit die optimalisaties blijkt dat hun resultaten betrouwbaar zijn (figuren 5.8 en 5.9). Constitutionele data zijn niet aanwezig in de literatuur.

Tabel 5.2: Samenvatting van de experimentele gegevens voor het systeem Bi-In-Zn.

Thermochemische data		
Referentie	Experimentele techniek	Gebied
[24]	EMK-meting	450° C tot 650° C 0 tot 5 at% In, 0 tot 5 at% Zn
[25]	Knudsen-cel methode	352° C 0 tot 30 at% Zn

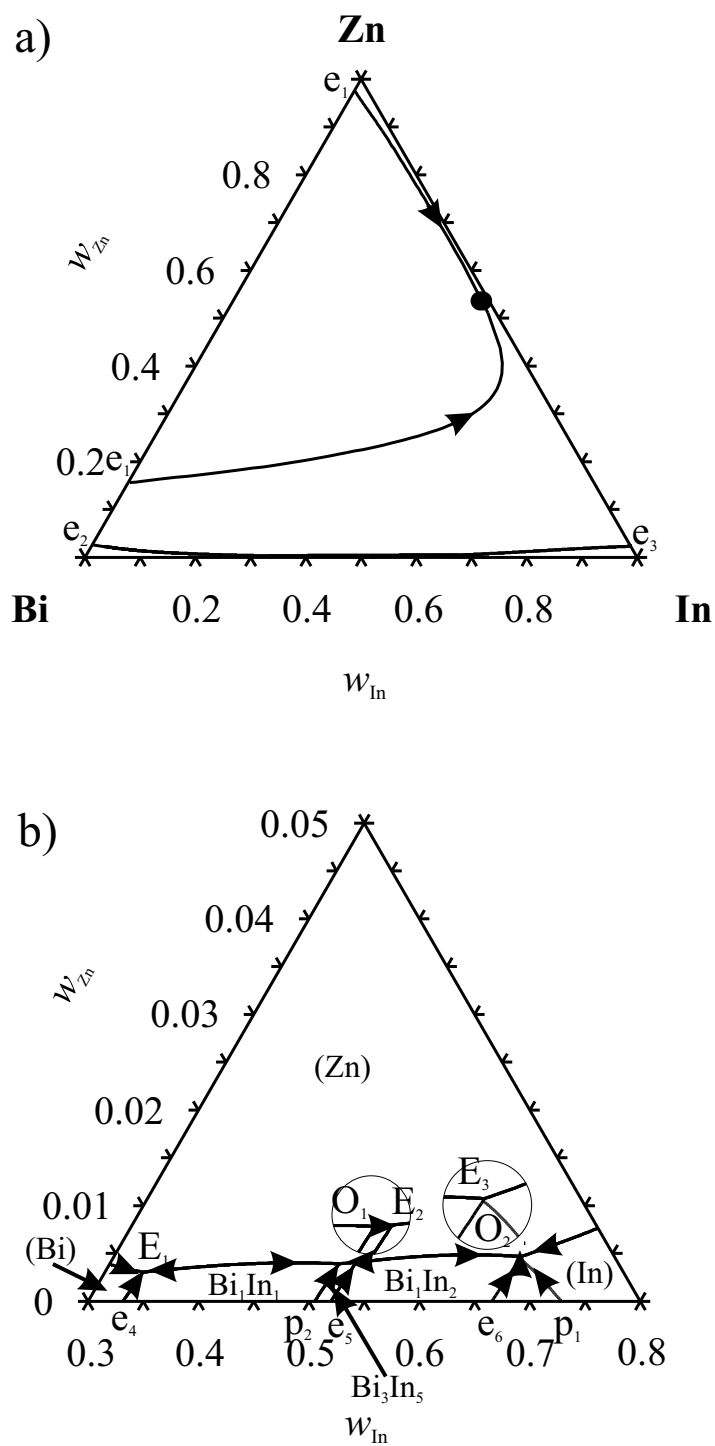
Bespreking van de optimalisatie

Aan de hand van een zeer beperkte set van experimentele data worden drie parameters geoptimaliseerd:

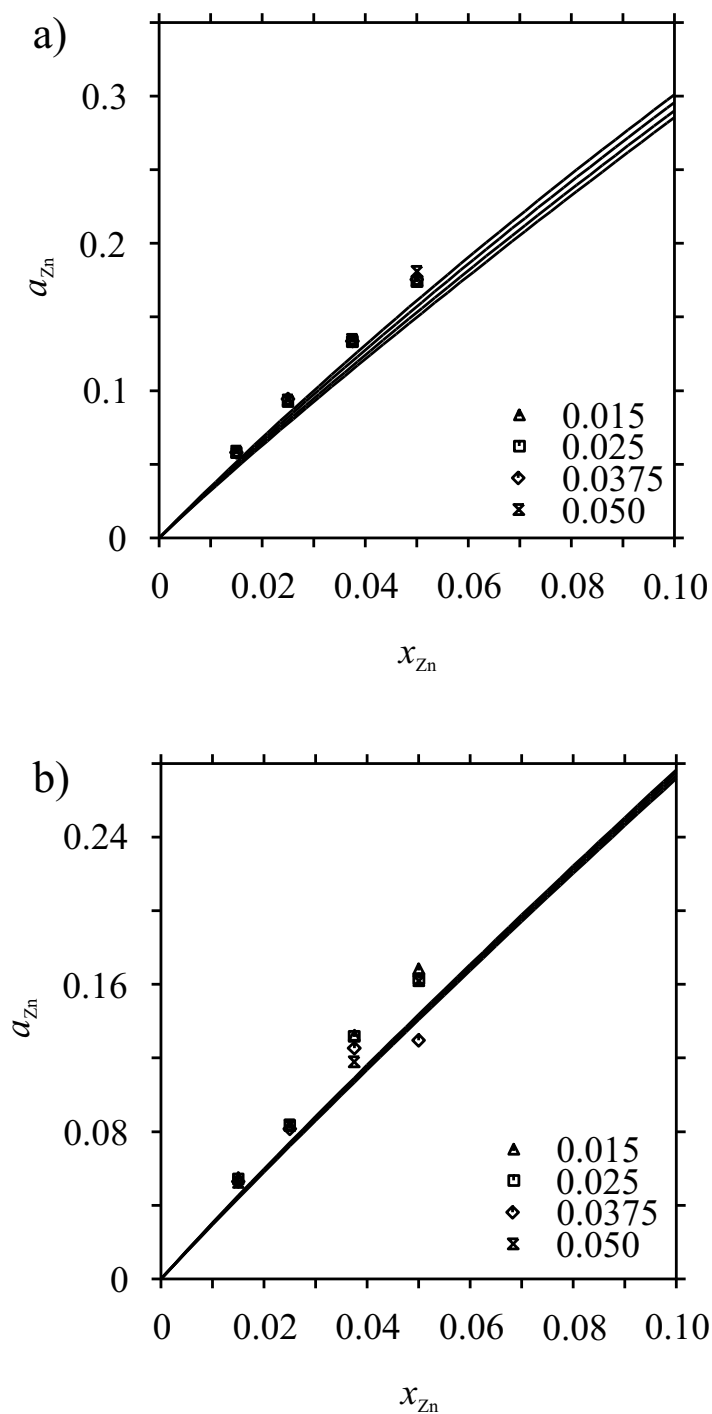
$$G_{Bi-In-Zn}^{ex} = x_{Bi}x_{Sn}x_{Zn}(13972 \cdot x_{Bi} - 18397 \cdot x_{In} - 20702 \cdot x_{Zn}). \quad (5.4)$$

Figuur 5.7 toont het berekende liquidusoppervlak. Het gebied dicht bij het Bi-In randsysteem wordt uitvergroot om de ligging en aard van de invariante reacties zichtbaar te maken. Er is geen experimentele informatie beschikbaar om na te gaan of de berekende invariante reacties ook overeenkomen met de werkelijke.

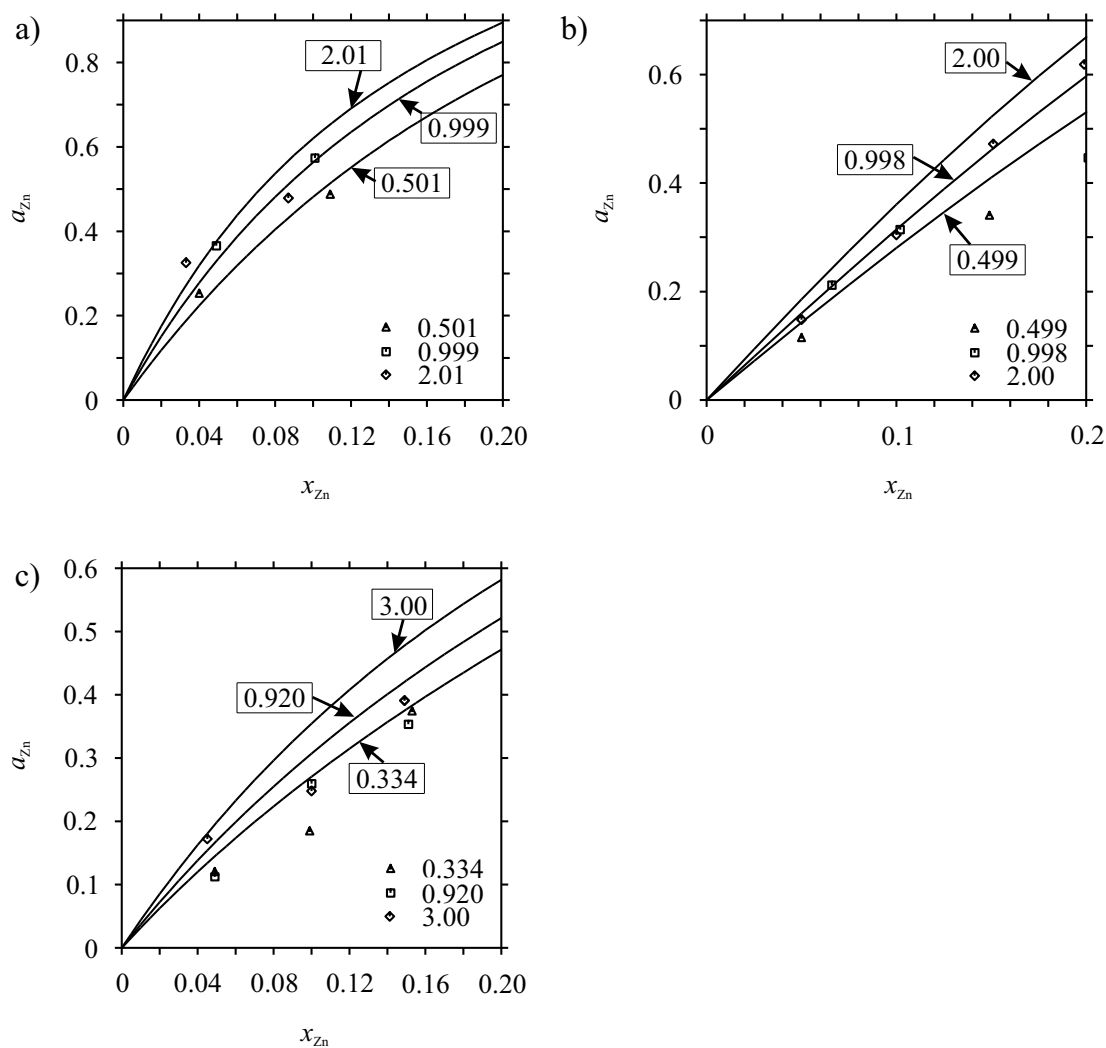
De overeenkomst met de experimentele thermochemische data is zeer goed, zoals te zien is op figuur 5.8a en 5.9a. De experimentele data zijn echter allen voor eenzelfde beperkt gebied van het systeem. Uit deze goede overeenkomst mag dus niet besloten worden dat het hele geoptimaliseerde diagram beantwoordt aan het werkelijke.



Figuur 5.7: a) Berekend vloeistofoppervlak van het Bi-In-Zn systeem. b) Een uitvergroting van het gebied in de buurt van het Bi-In randstelsel.



Figuur 5.8: Berekende activiteiten van Zn in de vloeistof bij 550° C, vergeleken met experimentele data van Gluck en Pehlke [24]: a) voor verschillende doorsneden ($x_{In} = 0,015; 0,025; 0,0375; 0,050$) van het systeem Bi-In-Zn, b) voor verschillende doorsneden ($x_{Sn} = 0,015; 0,025; 0,0375; 0,050$) van het systeem Bi-Sn-Zn.



Figuur 5.9: Berekende activiteiten van Zn in de vloeistof bij 352° C, vergeleken met experimentele data van Yokakawa [25]: a) voor verschillende doorsneden van het systeem Bi-In-Zn ($x_{Bi}/x_{In} = 0,501; 0,999; 2,01$), b) voor verschillende doorsneden van het systeem Bi-Sn-Zn ($x_{Bi}/x_{Sn} = 0,499; 0,998; 2,00$), c) voor verschillende doorsneden van het systeem In-Sn-Zn ($x_{In}/x_{Sn} = 0,334; 0,920; 3,00$).

5.3 Het Bi-Sn-Zn systeem

Bespreking van de experimentele gegevens

Voor dit systeem zijn voldoende gegevens beschikbaar, zowel constitutionele als thermochemische. In Tabel 5.3 worden ze samengevat. Muzaffar [26] 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, $L_1+L_2+(Zn)$, te bepalen, maar vertrok daarvoor van de foutieve veronderstellingen dat de hoekpunten voor L_1 en L_2 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.

EMK-metingen voor het volledige concentratiebereik werden uitgevoerd door Oleari en Fiorani [27], door Ptak en Moser [28] en door Bale et al. [29]. Gluck en Pehlke [24], Louvet et al. [30] en Mathur en Kapoor [31] voerden enkel EMK-metingen uit op legeringen arm aan Zn. Al deze EMK-metingen samen bestrijken een temperatuursgebied tussen 450 en 650° C. Dampspanningen van Zn bij 352° C voor legeringen arm aan Zn werden door Yokokawa et al. [25] bepaald met de Knudsen-cel techniek.

Bespreking van de optimalisatie

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

$$G_{Bi-Sn-Zn}^{ex} = x_{Bi}x_{Sn}x_{Zn}(-14284 + 10.721 \cdot T). \quad (5.5)$$

In figuur 5.10 worden het berekende liquidusoppervlak met experimentele data van Muzaffar [26] en een isotherme doorsnede bij 400° C afgebeeld. Het ontmengingsgebied is niet symmetrisch en komt niet overeen met de experimentele punten. Uit de isotherme doorsnede blijkt dat de zijde L_1-L_2 van de tie-driehoek niet evenwijdig loopt met het Bi-Zn systeem. De andere data van Muzaffar komen wel goed overeen met het berekende diagram: monovariante evenwichten zijn toegevoegd aan figuur 5.10a en in figuur 5.11 worden berekende verticale doorsneden vergeleken met data van Muzaffar. Ook de ligging van het eutecticum komt overeen met wat Muzafar experimenteel bepaalde (tabel 5.5).

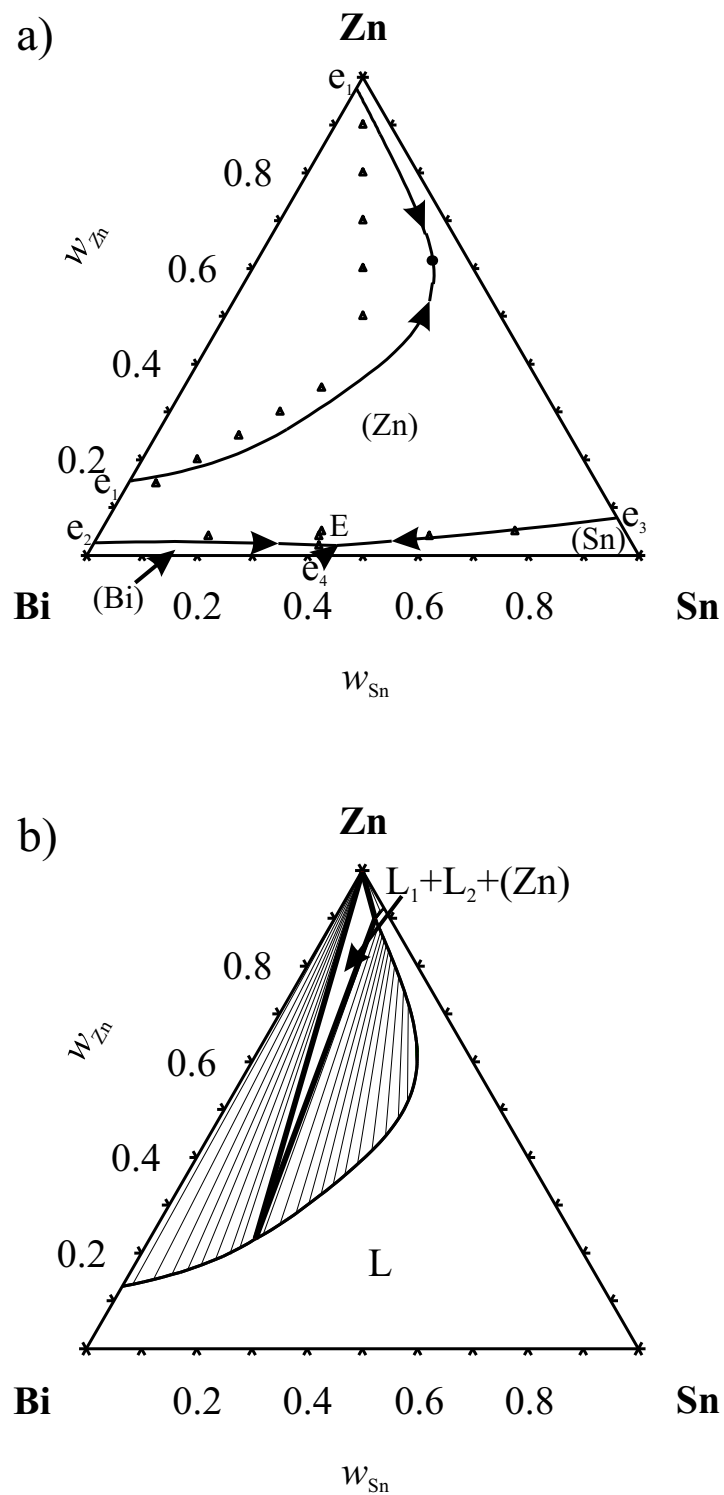
Berekende thermochemische eigenschappen komen eveneens zeer goed overeen met de experimenteel bepaalde. In figuur 5.12 worden bijvoorbeeld berekende iso-activiteitslijnen van Zn bij 441° C vergeleken met de experimentele data van

Tabel 5.3: Samenvatting van de experimentele gegevens voor het systeem Bi-Sn-Zn.

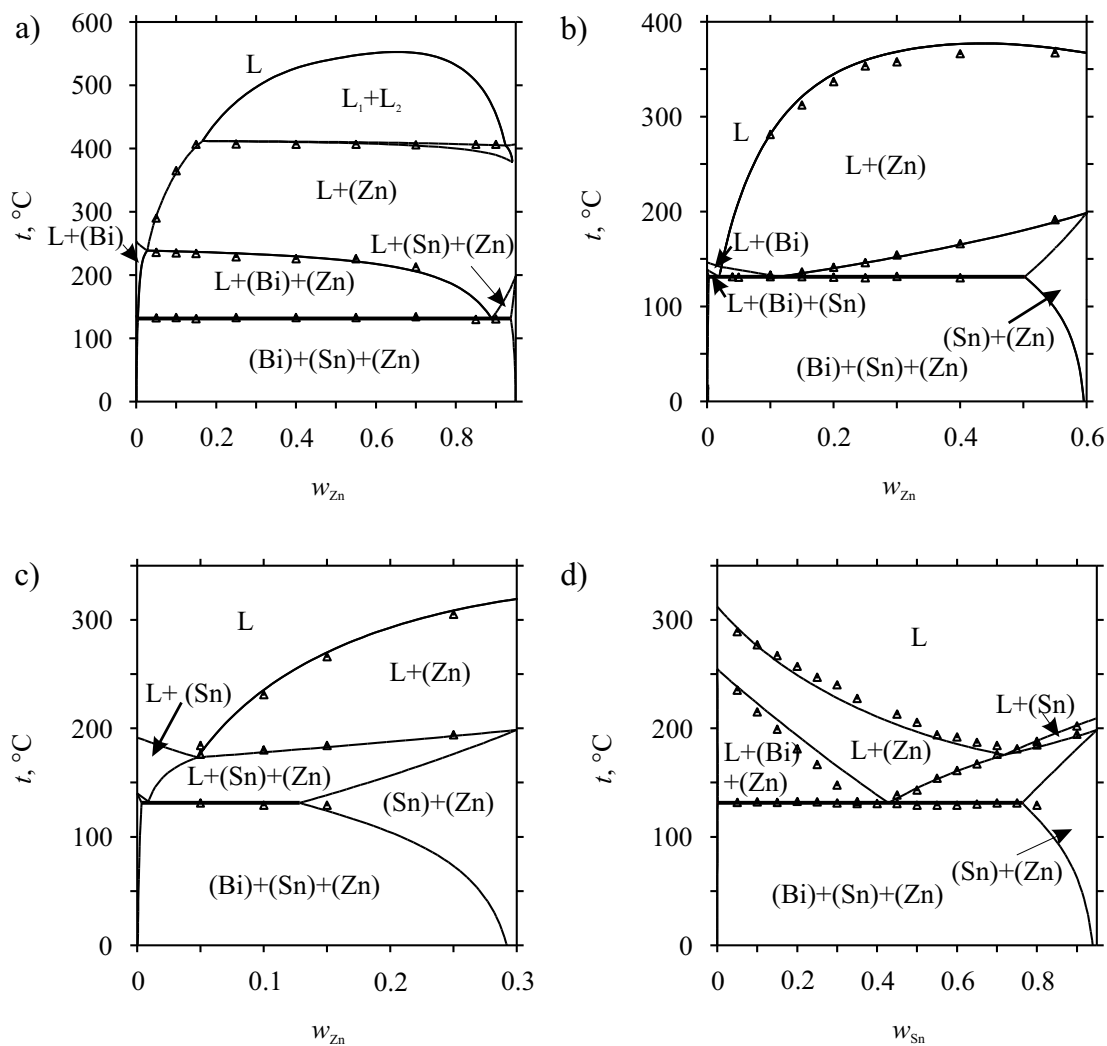
Referentie	Experimentele techniek	Gebied
Constitutionele data		
[26]	afkoel-/opwarmcurven LOM	volledig systeem
Thermochemische data		
[27]	EMK-meting	450° C tot 550° C volledig concentratiebereik
[28]	EMK-meting	441° C tot 641° C volledig concentratiebereik
[29]	EMK-meting	427° C tot 627° C volledig concentratiebereik
[24]	EMK-meting	450° C tot 650° C 0 tot 5 at% Sn, 0 tot 5 at% Zn
[30]	EMK-meting	450° C tot 650° C 0 tot 5 at% Bi, 0 tot 5 at% Zn
[31]	EMK-meting	500° C 0 tot 10 at% Zn
[25]	Knudsen-cel methode	352° C 0 tot 30 at% Zn

Ptak en Moser [28]. In figuur 5.13 wordt voor twee temperaturen en voor verschillende doorsneden het berekende verloop van de activiteit van Zn vergeleken met de data van Oleari en Fiorani [27].

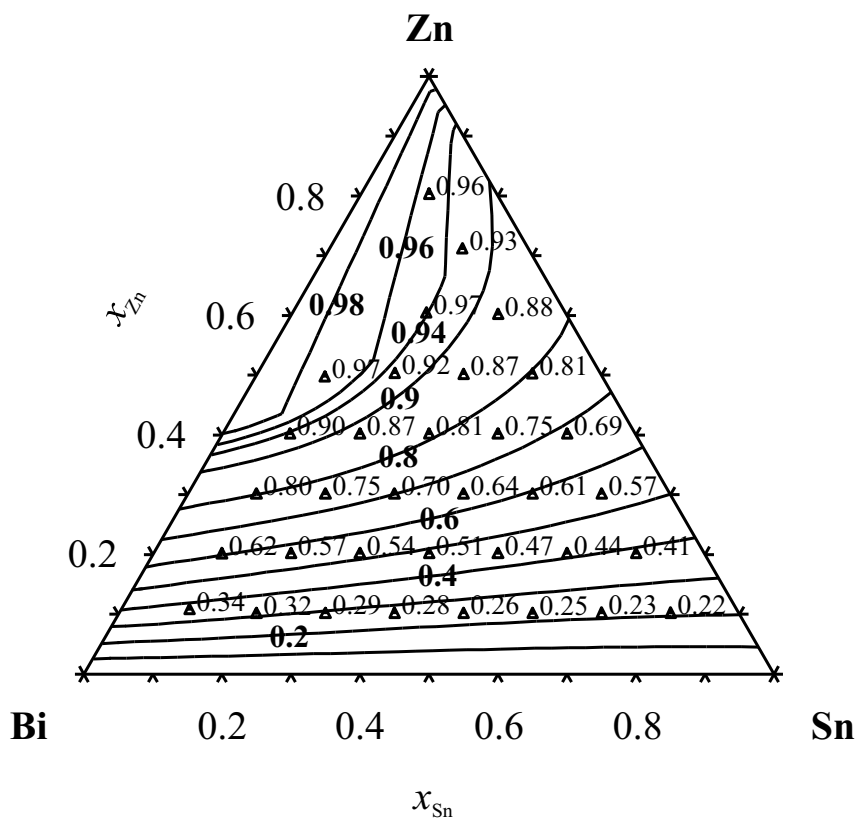
Hoewel bij de optimalisatie geen enkele informatie over het ontmengingsgebied gebruikt wordt, is de ligging van het ontmengingsgebied waarschijnlijk toch goed berekend. De optimalisatie is gebaseerd op voldoende, goed gespreide en nauwkeurige thermochemische data buiten het ontmengingsgebied, zodat de 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.



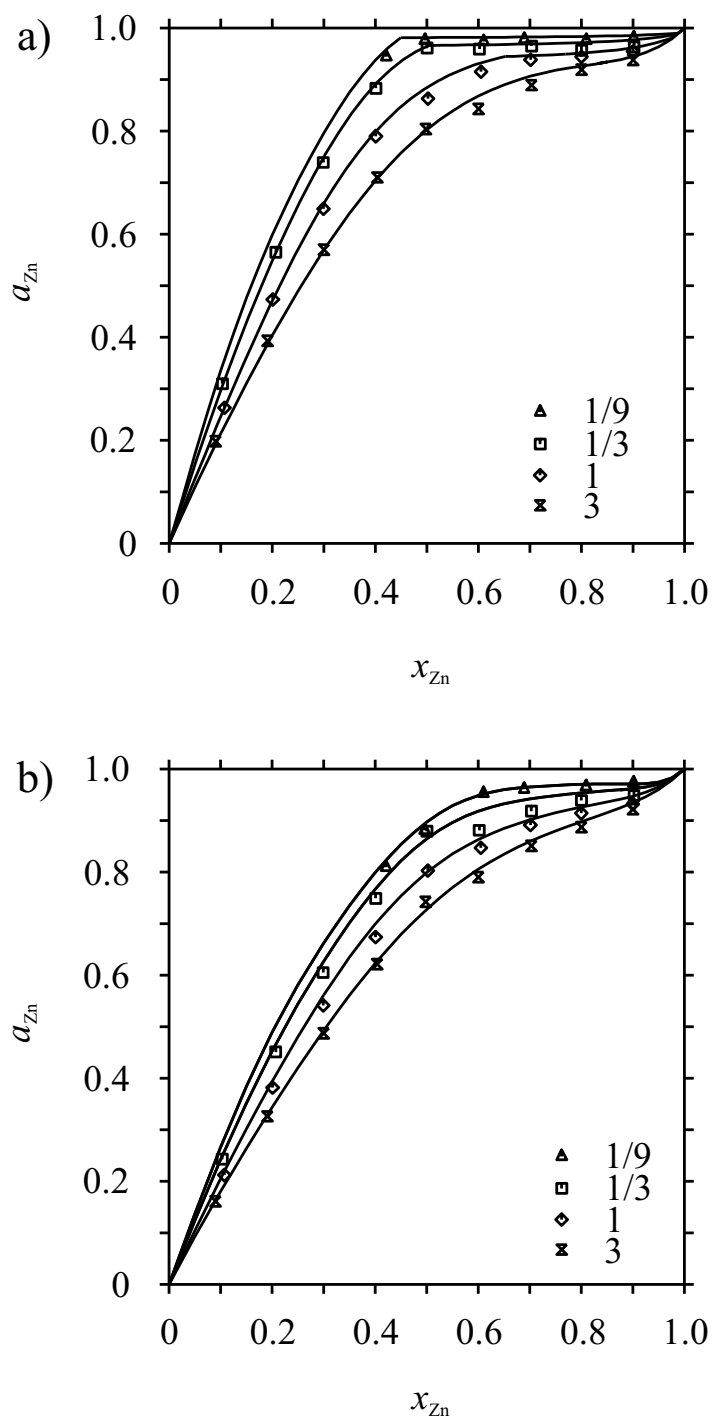
Figuur 5.10: a) Berekend liquidusoppervlak van het Bi-Sn-Zn systeem vergeleken met experimentele data van Muzaffar [26]. b) Isotherme doorsnede van het Bi-Sn-Zn systeem bij 400° C.



Figuur 5.11: Berekende verticale doorsneden van het Bi-Sn-Zn systeem vergeleken met experimentele data van Muzaffar [26]: a) $w_{\text{Sn}}=0.05$, b) $w_{\text{Sn}}=0.4$, c) $w_{\text{Sn}}=0.7$, d) $w_{\text{Zn}}=0.05$.



Figuur 5.12: Berekende iso-activiteitslijnen (activiteit van Zn) voor de vloeistof van het Bi-Sn-Zn systeem bij 441°C vergeleken met experimentele data van Ptak en Moser [28]. De berekende waarde voor de activiteit van legeringen gelegen op een iso-activiteitslijn wordt op de lijn, in vet, aangegeven. De driehoekjes komen overeen met legeringen waarvan de activiteit experimenteel bepaald werd. De experimenteel bepaalde waarde voor de activiteit wordt rechts boven het driehoekje geplaatst.



Figuur 5.13: 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 Oleari en Fiorani [27] bij a) 450° C en b) 550° C.

5.4 Het In-Sn-Zn systeem

Bespreking van de experimentele gegevens

Voor het In-Sn-Zn systeem kunnen zeer veel experimentele data gevonden worden. Ze worden samengevat in tabel 5.4. Een deel van de experimenten gebeurde nog recent in het kader van de ontwikkeling van loodvrije soldeerlegeringen.

Thermische analyses voor het hele systeem werden uitgevoerd door Sabbar et al. [32] en Xie et al. [33]. Sabbar et al. vonden een eutecticum bij 106° C. Volgens Xie et al. [33] ligt het eutecticum bij 109° C. Zheng en Zhang [34] voerden thermische analyses uit om de ligging van de monovariante lijnen op het liquidusoppervlak te bepalen.

Thermochemische data zijn beschikbaar in verschillende vormen. Moser en Szponder [35, 36] voerden EMK-metingen uit voor legeringen arm aan Zn, bij temperaturen rond 500° C. Nakamura et al. [37] voerden EMK-metingen uit voor het hele concentratiebereik, bij temperaturen tussen 420 en 550° C. Yokokawa et al. [25] bepaalden ook voor dit systeem dampspanningen van Zn bij 352° C (enkel voor legeringen met een lage Zn-concentratie). Daarnaast werden ook mengenthalpieën calorimetrisch bepaald door Fiorani et al. [38] bij temperaturen rond 450° C en door Anrès et al. [39] bij 441° C en 634° C. Beide deden dit voor het volledige concentratiebereik.

Tabel 5.4: Samenvatting van de experimentele gegevens voor het systeem In-Sn-Zn.

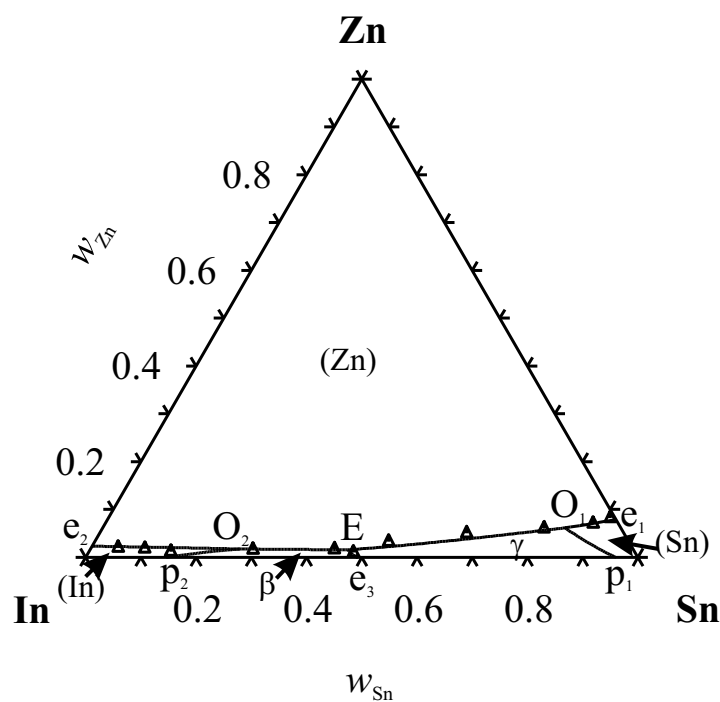
Referentie	Experimentele techniek	Gebied
Constitutionele data		
[32]	DSC	volledig systeem
[33]	DSC	volledig systeem
	XRD	
[34]	DTA	volledig systeem
Thermochemische data		
[35]	EMK-meting	441° C tot 532° C 0 tot 10 at% Sn, 0 tot 10 at% Zn
[36]	EMK-meting	441° C tot 532° C 3 at% Zn
[37]	EMK-meting	420° C tot 550° C volledig concentratiebereik
[25]	Knudsen-cel methode	352° C 0 tot 30 at% Zn
[39]	calorimetrie	494° C en 634° C volledig concentratiebereik
[38]	calorimetrie	447° C en 483° C volledig concentratiebereik

Bespreking van de optimalisatie

Drie parameters zijn nodig voor de beschrijving van de ternaire interacties in de vloeistof:

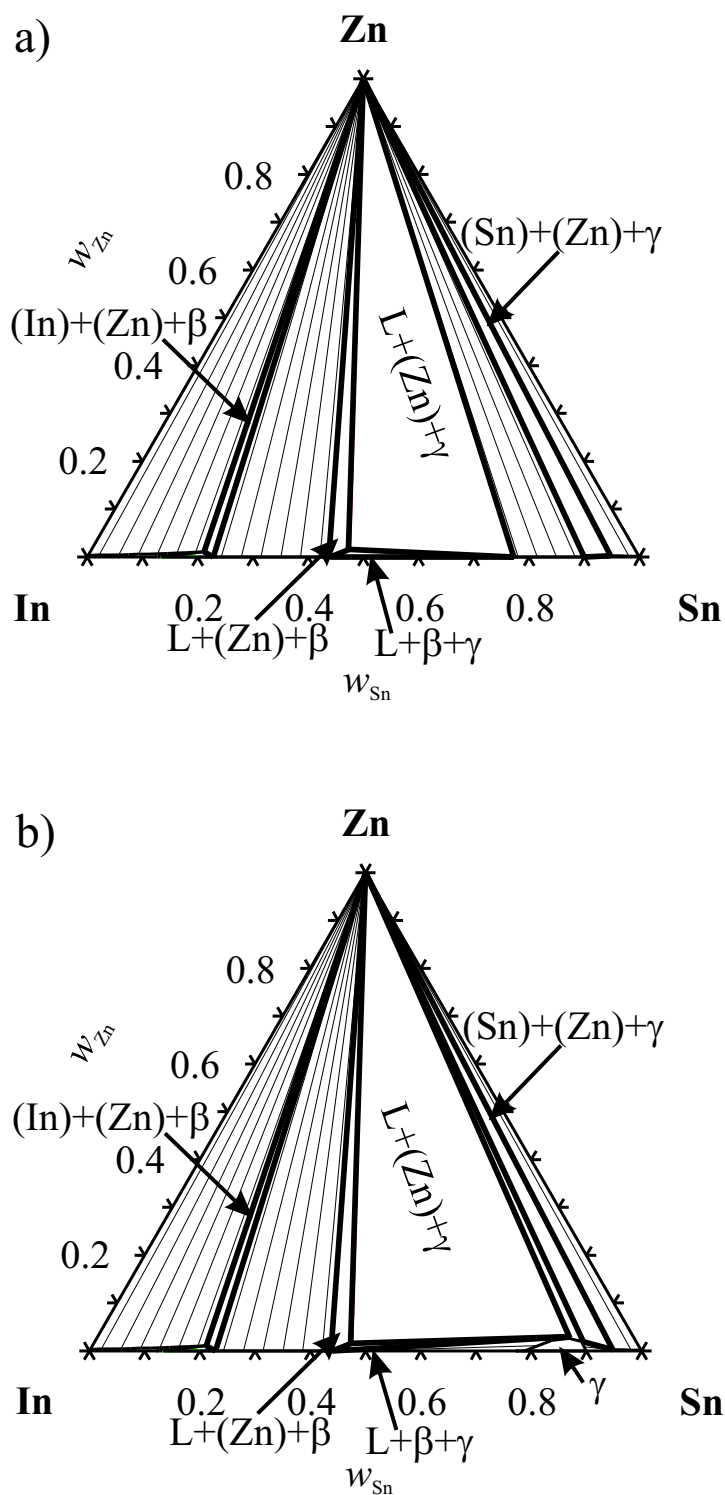
$$G_{In-Sn-Zn}^{ex} = x_{In}x_{Sn}x_{Zn}(-4720 \cdot x_{In} - 2988 \cdot x_{Sn} - 11803 \cdot x_{Zn}). \quad (5.6)$$

In figuur 5.14 wordt het berekende liquidusoppervlak afgebeeld samen met de experimentele punten van Zheng en Zhang [34] voor de monovariante evenwichten. De berekende eutectische reactie vindt plaats bij 108.5° C, wat tussen de twee experimenteel bepaalde waarden in ligt. Naast het experimenteel bepaalde eutecticum bezit het berekende diagram nog twee peritectica. De aanwezigheid van meerdere invariante reacties in het In-Sn randsysteem laat vermoeden dat er inderdaad meer dan één invariante reactie optreedt in het ternaire systeem, maar deze werden nog niet experimenteel waargenomen.

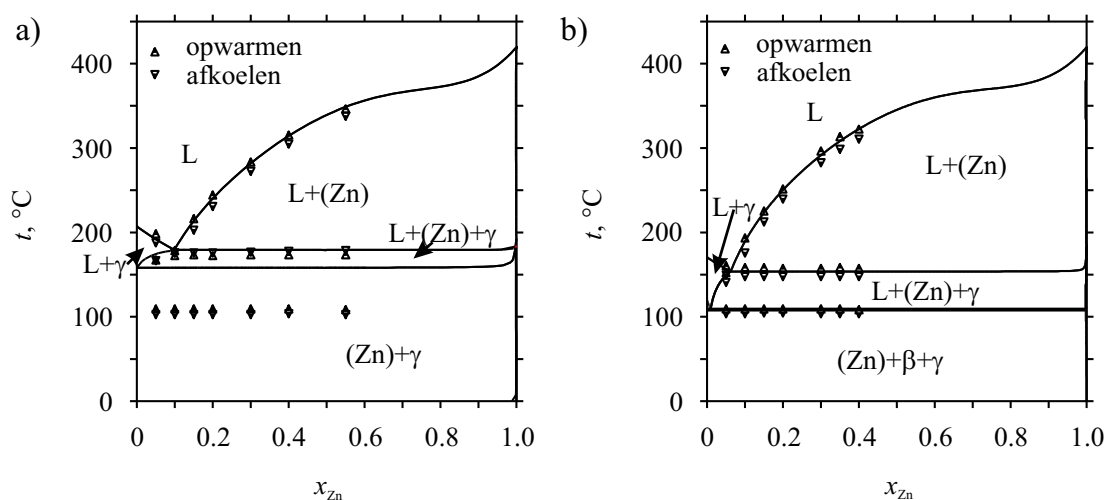


Figuur 5.14: Berekend liquidusoppervlak van het In-Sn-Zn systeem met experimentele data van Zheng en Zhang [34] voor de monovariante lijnen.

Berekende verticale doorsneden komen over het algemeen zeer goed overeen met de experimentele data van de thermische analyses uitgevoerd door Sabbar et al. [32] en Xie et al. [33]. Voor de data van Sabbar et al. wordt dit geïllustreerd in figuur 5.16. Op één punt wijkt het berekende diagram wel af van wat Sabbar et al.



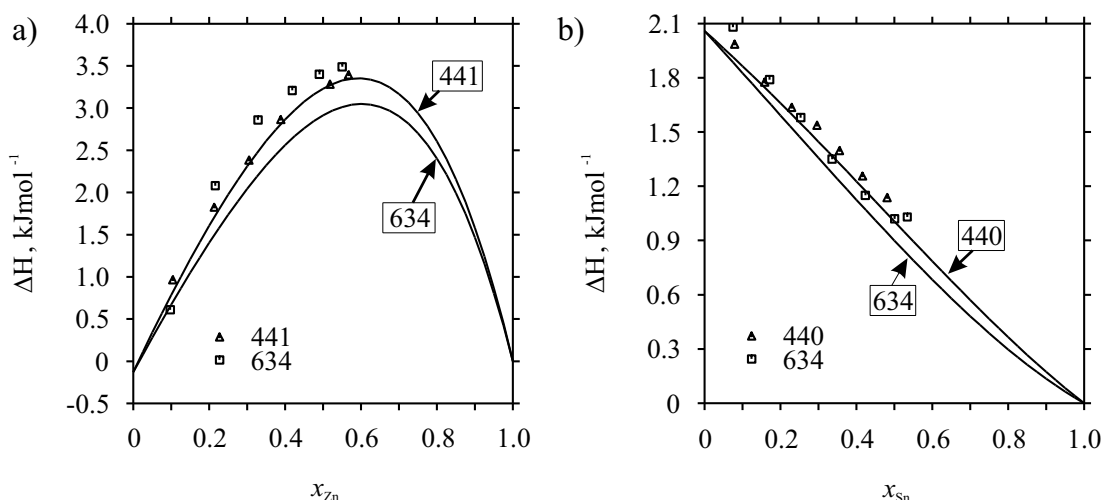
Figuur 5.15: Berekende isotherme doorsnede bij de eutectische temperatuur (108°C) a) zonder oplosbaarheid van Zn in γ -InSn, b) met oplosbaarheid van Zn in γ -InSn.



Figuur 5.16: Berekende verticale doorsneden van het In-Sn-Zn systeem vergeleken met experimentele data van Sabbar et al. [32] voor a) $x_{In}/x_{Sn}=15/85$ en b) $x_{In}/x_{Sn}=1/2$.

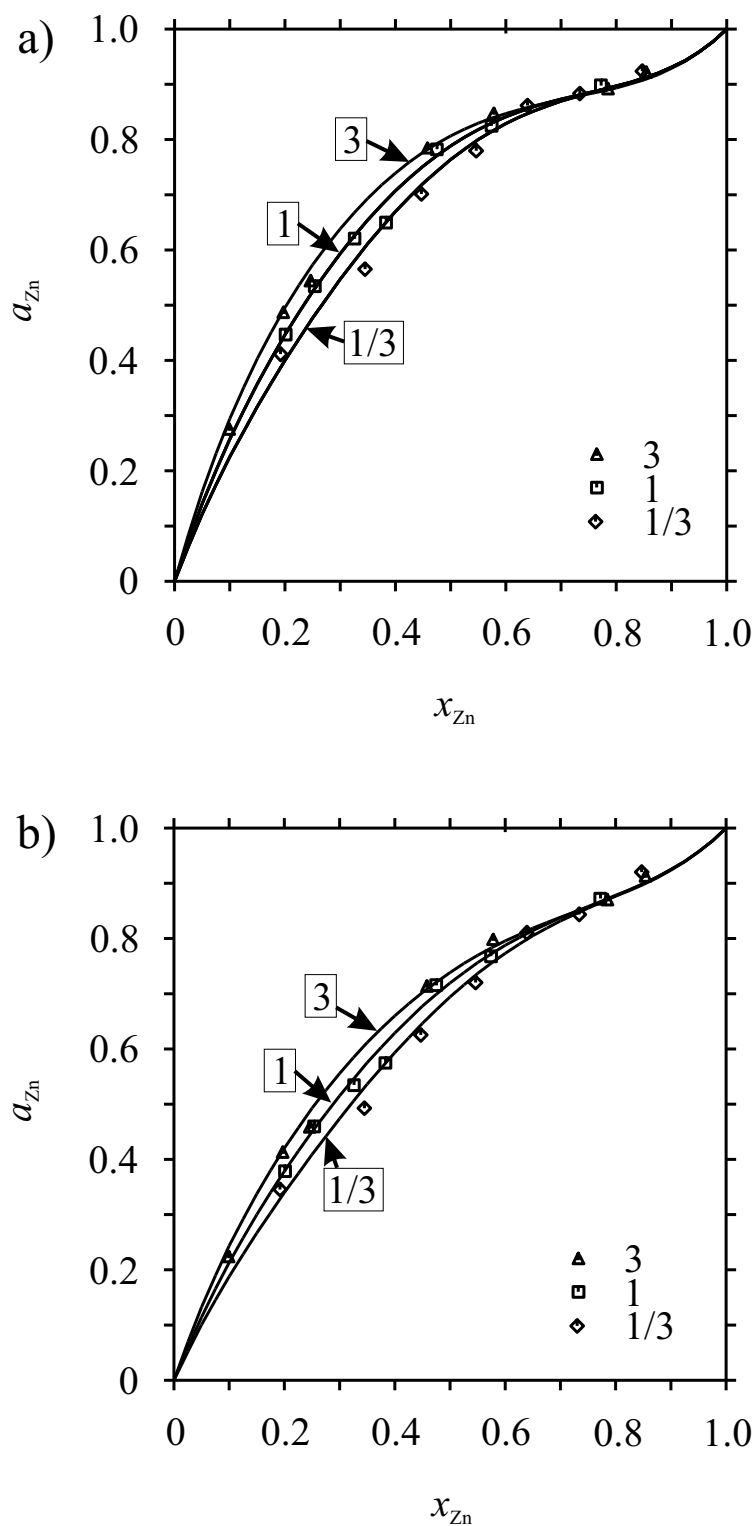
experimenteel waarnamen. Volgens hun data treedt de eutectische reactie ook op voor samenstellingen gelegen in de doorsnede $x_{In}/x_{Sn}=15/85$, zoals te zien is in figuur 5.16a. In het berekende diagram reikt de invariante driehoek echter niet tot deze doorsnede. Figuur 5.15a toont de isotherme doorsnede bij de eutectische temperatuur waar de drie driefasen gebieden net samen komen tot de invariante driehoek. De ligging van de driehoek ligt echter vast omdat de fasen γ -InSn en β -A6 gemodelleerd zijn zonder oplosbaarheid van Zn. De twee hoekpunten van het invariante vlak die de samenstelling van deze fasen vertegenwoordigen behoren dus tot het binaire In-Sn systeem en hun ligging wordt volledig bepaald door de tie-lijnen tussen β -A6 en γ -InSn in het binair systeem (waar ternaire interactieparameters geen enkele invloed meer op hebben). Als oplosbaarheid van Zn in de γ -InSn fase wordt toegelaten, behoort het punt met de samenstelling van de γ -InSn fase niet meer tot het binaire diagram en kan het met behulp van ternaire interactieparameters naar rechts verplaatst worden, zoals in figuur 5.15b gedemonstreerd wordt. Indien de experimentele data juist zijn, suggereren ze dus oplosbaarheid van Zn in γ -InSn. Er zijn echter te weinig experimentele data om deze oplosbaarheid te modelleren. Bovendien moet dan ook een uitdrukking voor de roosterstabiliteit van Zn in γ -InSn opgesteld worden.

Verder is het niet mogelijk de juiste temperatuursafhankelijkheid van de mengenthalpie te modelleren. Indien de berekende waarden voor de mengenthalpie van de vloeistof vergeleken worden met de experimentele data van Fiorani et al. [38] en Anrès et al. [39] is de afwijking nog aanvaardbaar omdat het calorimetrisch bepalen van mengenthalpieën niet zo nauwkeurig is. Een afwijking van 100 J/mol



Figuur 5.17: Berekende mengenthalpieën voor de vloeistof van het In-Sn-Zn systeem vergeleken met experimentele data van Anrès et al. [39]. a) Verloop van de mengenthalpie als functie van x_{Zn} voor de doorsnede $x_{\text{In}}/x_{\text{Sn}}=0.25/0.75$ bij 441° C en 634° C. b) Verloop van de mengenthalpie als functie van x_{Sn} voor de doorsnede $x_{\text{Zn}}/x_{\text{In}}=0.25/0.75$ bij 440° C en 634° C.

is mogelijk. Maar in bepaalde gebieden van het diagram verloopt de berekende temperatuursafhankelijkheid tegengesteld aan wat experimenteel waargenomen werd door Anrès (figuur 5.17). De experimenteel bepaalde mengenthalpieën stijgen er met toenemende temperatuur, terwijl de berekende mengenthalpieën overal dalen met toenemende temperatuur. Deze negatieve temperatuursafhankelijkheid in de berekende mengenthalpie is afkomstig van de $T \ln(T)$ -term die gebruikt wordt voor de beschrijving van de binaire bijdrage tot de exces Gibbs energie vanwege het Sn-Zn systeem. In het binaire systeem is deze negatieve temperatuursafhankelijkheid inderdaad aanwezig (sectie 4.3). De temperatuursafhankelijkheid keert dus ergens in het ternaire systeem om. Dit zou gemodelleerd kunnen worden door in de beschrijving voor de ternaire interactieparameters ook een $T \ln(T)$ -term te gebruiken. De experimenteel bepaalde mengenthalpieën bestrijken echter een te beperkt temperatuurs- en concentratiegebied om de coëfficiënt van deze term te bepalen. De data zijn ook niet erg nauwkeurig. Berekende activiteiten komen wel goed overeen met de experimenteel bepaalde. In figuur 5.18 wordt het berekende verloop van de activiteit van Zn in de vloeistof voor enkele doorsneden vergeleken met de experimentele gegevens van Nakamura et al. [37].



Figuur 5.18: Activiteiten van Zn in de vloeistof van het In-Sn-Zn systeem, berekend voor verschillende verhoudingen x_{In}/x_{Sn} (3, 1 en 1/3) vergeleken met experimentele data van Nakamura et al. [37] bij a) 427° C en b) 527° C.

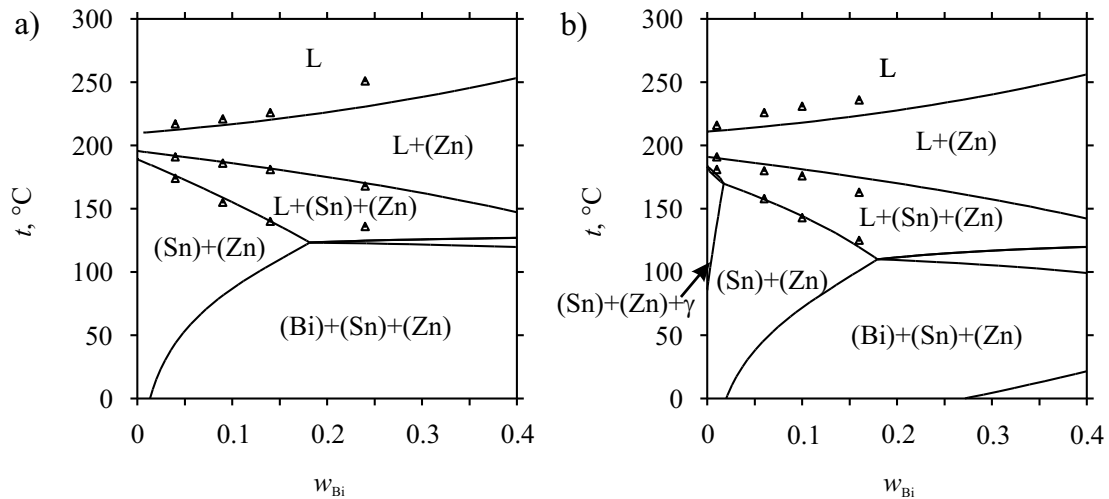
Tabel 5.5: De invariante reacties van de ternaire systemen.
 (*: berekend aan de hand van de geoptimaliseerde Gibbs uitdrukkingen)

Systeem	Reactie	Type	t ($^{\circ}$ C)	Samenstelling van de vloeistof (gew%)				
				Bi	In	Sn	Zn	
Bi-In-Sn	$L \rightleftharpoons (Bi) + (Sn) + Bi_1In_1$	E	77.5	57.2	24.8	18.6		[17]
	$L + (Bi) \rightleftharpoons (Sn) + Bi_1In_1$	O ₁	74.14	54.3	27.9	17.7		*
	$L + (Sn) \rightleftharpoons Bi_1In_1 + \gamma$	O ₂	69.69	43.6	39.0	17.5		*
	$L + Bi_1In_1 \rightleftharpoons Bi_3In_5 + \gamma$	O	64					[21]
	$L + Bi_1In_2 \rightleftharpoons Bi_3In_5 + \beta$	O ₃	60.31	36.5	50.1	13.3		*
	$L \rightleftharpoons Bi_1In_2 + \beta + \gamma$	E	59	31.6	48.8	19.6		[20]
	$L + Bi_3In_5 \rightleftharpoons Bi_1In_1 + \beta$	O ₄	58.66	36.6	48.2	15.2		*
	$L \rightleftharpoons Bi_1In_1 + \beta + \gamma$	E ₁	58.60	36.5	47.9	15.6		*
	$L \rightleftharpoons Bi_3In_5 + Bi_1In_2 + \gamma$	E	56.5					[21]
Bi-In-Zn	$L \rightleftharpoons (Bi) + (Zn) + Bi_1In_1$	E ₁	107.86	66.3	33.4		0.3	*
	$L + Bi_1In_1 \rightleftharpoons (Zn) + Bi_3In_5$	O ₁	86.81	48.8	50.8		0.4	*
	$L \rightleftharpoons (Zn) + Bi_3In_5 + Bi_1In_2$	E ₂	85.78	47.4	52.2		0.4	*
	$L + \beta \rightleftharpoons (In) + Bi_1In_2$	O ₂	67.86	32.7	66.9		0.4	*
	$L \rightleftharpoons (In) + (Zn) + Bi_1In_2$	E ₃	67.77	32.7	66.9		0.5	*
Bi-Sn-Zn	$L \rightleftharpoons (Bi) + (Sn) + (Zn)$	E	131.24	53.7		44.2	2.1	*
	$L \rightleftharpoons (Bi) + (Sn) + (Zn)$	E	129.87	56		40	4	[26]
In-Sn-Zn	$L + (Sn) \rightleftharpoons (Zn) + \gamma$	O ₁	183.26		10.1	83.7	6.1	*
	$L + (In) \rightleftharpoons (Zn) + \beta$	O ₂	120.50		71.1	27.1	1.7	*
	$L \rightleftharpoons (Zn) + \beta + \gamma$	E	109					[33]
	$L \rightleftharpoons (Zn) + \beta + \gamma$	E	108.53		51.7	46.7	1.6	*
	$L \rightleftharpoons (Zn) + \beta + \gamma$	E	106.4					[32]

5.5 Het Bi-In-Sn-Zn systeem

Yoon et al. [40] voerden thermische analyses uit (DSC) voor een aantal Sn-rijke legeringen van het Bi-In-Sn-Zn systeem. In figuur 5.19 worden twee berekende doorsneden vergeleken met zijn experimentele resultaten. De overeenkomst is vrij goed.

Thermo-Calc kan het liquidusoppervlak van een quaternair systeem niet berekenen. Dit is immers een 3D-diagram. Het computerprogramma *Pandat* (*CompuTherm LLC, Y.Austin Chang, University of Wisconsin-Madison*), eveneens ontwikkeld voor thermodynamische berekeningen van multicomponent systemen, kan dit wel en geeft ook de ligging van de invariante reacties. In tabel 5.6 worden ze opgesomd. De legering 35.4Bi-48.2In-15.9Sn-0.4Zn(gew%) heeft het laagste smeltpunt van alle Bi-In-Sn-Zn legeringen. Ze smelt eutectisch bij 56.6° C.



Figuur 5.19: Berekende doorsneden van het Bi-In-Sn-Zn systeem vergeleken met experimentele data van Yoon et al. : a) Bi-2gew%In-Sn-9gew%Zn, b) Bi-5gew%In-Sn-9gew%Zn.

Tabel 5.6: De berekende invariante reacties van het quaternair Bi-In-Sn-Zn systeem.

Reactie	Type	t ($^{\circ}$ C)	Samenstelling van de vloeistof (gew%)			
			Bi	In	Sn	Zn
$L \rightleftharpoons (Bi) + (Sn) + (Zn) + Bi_1In_1$	E ₁	73.06	53.5	28.0	18.1	0.4
$L + (In) \rightleftharpoons (Zn) + Bi_1In_2 + \beta$	O ₁	67.62	33.1	64.3	2.1	0.4
$L + (Sn) \rightleftharpoons (Zn) + Bi_1In_1 + \gamma$	O ₂	66.31	41.0	40.9	17.6	0.5
$L + Bi_1In_2 \rightleftharpoons (Zn) + Bi_3In_5 + \beta$	O ₃	58.17	35.4	50.1	14.0	0.4
$L + Bi_1In_1 \rightleftharpoons Bi_3In_5 + \beta + \gamma$	O ₄	56.70	35.5	48.2	15.9	0.4
$L + Bi_1In_1 \rightleftharpoons (Zn) + Bi_3In_5 + \gamma$	O ₅	56.61	35.4	48.2	15.9	0.4
$L \rightleftharpoons (Zn) + Bi_3In_5 + \beta + \gamma$	E ₂	56.60	35.4	48.2	15.9	0.4

5.6 Besluit

Al komen de optimalisaties van de vier ternaire systemen over het algemeen goed overeen met wat experimenteel waargenomen wordt, toch kunnen verdere experimenten de optimalisatie nog verbeteren. Voor het Bi-In-Sn systeem kunnen geen thermochemische data gevonden worden in de literatuur en de informatie over de invariante reacties is onvolledig en tegenstrijdig. Er kan geen informatie gevonden worden over de invariante reacties in het Bi-In-Zn systeem en de weinige experimentele data die beschikbaar zijn, beperken zich tot legeringen met een lage Zn-concentratie. Voor de optimalisatie van het Bi-Sn-Zn systeem zijn de nodige experimentele data beschikbaar. Experimenten maken duidelijk dat er oplosbaarheid van Zn is in de γ -InSn fase. Om dit te kunnen modelleren moet er een roosterstabiliteit voor Zn in de γ -InSn structuur opgesteld worden en zijn er meer experimentele gegevens nodig. De temperatuursafhankelijkheid van de mengenthalpie in de vloeistof van het geoptimaliseerde In-Sn-Zn systeem komt niet overeen met wat experimenteel waargenomen wordt, maar meer experimentele informatie is nodig om het juiste verloop te modelleren. Experimentele waarden voor de mengenthalpie in de andere systemen zijn niet aanwezig in de literatuur.

De invariante reacties van het quaternaire systeem werden berekend. De laagst gelegen eutectische reactie vindt plaats bij 56.6 $^{\circ}$ C.

Hoofdstuk 6

Ontwikkeling van soldeerlegeringen

Veel eigenschappen die een rol spelen bij de keuze van een soldeerlegering kunnen in verband gebracht worden met fase-diagrammen of thermodynamische eigenschappen. In de eerste sectie van dit hoofdstuk worden een aantal van deze relaties beschreven. Vervolgens worden ze gebruikt bij de evaluatie van een aantal Bi-In-Sn-Zn legeringen. Zo wordt er een loodvrije soldeerlegering gezocht die, zoals de 37Pb-63Sn (gew%) soldeerlegering, universeel gebruikt kan worden in de micro-elektronica. Er wordt ook nagegaan of Bi-In-Sn-Zn legeringen met een zeer laag smeltpunt eventueel gebruikt kunnen worden als soldeerlegering.

6.1 Thermodynamische berekeningen voor soldeerlegeringen

6.1.1 Stollingsgedrag

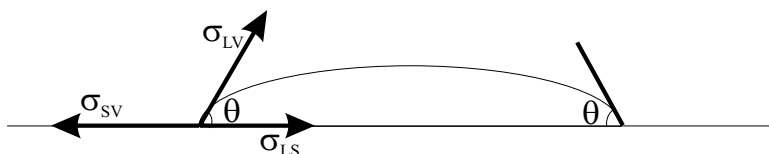
Over het algemeen moet een soldeerlegering een zo laag mogelijk smeltpunt hebben, maar de mechanische eigenschappen moeten behouden blijven tot bij temperaturen boven de maximale gebruikstemperatuur. Bovendien moet de stolling plaatsvinden over een beperkt temperatuursgebied. Deze eigenschappen vertalen 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 afgelezen worden van een verticale doorsnede. 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 gesimuleerd worden. Zo kan berekend worden hoe de fractie vaste of vloeibare fase evolueert tijdens het stollen, hoe de samenstelling van de vloeistof of van de vaste fasen verandert, welke fasen gevormd worden en hoe het vrijkomen van de stollingswarmte verloopt in de tijd. Twee veel gebruikte modellen zijn het Lever- en het Scheilmodel. In het model van Lever wordt verondersteld dat

de diffusie in de vloeistof en in de vaste fase oneindig snel is. Elke fase behoudt tijdens de stolling zijn evenwichtssamenstelling, d.i. de samenstelling die overeenkomt met de uiteinden van de tie-driehoeken of tie-lijnen op het fasediagram. Het temperatuursinterval waarover de stolling plaatsvindt, komt overeen met de afstand tussen de liquidus- en de solidustemperatuur en is het kleinst mogelijke. In het model van Scheil wordt verondersteld dat de diffusie in de vloeistof oneindig snel is en dat er geen diffusie is in de vaste stof. Tijdens de stolling wijkt de samenstelling van de vloeistof steeds verder af van de evenwichtssamenstelling volgens het fasediagram. Het stollingstraject dat zo bekomen wordt, is het langst mogelijke, maar komt in vele gevallen goed overeen met het werkelijke. Thermo-Calc bevat een speciale module voor het uitvoeren van Scheilsimulaties. Een simulatie op basis van het Levermodel kan door de gebruiker zelf opgesteld worden.

6.1.2 Bevochtiging

De bevochtiging wordt beschreven met behulp van de contacthoek Θ . Op figuur 6.1 wordt aangegeven hoe deze hoek gedefinieerd is. Een kleine hoek Θ komt



Figuur 6.1: Definitie van de contacthoek Θ en de oppervlaktetensies σ_{SV} , σ_{SL} en σ_{LV} .

dus overeen met een goede bevochtiging. De formule van Young legt een verband tussen de contacthoek en de oppervlakte-energieën van de verschillende oppervlakken:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}. \quad (6.1)$$

σ_{SV} , σ_{SL} en σ_{LV} zijn de oppervlakte-energieën van het substraat-gas, het substraat-soldeersel en het soldeersel-gas oppervlak. De waarden van de oppervlakte-energieën worden sterk beïnvloed door allerlei externe parameters, waardoor het onmogelijk is de contacthoek Θ te berekenen. Wel kan de oppervlakte-energie van een legering, bij afwezigheid van externe invloeden zoals adsorptie van atomen aan het oppervlak, onderlinge oplosbaarheid van soldeerlegering en substraat en gebruik van fluxen, theoretisch berekend worden uit de oppervlakte-energieën voor de zuivere componenten. Ook kan de oppervlakte-energie van het grensvlak tussen soldeersel en substraat in verband gebracht worden met de drijvende kracht voor de vorming van intermetallische verbindingen tussen soldeersel en

substraat. Op die manier kan het bevochtigingsgedrag van verschillende legeringen toch enigszins met elkaar vergeleken worden.

Oppervlakte-energie van het soldeersel

Met de formule van Butler [41] kan de oppervlakte-energie van een legering berekend worden uitgaande van de oppervlakte-energieën van de zuivere componenten. Voor een binair systeem ziet de formule er als volgt uit:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_A + \frac{RT}{S_A} \ln\left(\frac{x'_A}{x_A} + \frac{1}{S_A} [\overline{G}_A^{ex}(T, x'_A) - \overline{G}_A^{ex}(T, x_A)]\right) \\ &= \sigma_B + \frac{RT}{S_B} \ln\left(\frac{x'_B}{x_B} + \frac{1}{S_B} [\overline{G}_B^{ex}(T, x'_A) - \overline{G}_B^{ex}(T, x_A)]\right).\end{aligned}\quad (6.2)$$

Ze beschrijft het evenwicht tussen een monolaagje aan het oppervlak, dat beschouwd wordt als een aparte fase, en de bulk. σ_i is de oppervlakte-energie van de zuivere vloeistof i en S_i de molaire oppervlakte voor een monolaagje zuivere vloeistof i . In het model wordt verondersteld dat de partiële molaire oppervlakten van de componenten in een legering gelijk zijn aan de molaire oppervlakten van de zuivere componenten. Verder staan x_i en x'_i voor de molaire fractie van component i respectievelijk in de bulk en in het oppervlaktelaagje en \overline{G}_i^{ex} en \overline{G}'_i^{ex} voor de partiële exces Gibbs energie van i in de bulk en in het oppervlaktelaagje. x'_i kan berekend worden uit vergelijking 6.2, door beide formules met elkaar te combineren.

Tanaka en Iida [42] stelden volgende formule op voor S_i :

$$S_i = 1.091(N_A)^{1/3}V_i^{2/3}, \quad (6.3)$$

met N_A het getal van Avogadro en V_i het molair volume van component i . Ze brachten ook de exces Gibbs energie van het oppervlaktelaagje in verband met de exces Gibbs energie van de bulk. Volgens de theorie van de reguliere oplossingen kan de algemene uitdrukking voor de exces Gibbs energie (sectie 2.2.1)

$$G^{ex} = x_A x_B L_{A,B} \quad (6.4)$$

geschreven worden als

$$G^{ex} = Z^{bulk} x_A x_B W_{AB}, \quad (6.5)$$

met Z^{bulk} het aantal buren van een atoom in de bulk en W_{AB} de interactie-energie tussen de atomen A en B. Nu wordt verondersteld dat de interactie-energie tussen de atomen in het oppervlaktelaagje dezelfde is als die tussen de atomen in de bulk. Alleen het aantal buren verschilt. Zo wordt de volgende relatie bekomen:

$$G_i^{ex}(T, x') = \frac{Z^{opplv}}{Z^{bulk}} G_i^{ex}(T, x'), \quad (6.6)$$

met Z^{oppvl} het aantal buren van een atoom in het oppervlaktelaagje. De verhouding Z^{oppvl}/Z^{bulk} hangt af van de kristalstructuur en van de grootte van de interactie energie. Vaak ligt ze rond 3/4.

Voor een ternaire legering A-B-C wordt de formule van Butler

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_A + \frac{RT}{S_A} \ln\left(\frac{x'_A}{x_A} + \frac{1}{S_A} [\overline{G}_A^{ex}(T, x'_A, x'_B) - \overline{G}_A^{ex}(T, x_A, x_B)]\right) \\ &= \sigma_B + \frac{RT}{S_B} \ln\left(\frac{x'_B}{x_B} + \frac{1}{S_B} [\overline{G}_B^{ex}(T, x'_A, x'_B) - \overline{G}_B^{ex}(T, x_A, x_B)]\right) \\ &= \sigma_C + \frac{RT}{S_C} \ln\left(\frac{x'_C}{x_C} + \frac{1}{S_C} [\overline{G}_C^{ex}(T, x'_A, x'_B) - \overline{G}_C^{ex}(T, x_A, x_B)]\right).\end{aligned}\quad (6.7)$$

Op dezelfde manier kan ze uitgebreid worden voor hogere orde legeringen.

Drijvende kracht voor de vorming van intermetallische verbindingen

Er kunnen meerdere intermetallische verbindingen gevormd worden tussen substraat en soldeersel, maar enkel de vormingssnelheid van de eerst gevormde beïnvloedt de bevochtiging. Lee H.M. en Lee B.J. [43] werkten een methode uit om te bepalen welke verbinding eerst gevormd wordt. Met Thermo-Calc is het namelijk mogelijk om uitgaande van het metastabiel evenwicht, waar soldeersel en substraat als twee aparte fasen bestaan, de drijvende kracht voor de vorming van de meer stabiele verbindingen te berekenen. De grootte van de drijvende kracht is een maat voor de snelheid waarmee de verbinding gevormd wordt. De verbinding met de hoogste drijvende kracht zal dus in principe als eerste gevormd worden.

Buiten de drijvende kracht spelen natuurlijk ook kinetische aspecten een grote rol bij de vorming van intermetallische verbindingen. Experimenten blijven dus noodzakelijk. Daarenboven moet het element van het substraat aan de thermodynamische gegevensbank toegevoegd worden samen met al de beschrijvingen voor de binaire en ternaire interacties van dit element met de elementen van de soldeerlegering.

6.1.3 Viscositeit

Seetharaman en Sichen [44] stelden een model op om, aan de hand van de mengenergie, de viscositeit van een substitutionele oplossing te berekenen, uitgaande van de viscositeiten van de zuivere componenten. Hiervoor vertrekken ze van de beschrijving van Glasstone et al.[45] voor de viscositeit:

$$\eta = A \exp\left(\frac{G^*}{RT}\right), \quad (6.8)$$

met

$$A = \frac{hN_A\rho}{M}. \quad (6.9)$$

G^* is een activeringsenergie, h de constante van Planck, N_A het getal van Avogadro, ρ de dichtheid en M het moleculair gewicht van de vloeistof. Voor multi-component systemen kunnen M en ρ uitgedrukt worden als

$$M = \sum x_i M_i \quad \text{en} \quad \rho = \sum x_i \rho_i, \quad (6.10)$$

met M_i en ρ_i het moleculair gewicht en de dichtheid van elke component i .

G^* kan uitgedrukt worden als

$$G^* = \sum x_i G_i^* + G_{meng}^*. \quad (6.11)$$

G_i^* is de activeringsenergie voor de zuivere vloeistof van component i . De eerste term vertegenwoordigt dus de bijdrage tot de activeringsenergie vanwege de zuivere componenten. De tweede term G_{meng}^* beschrijft de invloed op de activeringsenergie vanwege interacties tussen de componenten. Seetharaman en Sichen onderzochten voor binaire oplossingen het verband tussen deze term, G_{meng}^* , en de mengenergie, G_{meng} . Ze vonden volgende relatie:

$$\left[\frac{d^2(G_{meng}^*)}{dx^2} \right]_{P,T} = \left[\frac{d^2(G_{meng})}{dx^2} \right]_{P,T} - 6RT. \quad (6.12)$$

Uitwerking van formule 6.11 en 6.12 geeft dan:

$$G^* = \sum x_i G_i^* + G_{meng} + 3RT x_A x_B \quad (6.13)$$

voor de activeringsenergie van een binaire oplossing. Op basis van deze uitdrukking stellen ze ook een uitdrukking op voor multicomponent oplossingen:

$$\Delta G^* = \sum x_i \Delta G_i^* + G_{meng} + 3RT \sum \sum x_i x_j. \quad (6.14)$$

6.1.4 Mechanische eigenschappen

Aan de hand van fase-diagrammen kunnen een aantal uitspraken gedaan worden over mechanische eigenschappen zoals sterkte, kruipweerstand en vermoeiingsweerstand, 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 afgelezen worden. Hoeveel van deze fase aanwezig is, kan, door toepassing van de hefboomregel, berekend worden uit de ligging van de legering op de tie-lijn of in de tie-driehoek.
- Voor hoge temperatuurstoepassingen moet een legering gekozen worden met een samenstelling die buiten het invariante vlak ligt. Indien niet, zal een (kleine) fractie reeds smelten bij de eutectische temperatuur waardoor mechanische eigenschappen als sterkte en kruipweerstand sterk afnemen bij hogere temperaturen.

- 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. Aanvankelijk is het element in de vorm van fijn verdeelde precipitaatjes aanwezig. Bij gebruik op hogere temperaturen, waar de oplosbaarheid sterk toeneemt, lossen de precipitaten op met mogelijk korrelgroei in de matrixfase tot gevolg. Bij afkoeling zullen de nog aanwezige precipitaten dienst doen als kiemen bij het terug uitprecipiteren van het element. Uiteindelijke resulteert dit in een grove microstructuur met enkele grote precipitaten.
- Bij afkoeling vanuit de vloeistof passeert een legering bijna altijd eerst een tweefasen gebied waar één vaste fase precipiteert, vervolgens een driefasen gebied, waar een tweede fase mee precipiteert, en afhankelijk van het aantal legeringselementen kunnen er verder nog meer fasen tegelijk precipiteren. Als reeds van in het begin twee of meer fasen tegelijk groeien, ontstaat een fijnere microstructuur met betere mechanische eigenschappen dan wanneer de eerste fase reeds grove precipitaten gevormd heeft vooraleer een tweede fase mee precipiteert. Van fasediagrammen kan afgelezen worden welke fase eerst gevormd wordt en hoeveel ervan aanwezig is wanneer een tweede ontstaat.

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. Fasediagrammen worden dan ook eerder gebruikt bij het verklaren en interpreteren van experimenteel waargenomen microstructuren dan bij het voorspellen ervan.

6.2 Een substituuut voor de 37Pb-63Sn legering

De eutectische 37Pb-63Sn (gew%) soldeerlegering (smelttemperatuur: 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.

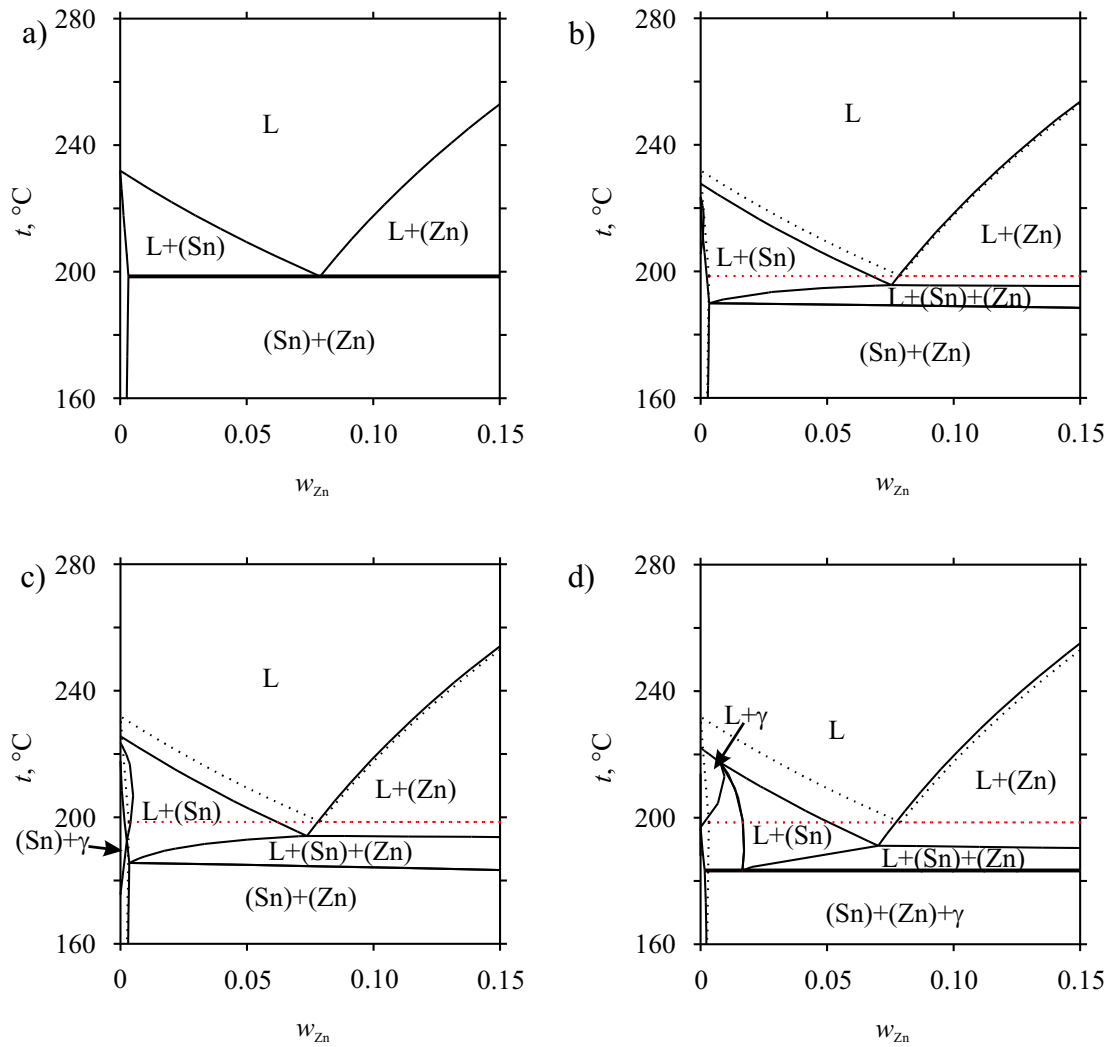
De 91Sn-9Zn soldeerlegering werd tot nog toe weinig gebruikt omdat ze onderhevig is aan oxidatie en omdat haar smeltpunt (198° C) te hoog is voor een aantal toepassingen. Maar sinds de 37Pb-63Sn legering vervangen dient te worden door andere, loodvrije soldeerlegeringen, waarvan een aantal corrosiegevoelig zijn, is men toch genoodzaakt meer en meer onder inerte atmosfeer te solderen.

Daarenboven heeft de legering goede bevochtigingseigenschappen en zeer goede mechanische eigenschappen (zelfs een betere sterkte en betere kruipweerstand dan de 37Pb-63Sn legering). Ze kan dus dienen als vertrekpunt voor de ontwikkeling van een nieuwe, loodvrije, universeel bruikbare soldeerlegering. Door bijlegeren wordt getracht het smeltpunt te verlagen zonder dat daarbij het stollingstraject te groot wordt of dat er ongewenste fasen ontstaan.

McCormack et al. [46, 47] voerden experimenten uit voor de legeringen 5In-86Sn-9Zn en 10In-81Sn-9Zn. Toevoeging van In blijkt zowel de bevochtiging als de snelheid van de bevochtiging gunstig te beïnvloeden. Maar de legering met 10 gew% In heeft slechte mechanische eigenschappen door de aanwezigheid van de zachte γ -InSn fase. In tegenstelling tot wat men zou verwachten, ligt de liquidustemperatuur van beide legeringen hoger dan die van de 91Sn-9In legering. Bovendien daalt de solidustemperatuur bij toenemende In concentratie. Het stollingstraject wordt dus langer. Doorsneden van het In-Sn-Zn diagram bij verschillende In concentraties (figuur 6.2) tonen aan dat bij toevoeging van In, het minimum in de liquidus wel daalt, maar dat het opschuift naar lagere Zn concentraties. De liquidustemperatuur kan dus wel degelijk verlaagd worden door toevoeging van In, indien daarnaast ook de hoeveelheid Zn verminderd wordt. Volgens berekeningen is de γ -InSn fase ook al aanwezig in de doorsnede met 5 gew% In tussen 86 en 183° C. Beneden 86° C zijn enkel de fasen bct-A5 en hcp-zn aanwezig. Deze legering kan dus alleen gebruikt worden voor toepassingen met een maximale gebruikstemperatuur lager dan 86° C.

Yoon et al. [40, 48] gingen verder en bekeken de invloed van Bi op de eigenschappen van In-Sn-Zn legeringen. Ze bestudeerden legeringen met een Zn-concentratie tussen 6 en 9 gew%, een In-concentratie tussen 2 en 5 gew% en een Bi-concentratie tussen 1 en 9 gew%. Thermische analyses werden uitgevoerd om de ligging van solidus- en liquidustemperatuur te bepalen. Figuur 5.19 bevat de experimentele data voor de doorsneden Bi-2In-Sn-9Zn en Bi-5In-Sn-9Zn. Het blijkt dat door toevoegen van Bi aan legeringen met 9 gew% Zn de liquidustemperatuur verder stijgt en het stollingstraject nog groter wordt. Bij legeringen met een lagere Zn-concentratie blijkt toevoeging van een beperkte hoeveelheid Bi wel een gunstig effect te hebben op de liquidustemperatuur. De bevochtiging van deze legeringen is goed indien de gepaste flux gebruikt wordt. De sterkte en vervormbaarheid bleken erg afhankelijk te zijn van de samenstelling. Bij de interpretatie van hun resultaten maakten zij ook gebruik van berekende fase-diagrammen. Maar hun berekeningen steunden enkel op de binaire optimalisaties, waardoor de resultaten minder nauwkeurig zijn.

Met de geoptimaliseerde gegevensbank voor Bi-In-Sn-Zn kan nu, voor doorsneden met verschillende In en Zn concentraties, de temperatuur en het gew% Bi van de legering met het laagste smeltpunt berekend worden. Uit tabel 6.1 blijkt dat de minimale liquidustemperatuur vooral bepaald wordt door de Zn concen-



Figuur 6.2: Berekende doorsneden van het In-Sn-Zn diagram bij a) 0, b) 2, c) 3 en d) 5 gew% In. Het binaire Sn-Zn diagram wordt ter vergelijking toegevoegd in stippellijn.

Tabel 6.1: Liquidustemperatuur en gew% Bi van de legering met het laagste smeltpunt berekend voor doorsneden met verschillende In en Zn concentraties.

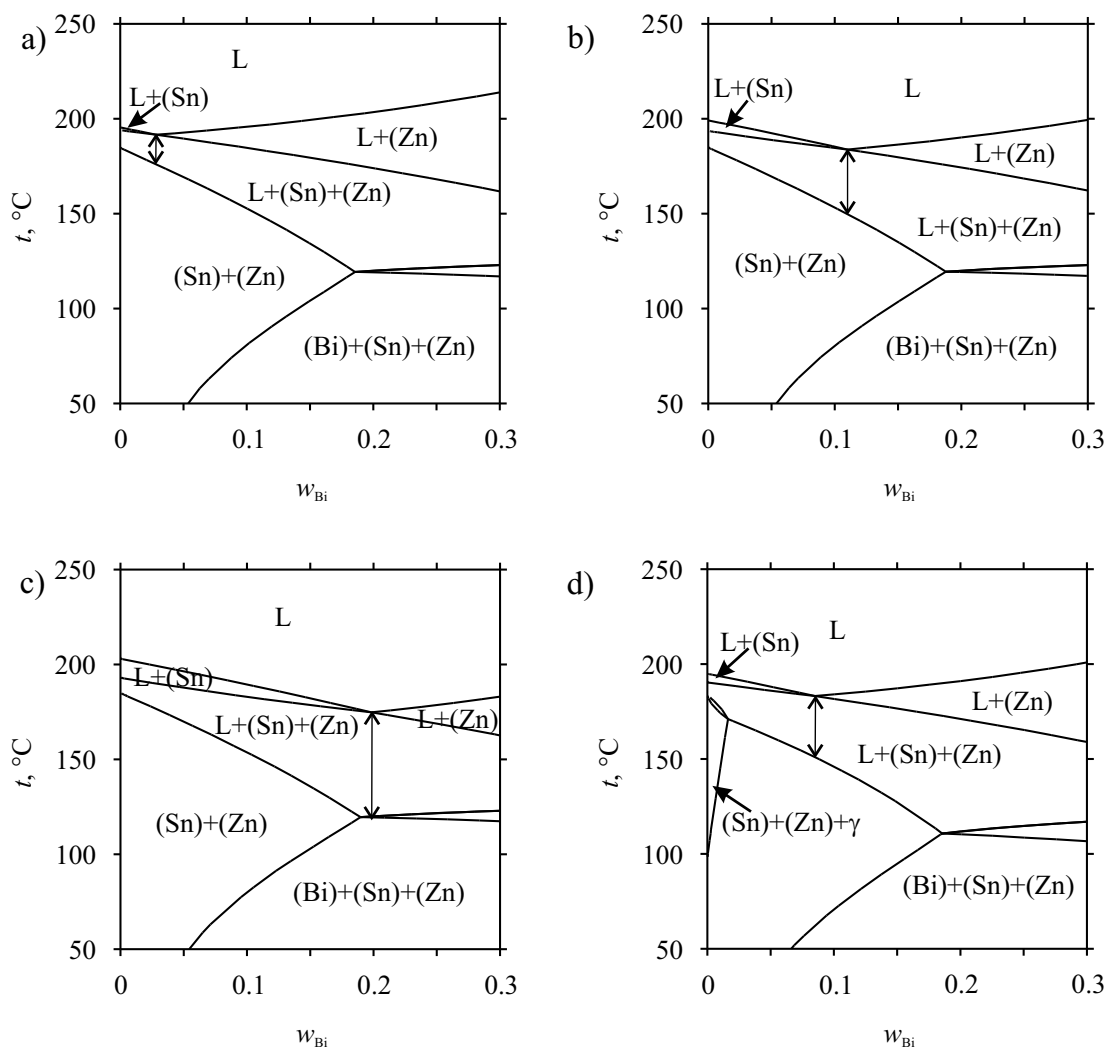
gew% In		gew% Zn		
		5	6	7
2	t_L ($^{\circ}$ C)	175.05	184.14	191.86
	gew% Bi	20.955	12.197	4.125
3	t_L ($^{\circ}$ C)	174.75	183.81	191.56
	gew% Bi	19.825	10.997	2.832
5	t_L ($^{\circ}$ C)	174.11	183.17	191.01
	gew% Bi	17.516	8.509	0.012

tratie. Legeringen met 6 gew% Zn hebben een smeltpunt in de buurt van dat van de 37Pb-63Sn legering. De hoeveelheid Bi die moet toegevoegd worden om deze temperatuur te bereiken hangt af van de hoeveelheid In. Ook uit de figuren 6.3a-c blijkt dat hoe minder Zn aanwezig is in de legering, hoe verder men de liquidustemperatuur kan laten dalen door toevoegen van Bi. Maar het stollingstraject wordt ook groter. Volgens figuur 6.3d kan men door toevoeging van Bi aan een legering met 5 gew% In, de vorming van de γ -InSn fase voorkomen. Verder tonen de vier doorsneden dat, eens voorbij het minimum in de liquidus, de liquidustemperatuur en het stollingstraject sterk toenemen. Er mag dus zeker niet meer Bi toegevoegd worden dan aangegeven in tabel 6.1

Tabel 6.2: Liquidustemperatuur, stollingstraject, oppervlaktespanning bij 250 $^{\circ}$ C en viscositeit bij 250 $^{\circ}$ C, berekend voor drie kandidaat Bi-In-Sn-Zn soldeerlegeringen. (Gegevens voor de zuivere elementen uit [43, 49].)

	t_L ($^{\circ}$ C)	Δt ($^{\circ}$ C)	σ_{LV} (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

Op basis van deze beschouwingen kunnen drie legeringen geselecteerd worden als mogelijke plaatsvervangers voor de eutectische Pb-Sn legering (tabel 6.2). De legeringen zijn zo gekozen dat ze in de buurt liggen van de berekende minima uit tabel 6.1. Deze minima komen overeen met punten waar bij afkoelen meteen twee fasen ontstaan uit de vloeistof (figuur 6.3). Van in het begin van de stolling precipiteren dus de bct-A5 en de hcp-Zn fase te samen, waardoor een fijne microstructuur ontstaat. Maar, zoals te zien is op figuur 6.3b, ontstaat of verdwijnt bij 80 $^{\circ}$ C de fase Rhombohedral-A7. Het voortdurend in oplossing gaan en weer uitprecipiteren van een Bi-rijke fase kan nadelig zijn voor de mechanische eigenschappen. Dit beperkt waarschijnlijk de maximale gebruikstemperatuur. In tabel



Figuur 6.3: Berekende doorsneden van het Bi-In-Sn-Zn systeem: a) Bi-2In-Sn-7Zn, b) Bi-2In-Sn-6Zn, c) Bi-2In-Sn-5Zn, d) Bi-5In-Sn-6Zn. Voor enkele legeringen uit tabel 6.1 wordt het stollingstraject aangeduid.

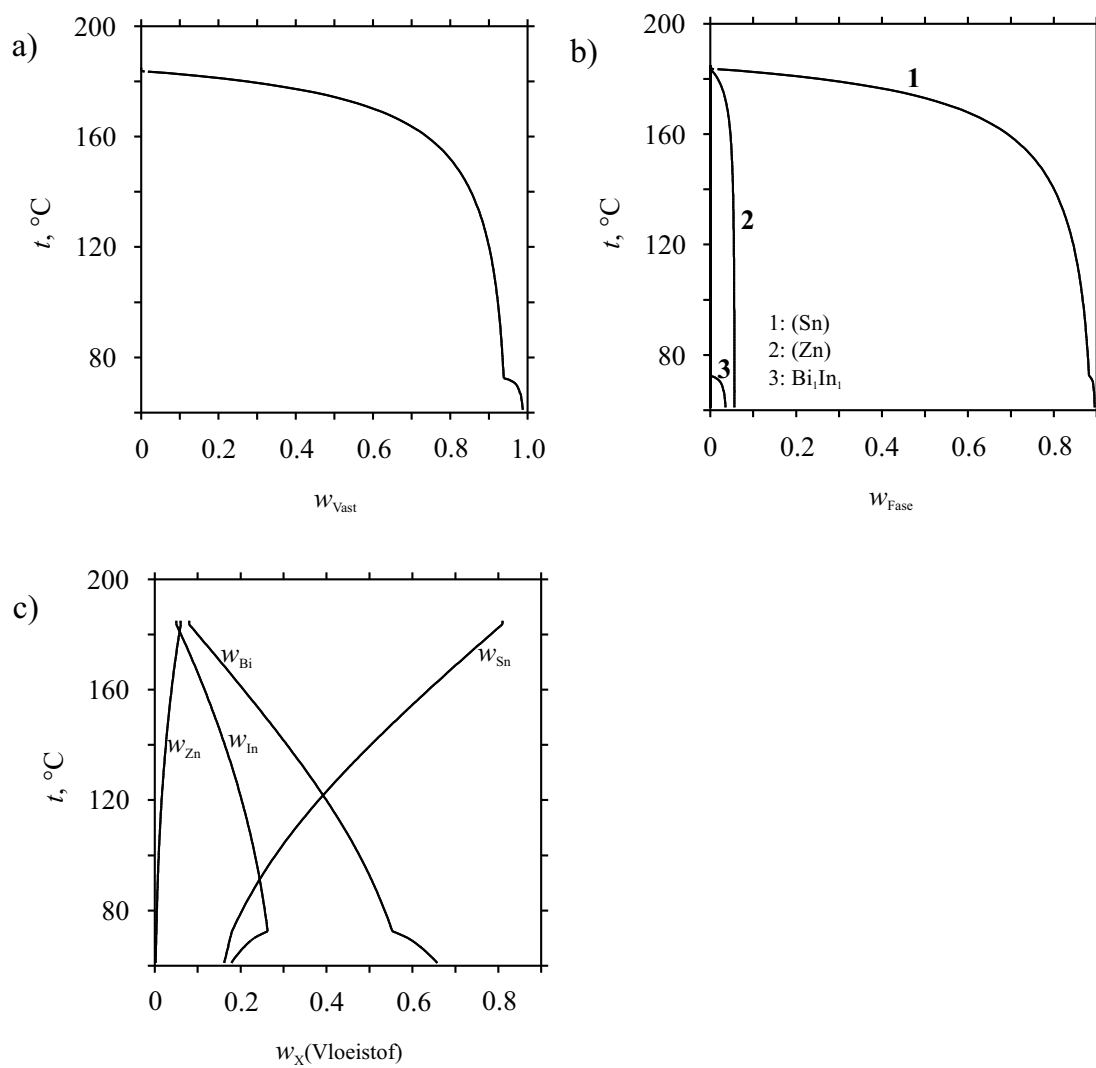
6.2 worden berekende waarden voor een aantal eigenschappen van de legeringen gegeven. Alle hebben een smelttemperatuur rond 183°C , de smelttemperatuur van $37\text{Pb}-63\text{Sn}$. Hun stollingstrajecten zijn ongeveer even lang. Door Bi toe te voegen, daalt de oppervlakte energie van de legering. De berekende viscositeiten liggen in de buurt van de viscositeit van de $37\text{Pb}-63\text{Sn}$ soldeerlegering, die gelijk is aan $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ [50].

Voor de legering $8\text{Bi}-5\text{In}-81\text{Sn}-6\text{Zn}$ wordt een Scheilsimulatie uitgevoerd. Het verloop van de totale fractie vaste stof, van de fractie van elke vaste fase apart en het verloop van de samenstelling van de vloeistof worden uitgezet in figuur 6.4. Tijdens de stolling daalt de hoeveelheid Sn in de vloeistof sterk, de hoeveelheid In en Bi neemt toe. Hierdoor wordt op het einde van de stolling de Bi_1In_1 fase gevormd, die normaal, bij deze samenstelling, niet voorkomt op het fasediagram. Het stollingstraject berekend met het Scheilmodel beslaat meer dan 120°C . Dit is heel wat groter dan het ideale traject dat het fasediagram aangeeft. Indien het werkelijke stollingstraject dit berekende traject benadert, is de legering misschien toch niet bruikbaar als soldeerlegering.

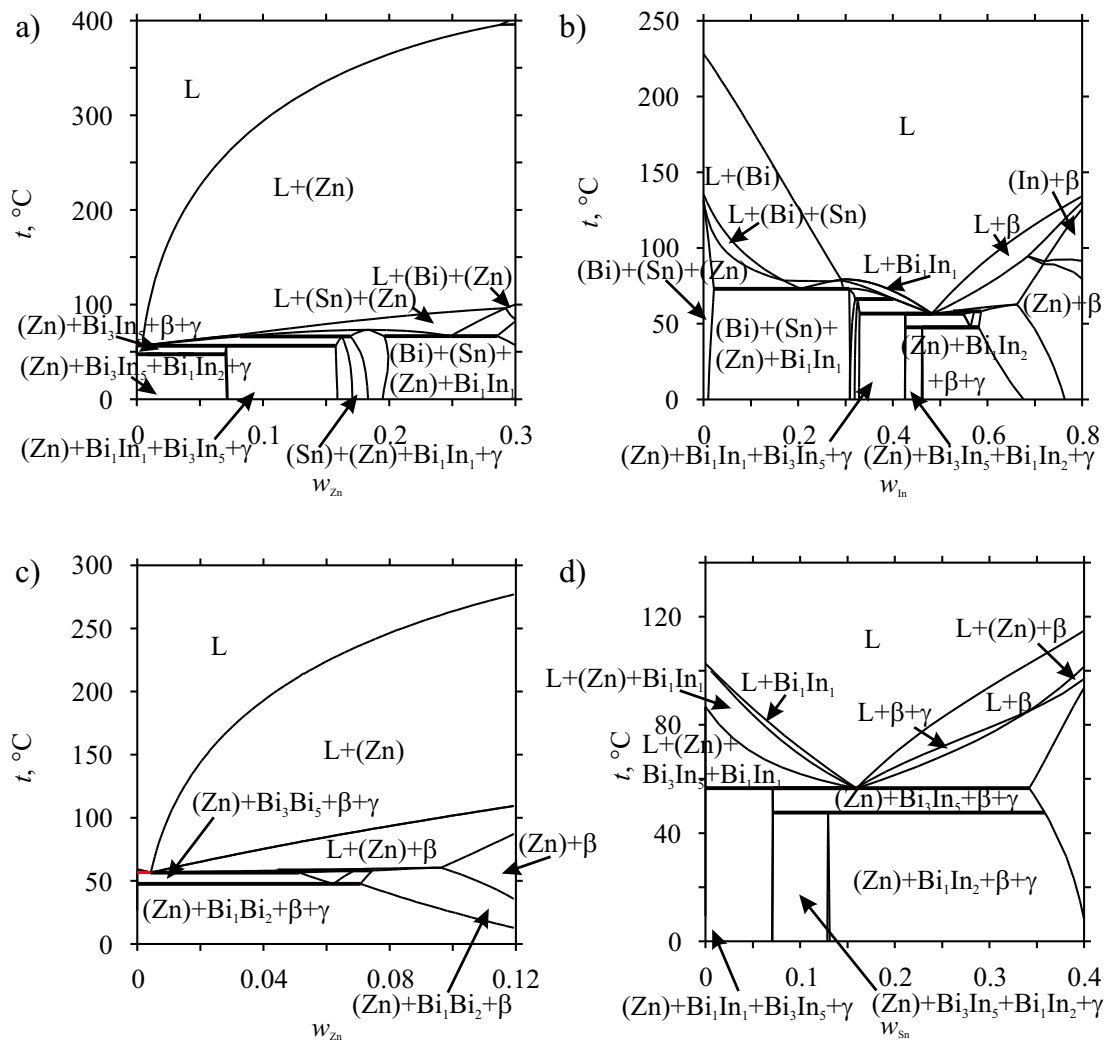
6.3 Een nieuwe soldeerlegering met een zeer laag smeltpunt?

In sectie 5.5 werd de Bi-In-Sn-Zn legering met het laagste smeltpunt berekend. Ze smelt eutectische bij 56.6°C en heeft een samenstelling van $35.4\text{ gew}\% \text{Bi}$, $48.2\text{ gew}\% \text{In}$, $15.9\text{ gew}\% \text{Sn}$ en $0.4\text{ gew}\% \text{Zn}$. Misschien kunnen legeringen met een gelijkaardige samenstelling gebruikt worden als soldeerlegering voor lage temperatuurstoepassingen? Uit verticale doorsneden (figuur 6.5), doorheen $35.4\text{Bi}-48.2\text{In}-15.9\text{Sn}-0.4\text{Zn}$, kunnen reeds een aantal besluiten getrokken worden. Ze geven aan dat toevoegen van te veel Zn slecht is voor de eigenschappen van de legering. Het smeltpunt stijgt snel, het stollingstraject wordt te groot en Zn-precipitaten krijgen de kans uit te groeien alvorens een tweede fase mee precipiteert. Bij 47.55°C treedt nog een overgangsreactie tussen vaste fasen op. De maximale gebruikstemperatuur moet dus kleiner zijn dan 47.55°C . De aanwezige fasen zijn hcp-Zn, Bi_1In_2 , $\beta\text{-InSn}$ en $\gamma\text{-InSn}$. Met Thermo-Calc kan, voor de eutectische legering, berekend worden in welke verhouding deze fasen aanwezig zijn bij 25°C .

Fase	Samenstelling (gew%)
hcp-Zn	0.5
Bi_1In_2	73.09
$\beta\text{-A5}$	8.31
$\gamma\text{-InSn}$	18.10



Figuur 6.4: Stollingssimulatie volgens het model van Scheil voor de legering 8Bi-5In-81Sn-6Zn: a) verloop van de totale fractie aan vaste fasen, b) verloop van de fractie van de vaste fasen afzonderlijk, c) verloop van de samenstelling van de vloeistof.



Figuur 6.5: Verticale doorsneden die de eutectische 35.4Bi-48.2In-15.9Sn-0.4Zn legering bevatten: a) 35Bi-In-16Sn-Zn, b) Bi-In-16Sn-0.4Zn, c) Bi-48In-16Sn-Zn, d) Bi-48In-Sn-0.4Zn.

De legering bestaat hoofdzakelijk uit de intermetallische verbinding Bi_1In_2 . Haar eigenschappen zullen dus wellicht verschillen van die van de klassieke soldeerlegeringen met een bct-A5 matrix.

6.4 Besluit

Fasediagrammen verschaffen belangrijke informatie over soldeerlegeringen, zoals de stabiliteit van fasen, de liquidus- en solidustemperaturen en de samenstelling en fractie van aanwezige fasen. Andere interessante eigenschappen zoals viscositeit en bevochtiging kunnen in verband gebracht worden met thermodynamische eigenschappen. Microstructuren en mechanische eigenschappen kunnen aan de hand van fasediagrammen gemakkelijker begrepen worden.

Met behulp van thermodynamische berekeningen, op basis van de gegevensbank voor Bi-In-Sn-Zn, werd gezocht naar legeringen die de 37Pb-63Sn soldeerlegering kunnen vervangen en werd de eutectische 35.4Bi-48.2In-15.9Sn-0.4Zn legering geëvalueerd voor gebruik als soldeerlegering bij lage temperatuurstoepassingen.

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.

Hoofdstuk 7

Algemeen Besluit

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 Gibbs uitdrukkingen voor de zuivere elementen en voor de binaire interacties worden overgenomen van eerder uitgevoerde optimalisaties. De parameters in de uitdrukkingen voor de ternaire interacties worden geoptimaliseerd aan de hand van experimentele gegevens, zowel constitutionele als thermochemische, uit de literatuur. Aan de hand van deze uitdrukkingen voor de Gibbs energie kunnen liquidusoppervlakken, verticale en isotherme doorsneden, en thermodynamische functies voor het systeem berekend worden. De berekende diagrammen komen over het algemeen goed overeen met de experimentele gegevens, maar hier en daar kunnen extra experimenten de optimalisatie verbeteren.

De gegevensbank werd opgesteld voor gebruik bij de ontwikkeling van loodvrije soldeerlegeringen. Fasediagrammen geven namelijk informatie over het smeltgedrag, de aanwezige fasen en de samenstelling en fractie van de fasen. Oppervlaktespanning en viscositeit van de legering kunnen in verband gebracht worden met thermodynamische functies. Om dit te illustreren werden drie Bi-In-Sn-Zn legeringen geselecteerd als mogelijke plaatsvervangers voor de veel gebruikte 37Pb-63Sn (gew%) soldeerlegering en werden hun eigenschappen voorspeld aan de hand van fasediagrammen en thermodynamische berekeningen. Ook werd de eutectische Bi-In-Sn-Zn legering, die smelt bij 56.5° C, geëvalueerd voor gebruik als soldeerlegering bij lage temperatuurstoepassingen. Met deze informatie kan verder experimenteel onderzoek efficiënter uitgevoerd worden.

Bibliografie

- [1] N. Saunders and 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.
- [2] I. Ansara. Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams. *Int. Met. Rev.*, 238(1):20–51, 1979.
- [3] M. Hillert. The compound energy formalism. *J. Alloy. Comp.*, 320(?):161–176, 2001.
- [4] M. Hillert. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *Calphad*, 4(1):1–12, 1980.
- [5] Pelton A.D. et al. Workshop on thermodynamic modeling of solutions and alloys (Schloss Ringber, 1996). *Calphad*, 21(2):155–170, 1997.
- [6] A.T. Dinsdale. SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4):317–425, 1991.
- [7] B. Sundman, B. Jansson, and J.-O. Andersson. Thermo-calc user’s guide (version N), 1995-2002.
<http://www.thermocalc.se/download/pdf/TCCN-Users-Guide.pdf>.
- [8] P. Villars and L.D. Calvert. *Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for intermetallic phases*, volume 1-4. ASM International, Materials Park, OH44073, ?
- [9] A.T Dinsdale. Updates SGTE-database for pure elements. *niet gepubliceerd*, 1991-1999.
- [10] B.-J. Lee, C.-S. Oh, and J.-H. Shim. Thermodynamic assessments of the Sn-In and Sn-Bi binary systems. *J. Electron. Mater.*, 25:983–991, 1996.
- [11] D. V. Malakhov. Thermodynamic assessment of the bi-zn system. *Calphad*, 24:1–14, 2000.
- [12] D. Boa and I. Ansara. Thermodynamic assessment of the ternary system Bi-In-Pb. *Thermochim. Acta*, 314:79–86, 1998.
- [13] B.-J. Lee. Thermodynamic assessments of the Sn-Zn and In-Zn binary systems. *Calphad*, 20:471–480, 1996.
- [14] S. Fries and H.L. Lukas. *System Sn-Zn*, volume 2 of *COST 507, Thermochemical database for light metal alloys*, pages 288–289. I. Ansara, A.T. Dinsdale en M.H. Rand, 1998.

- [15] O.J. Kleppa. A thermodynamic study of liquid metallic solutions. VI. calorimetric investigations of the systems bismuth-lead, cadmium-lead, cadmium-tin and tin-zinc. *J.Phys.Chem.*, 59:354–361, 1955.
- [16] A. Bourkba, J.-M. Fiorani, C. Naguet, and J. Hertz. The mixing enthalpy of the ternary (Pb,Sn,Zn) liquid phase - calorimetric measurements and modelling outside and inside the miscibility gap. *Z. Metallkd.*, 10:773–778, 1996.
- [17] L.R. Scherpereel and E.A. Peretti. The ternary subsystem indium bismuthide-bismuth-tin. *J. Mater. Sci.*, 2:256–259, 1967.
- [18] M.A. Ruggiero and J.W. Rutter. Origin of microstructure in 350 K eutectic of Bi-In-Sn system. *Mater. Sci. Technol.*, 11:136–142, 1995.
- [19] Yoon S.W., B.-S. Rho, F.M. Lee, and B.-J. Lee. Investigation of the phase equilibria in the Sn-Bi-In alloy system. *Met.Mater.Trans.*, 30A:1503–1515, 1999.
- [20] H. Kabassis, J.W. Rutter, and W.C. Winegard. Microstructure of one of the ternary eutectic alloys in the Bi-In-Sn system. *Metall. Trans.*, 15A:1515–1517, 1984.
- [21] H. Kabassis, J.W. Rutter, and W.C. Winegard. Phase relationships in Bi-In-Sn alloy system. *Mater. Sci. Technol.*, 2:985–988, 1986.
- [22] S.I. Stel'makh, V.A. Tsimmergaki, and I.A. Sheka. *Progr.Sov.Chem.*, 38:631, 1972.
- [23] G.J. Dooley and E.A. Peretti. Phase diagram of the system InBi-Sn. *J. Chem. Eng. Data*, 9:90–91, 1964.
- [24] J.V. Gluck and R.D. Pehlke. Solute intractions with zinc in dilute solution with molten bismuth: 1-third-element effects. *Trans. AIME*, 239:36–47, 1967.
- [25] T. Yokokawa, A. Doi, and K. Niwa. Thermodynamic studies on liquid ternary zinc solutions. *J. Phys. Chem.*, 65:202–205, 1961.
- [26] S.D. Muzaffar. Equilibrium of the ternary system bismuth-tin-zinc. *J. Chem. Soc*, 123:2341–2354, 1923.
- [27] L. Oleari and M. Fiorani. Thermodynamic research on metal systems. *La Ricerca Scientifica*, 29:2219–2229, 1959.
- [28] W. Ptak and Z. Moser. Oznaczenie wielkości termodynamicznych w cieklych roztworach Zn-Bi-Sn. *Archiwum Hutnictwa*, 11:289–324, 1966.
- [29] C.W. Bale, A.D. Pelton, and M. Rigaud. The measurement and analytical computation of thermochemical properties in a quaternary system: Zn-Cd-Bi-Sn. *Z. Metallkd.*, 68:69–74, 1977.
- [30] R.L. Louvet, J.V. Gluck, and R.D. Pehlke. Thermodynamic interactions between zinc and bismuth in dilute solution in molten tin. *Trans. AIME*, 242:2369–2371, 1968.
- [31] V.N.S. Mathur and M.L. Kapoor. Thermodynamics of dilute solutions of

- zinc in binary molten bismuth-tin solvents at 773 K. *Z. Metallkd.*, 76:16–23, 1985.
- [32] A. Sabbar, A. Zrineh, M. Gambino, and J.P. Bros. Contribution à l'étude du diagramme d'équilibre des phases du système ternaire indium-étain-zinc. *Thermochimica Acta*, 369:125–136, 2001.
- [33] Y. Xie, H. Schicketanz, and A. Mikula. The In-Sn-Zn system. *Berich. Bunsen Geselsch.*, 102:1334–1338, 1998.
- [34] Y. Zheng and Q. Zhang. Phase diagram of Sn-In-Zn and use of its alloy for lead-free soldering. *Acta Phys. Chim.*, 14:1098–1103, 1998.
- [35] Z. Moser and W. Szponder. Interaction parameters of zinc in dilute liquid solutions of zinc, tin and indium at high indium concentration. *Bulletin de L'académie Polonaise des sciences, Serie des sciences techniques*, 21:705–711, 1973.
- [36] Z. Moser. Thermodynamic studies of the zinc-tin-indium system in dilute liquid zinc solutions. *Z. Metallkd.*, 65:106–111, 1974.
- [37] Y. Nakamura, M. Shimoji, and K. Niwa. Thermodynamic studies on liquid ternary Zn-In-Sn solutions. *Trans. Jpn. Met.*, 5:28–32, 1964.
- [38] J.M. Fiorani, C. Naguet, J. Hertz, A. Bourkba, and L. Bouirden. The enthalpy of mixing of the quaternary (In, Pb, Sn, Zn) liquid homogeneous phase. *Z. Metallkd.*, 88:711–716, 1997.
- [39] P. Anrès, M. Alaoui-Elbelghiti, M. Gambino, and J.P. Bros. Enthalpy of formation of the [In-Sn-Zn] liquid system. *Thermochim. Acta*, 346:49–56, 2000.
- [40] W.Y. Yoon, J.R. Soh, B.-J. Lee, and H.M. Lee. *Alloy Design of Sn-Zn-X (X=In, Bi) solder systems through phase equilibria calculations*, pages 121–128. Design and Reliability of Solders and Solder Interconnections. Mahidhara, R.K. and Frear D.R. and Sastry S.M.L. and Murty, K.L. and Liaw, P.K. and Winterbottom W., The Minerals , Metals & Materials Society, 1997.
- [41] J.A.V. Butler. The thermodynamics of the surfaces of solutions. *Proc. Roy. Soc. A*, 135:348–375, 1932.
- [42] T. Tanaka and T. Iida. Application of a thermodynamic database to the calculation of surface tension for iron-base liquid alloys. *steel research*, 65(1):21–28, 1994.
- [43] B.-J. Lee and H.M. Lee. *Alloy design of Sn-Ag-In-Bi-Sb solder system using thermodynamic calculations*, pages 129–136. Design and Reliability of Solders and Solder Interconnections. Mahidhara, R.K. and Frear D.R. and Sastry S.M.L. and Murty, K.L. and Liaw, P.K. and Winterbottom W., The Minerals , Metals & Materials Society, 1997.
- [44] S. Seetharaman and D. Sichen. Estimation of the viscosities of binary metal-

- lic melts using Gibbs energies of mixing. *Met. Mater. Trans. B*, 25B:589–595, 1994.
- [45] S. Glasstone, K.J. Laidler, and H. Eyring. *The theory of rate process*. McGraw-Hill Book Co, New York, NY, 1941.
- [46] M. McCormack, S. Jin, H.S. Chen, and D.A. Machusak. New lead-free, Sn-Zn-In solder alloys. *J.Electron. Mater.*, 23(7):687–690, 1994.
- [47] M. McCormack and S. Jin. New, lead-free solders. *J.Electron.Mater.*, 23(7):635–640, 1994.
- [48] W.Y. Yoon, J.R. Soh, H.M. Lee, and B.-J. Lee. Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solder, Sn-Bi-In-Zn system. *Acta mater.*, 45(3):951–960, 1997.
- [49] D.S. Viswanath and G. Natarajan. *Data book on the viscosity of liquids*. Hemisphere publishing corporation, New York-Washington-Philadelphia-London, 1989.
- [50] Y.S. Touloukian, S.C. Saxena, and P. Hestermans. *Thermophysical properties of matter: Viscosity*, volume 11 of *The TPRC Data Series*. IFI/Plenum, New York-Washington, 1975.

Bijlage 1

Thermodynamische gegevensbank voor Bi-In-Sn-Zn

Unary GHSER functions

GHSERBI =
298.15<T<544.55: -7817.776+128.418925*T-28.4096529*T*LN(T)
+ .012338888*T**2-8.381598E-06*T**3
544.55<T<800.00: +30208.022-393.650351*T+51.8556592*T*LN(T)
- .075311163*T**2+1.3499885E-05*T**3-3616168*T**(-1)+1.66145E+25*T**(-9)
800.00<T<1200.00: -11045.664+182.548971*T-35.9824*T*LN(T)
+ .0074266*T**2-1.046E-06*T**3+1.66145E+25*T**(-9)
1200.00<T<3000.00: -7581.312+124.77144*T-27.196*T*LN(T)
+1.66145E+25*T**(-9)

GHSERIN =
298.15<T<429.75: -6978.89+92.338115*T-21.8386*T*LN(T)
- .00572566*T**2-2.120321E-06*T**3-22906*T**(-1)
429.75<T<3800.00: -7033.516+124.476588*T-27.4562*T*LN(T)
+5.4607E-04*T**2-8.367E-08*T**3-211708*T**(-1)+3.53116E+22*T**(-9)

GHSESN =
100.00<T<250.00: -7958.517+122.765451*T-25.858*T*LN(T)
+5.1185E-04*T**2-3.192767E-06*T**3+18440*T**(-1)
250.00<T<505.08: -5855.135+65.443315*T-15.961*T*LN(T)-.0188702*T**2
+3.121167E-06*T**3-61960*T**(-1)
505.08<T<800.00: +2524.724+4.005269*T-8.2590486*T*LN(T)
- .016814429*T**2+2.623131E-06*T**3-1081244*T**(-1)-1.2307E+25*T**(-9)
800.00<T<3000.00: -8256.959+138.99688*T-28.4512*T*LN(T)
-1.2307E+25*T**(-9)

GHSERZN =
298.15<T<692.68: -7285.787+118.470069*T-23.701314*T*LN(T)
- .001712034*T**2-1.264963E-06*T**3
692.68<T<1700.00: -11070.559+172.34566*T-31.38*T*LN(T)
+4.70514E+26*T**(-9)

Phase name: Liquid

Constitution: (BI,IN,SN,ZN)₁

G(LIQUID, BI; 0) -H298(RHOMBOHEDRAL_A7, BI; 0) =
298.15<T<544.55: +11246.066-20.636509*T+GHSERBI-5.9549E-19*T**7
544.55<T<800.00: +11336.26-20.810418*T+GHSERBI-1.66145E+25*T**(-9)
800.00<T<1200.00: +11336.259-20.810418*T+GHSERBI-1.66145E+25*T**(-9)
1200.00<T<3000.00: +3754.947+103.961021*T-27.196*T*LN(T)

G(LIQUID, IN; 0) -H298(TETRAGONAL_A6, IN; 0) =
298.15<T<429.75: +3282.092-7.63686*T+GHSERIN-5.59058E-20*T**7
429.75<T<3800.00: +3283.706-7.640804*T+GHSERIN-3.53116E+22*T**(-9)

G(LIQUID,SN;0)-H298(BCT_A5,SN;0) =
 100.00<T<505.08: +7103.092-14.087767*T+GHSERSN+1.47031E-18*T**7
 505.08<T<800.00: +6971.586-13.814383*T+GHSERSN+1.2307E+25*T**(-9)
 800.00<T<3000.00: -1285.372+125.182498*T-28.4512*T*LN(T)
 G(LIQUID,ZN;0)-H298(HCP_A3,ZN;0) =
 298.15<T<692.68: +7157.213-10.29299*T+GHSERZN-3.58958E-19*T**7
 692.68<T<1700.00: -3620.391+161.608594*T-31.38*T*LN(T)
 L(LIQUID,BI,IN;0) = -7165-.3754*T
 L(LIQUID,BI,IN;1) = +1503.8-.5418*T
 L(LIQUID,BI,IN;2) = +1221.15-1.65967*T
 L(LIQUID,BI,IN;3) = -1627+2.764*T
 L(LIQUID,BI,SN;0) = +446.6+.87696*T
 L(LIQUID,BI,SN;1) = -1.2081*T
 L(LIQUID,BI,ZN;0) = +18265.09-8.6763*T
 L(LIQUID,BI,ZN;1) = -6061.21+.79581*T
 L(LIQUID,BI,ZN;2) = -6422.6+11.71966*T
 L(LIQUID,BI,ZN;3) = +7227.44-9.2905*T
 L(LIQUID,BI,ZN;4) = +21123.07-27.14705*T
 L(LIQUID,BI,ZN;5) = -20747.56+22.01759*T
 L(LIQUID,BI,ZN;6) = -7600.36+13.15957*T
 L(LIQUID,IN,SN;0) = -711-1.6934*T
 L(LIQUID,IN,SN;1) = -64-1.3592*T
 L(LIQUID,IN,ZN;0) = +12401-4.4498*T
 L(LIQUID,IN,ZN;1) = -3186+1.756*T
 L(LIQUID,IN,ZN;2) = +679
 L(LIQUID,SN,ZN;0) = +19314.64-75.89939*T+8.751396*T*LN(T)
 L(LIQUID,SN,ZN;1) = -5696.28+4.20198*T
 L(LIQUID,SN,ZN;2) = +1037.22+.98362*T
 *L(LIQUID,BI,IN,SN;0) = -2193
 *L(LIQUID,BI,IN,SN;1) = +14724
 *L(LIQUID,BI,IN,SN;2) = +6331
 *L(LIQUID,BI,IN,ZN;0) = 13972
 *L(LIQUID,BI,IN,ZN;1) = -18397
 *L(LIQUID,BI,IN,ZN;2) = -20702
 *L(LIQUID,BI,SN,ZN;0) = -14284+10.721*T
 *L(LIQUID,IN,SN,ZN;0) = -3527
 *L(LIQUID,IN,SN,ZN;1) = -2984
 *L(LIQUID,IN,SN,ZN;2) = -12152

Phase name: Rhombohedral-A7

Constitution: (BI,IN,SN,ZN)₁

G(RHOMBOHEDRAL_A7,BI;0)-H298(RHOMBOHEDRAL_A7,BI;0) = +GHSERBI
 G(RHOMBOHEDRAL_A7,IN;0)-H298(TETRAGONAL_A6,IN;0) = +4184+GHSERIN
 G(RHOMBOHEDRAL_A7,SN;0)-H298(BCT_A5,SN;0) =
 100.00<T<3000.00: +2035+GHSERSN
 G(RHOMBOHEDRAL_A7,ZN;0)-H298(HCP_A3,ZN;0) =
 298.15<T<1700.00: +2300+11.5*T+GHSERZN
 L(RHOMBOHEDRAL_A7,BI,IN;0) = +22500
 L(RHOMBOHEDRAL_A7,BI,SN;0) = +18998
 L(RHOMBOHEDRAL_A7,BI,ZN;0) = +10000
 *L(RHOMBOHEDRAL_A7,IN,SN;0) = +0.0
 *L(RHOMBOHEDRAL_A7,IN,ZN;0) = +0.0
 *L(RHOMBOHEDRAL_A7,SN,ZN;0) = +0.0

Phase name: Tetragonal-A6

Constitution: (BI,IN,SN,ZN)₁

G(TETRAGONAL_A6,BI;0)-H298(RHOMBOHEDRAL_A7,BI;0) = +4184.07+GHSERBI
 G(TETRAGONAL_A6,IN;0)-H298(TETRAGONAL_A6,IN;0) =
 298.15<T<3800.00: +GHSERIN
 G(TETRAGONAL_A6,SN;0)-H298(BCT_A5,SN;0) = +GHSERSN+5015.5-7.5*T
 G(TETRAGONAL_A6,ZN;0)-H298(HCP_A3,ZN;0) = +GHSERZN+4184

L(TETRAGONAL_A6,BI,IN;0) = +5646.8-26.868*T
 *L(TETRAGONAL_A6,BI,SN;0) = +0.0
 *L(TETRAGONAL_A6,BI,ZN;0) = +0.0
 L(TETRAGONAL_A6,IN,SN;0) = +742.9-3.3139*T
 L(TETRAGONAL_A6,IN,SN;1) = -1487.2
 L(TETRAGONAL_A6,IN,ZN;0) = +4430-4.4498*T
 L(TETRAGONAL_A6,IN,ZN;1) = +9717
 *L(TETRAGONAL_A6,SN,ZN;0) = +2500
 *L(TETRAGONAL_A6,BI,IN,SN;0) = +12000

Phase name: bct-A5

Constitution: (BI,IN,SN,ZN)₁

G(BCT_A5,BI;0)-H298(RHOMBOHEDRAL_A7,BI;0) = +GHSERBI+13526.3
 G(BCT_A5,IN;0)-H298(TETRAGONAL_A6,IN;0) = +2092+GHSERIN
 G(BCT_A5,SN;0)-H298(BCT_A5,SN;0) = 100.00<T< 3000.00: +GHSERSN
 G(BCT_A5,ZN;0)-H298(HCP_A3,ZN;0) =
 298.15<T< 1700.00: +2886.96-2.5104*T+GHSERZN
 *L(BCT_A5,BI,IN;0) = +0.0
 L(BCT_A5,BI,SN;0) = -4828.9-18.811*T
 L(BCT_A5,BI,SN;1) = -8134.2
 *L(BCT_A5,BI,ZN;0) = +0.0
 L(BCT_A5,IN,SN;0) = -239+2.8509*T
 *L(BCT_A5,IN,ZN;0) = +3500
 L(BCT_A5,SN,ZN;0) = +6514.76+25.70957*T
 *L(BCT_A5,BI,IN,SN;0) = -20000

Phase name: hcp-A3 (Metastable)

Constitution: (BI,IN,SN,ZN)₁(VA)_{.5}

G(HCP_A3,BI:VA;0)-H298(RHOMBOHEDRAL_A7,BI;0) = +9900-11.8*T+GHSERBI
 G(HCP_A3,IN:VA;0)-H298(TETRAGONAL_A6,IN;0) =
 298.15<T<3800.00: +533-.6868*T+GHSERIN
 G(HCP_A3,SN:VA;0)-H298(BCT_A5,SN;0) = +3900-7.646*T+GHSERSN
 G(HCP_A3,ZN:VA;0)-H298(HCP_A3,ZN;0) =
 298.15<T<1700.00: +2969.82-1.56968*T+GHSERZN
 *L(HCP_A3,BI,IN:VA;0) = +0.0
 *L(HCP_A3,BI,SN:VA;0) = +0.0
 L(HCP_A3,BI,ZN:VA;0) = +35000
 *L(HCP_A3,IN,SN:VA;0) = +500
 L(HCP_A3,IN,ZN:VA;0) = +23114
 L(HCP_A3,SN,ZN:VA;0) = +29725

Phase name: hcp-Zn

Constitution: (BI,IN,SN,ZN)₁(VA)_{.5}

G(HCP_ZN,BI:VA;0)-H298(RHOMBOHEDRAL_A7,BI;0) = +9901-11.8*T+GHSERBI
 G(HCP_ZN,IN:VA;0)-H298(TETRAGONAL_A6,IN;0) =
 298.15<T<3800.00: +534-.6868*T+GHSERIN
 G(HCP_ZN,SN:VA;0)-H298(BCT_A5,SN;0) = +3901-7.646*T+GHSERSN
 G(HCP_ZN,ZN:VA;0)-H298(HCP_A3,ZN;0) = 298.15<T<1700.00: +GHSERZN
 *L(HCP_ZN,BI,IN:VA;0) = +0.0
 *L(HCP_ZN,BI,SN:VA;0) = +0.0
 L(HCP_ZN,BI,ZN:VA;0) = +35000
 *L(HCP_ZN,IN,SN:VA;0) = +500
 L(HCP_ZN,IN,ZN:VA;0) = +23114
 *L(HCP_ZN,SN,ZN:VA;0) = +29725

Phase name: BiIn

Constitution: (BI)_{.5}(IN)_{.5}

G(BI₁IN₁,BI:IN;0)-0.5 H298(RHOMBOHEDRAL_A7,BI;0)-0.5
 H298(TETRAGONAL_A6,IN;0) = -732.2-3.7906*T+.5*GHSERBI+.5*GHSERIN

Phase name: BiIn₂

Constitution: (BI).333333(IN).666667

G(BI1IN2, BI; IN; 0) - 0.333333 H298(RHOMBOHEDRAL_A7, BI; 0) -
 0.666667 H298(TETRAGONAL_A6, IN; 0) =
 -481.1 - 4.188 * T + .333333 * GHSERBI + .666667 * GHSERIN

Phase name: Bi₃In₅

Constitution: (BI).375(IN).625

G(BI3IN5, BI; IN; 0) - 0.375 H298(RHOMBOHEDRAL_A7, BI; 0) -
 0.625 H298(TETRAGONAL_A6, IN; 0) =
 -544 - 4.12287 * T + .375 * GHSERBI + .625 * GHSERIN

Phase name: β -A6

Constitution: (BI, IN, SN)₁

G(BETA_A6, BI; 0) - H298(RHOMBOHEDRAL_A7, BI; 0) = +4234 + GHSERBI
 G(BETA_A6, IN; 0) - H298(TETRAGONAL_A6, IN; 0) = +GHSERIN - 33 + 0.16 * T
 G(BETA_A6, SN; 0) - H298(BCT_A5, SN; 0) = +GHSERSN + 5015.5 - 7.5 * T
 L(BETA_A6, BI, IN; 0) = +4904.5 - 28.9743 * T
 L(BETA_A6, BI, IN; 1) = -1386.4
 *L(BETA_A6, BI, SN; 0) = +10000
 *L(BETA_A6, IN, SN; 0) = +166 - 5.028 * T
 *L(BETA_A6, IN, SN; 1) = -158

Phase name: γ -InSn

Constitution: (IN, SN)₁

G(INSN_GAMMA, IN; 0) - H298(TETRAGONAL_A6, IN; 0) = +GHSERIN + 10293 - 7.64 * T
 G(INSN_GAMMA, SN; 0) - H298(BCT_A5, SN; 0) = +GHSERSN + 925 - 1.7562 * T
 L(INSN_GAMMA, IN, SN; 0) = -15716 + 19.3402 * T

* = obtained in this work

Bijlage 2

Experimentenset voor Bi-In-Sn

```
$           Experimental data file for Bi-In-Sn
$
$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$ $
$Constitutional Data
$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$ $
$
$J.Mater.Sci., 2, 256-259,(1967) SCHERPEREEL L. R.
$cooling curves
$eutectic 350
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1,1
ENTER_SYMBOL CONSTANT P0=101325 F=96485.309 R=8.31451
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,RHOMBOHEDRAL_A7,BI1IN1,BCT_A5=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=350.5:4,X(LIQ,BI)=0.42:0.05
EXPERIMENT X(LIQ,IN)=0.33:0.05,X(LIQ,SN)=0.24:0.05
EXPERIMENT X(BCT_A5,BI)=0.22:0.05, X(BCT_A5,IN)=0.13:0.05
EXPERIMENT X(BCT_A5,SN)=0.65:0.05
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 2,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,RHOMBOHEDRAL_A7,BI1IN1,BCT_A5=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=350.5:4
$
$Mater.sci.technol,1986,(10),985-988
$Metall.Trans.A1984,(8),1515-1517
$cooling curves
$eutectic 332
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 3,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,INSN_BETA,BI1IN1,BI3IN5=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=332.5:4,W(LIQ,BI)=0.316:0.05
EXPERIMENT W(LIQ,IN)=0.488:0.05,W(LIQ,SN)=0.196:0.05
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 4,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,INSN_BETA,BI1IN1,BI3IN5=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=332.5:4
$
$Mater.sci.technol,1986,(10),985-988
$cooling curves
$eutectic 329.5
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 5,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,INSN_BETA,BI1IN1,INSN_GAMMA=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
```

```

EXPERIMENT T=329.5:6
$
$Mater.sci.technol,1986,(10),985-988
$cooling curves
$peritectic 337
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 6,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,BI3IN5,BI1IN1,INSN_GAMMA=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=337.5:6
$
$J.Mater.Sci., 2, 256-259,(1967) SCHERPEREEL L. R.
$cooling curves
$liquidus
TABLE_HEAD 10
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE @1=FIX 0
SET_CONDITION P=P0, X(LIQ,BI)=@2:0.05, X(LIQ,IN)=@3:0.05
EXPERIMENT T=@4:6
S_A_S_V @4 F
TABLE_VALUES
$phase      X(BI) X(IN) T      No
BI1IN1      0.511 0.478 377.95 1      10
RHOMBOHEDRAL_A7 0.546 0.411 392.15 4      11
RHOMBOHEDRAL_A7 0.669 0.170 454.45 8      12
BI1IN1      0.506 0.451 374.45 11     13
RHOMBOHEDRAL_A7 0.518 0.354 384.75 14     14
RHOMBOHEDRAL_A7 0.547 0.118 423.95 18     15
BI1IN1      0.495 0.474 374.15 20     16
BI1IN1      0.484 0.421 367.95 22     17
RHOMBOHEDRAL_A7 0.457 0.283 372.65 25     18
BCT_A5      0.411 0.047 403.65 29     19
BI1IN1      0.453 0.413 361.95 31     20
BCT_A5      0.390 0.309 361.15 34     21
BCT_A5      0.325 0.177 402.65 36     22
BI1IN1      0.447 0.436 362.95 42     23
BCT_A5      0.329 0.293 382.95 46     24
BCT_A5      0.227 0.168 427.15 49     25
TABLE_END
$
$J.Mater.Sci., 2, 256-259,(1967) SCHERPEREEL L. R.
$cooling curves
$monovariant eq
TABLE_HEAD 30
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,@1,@2=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, X(LIQ,BI)=@3:0.05
EXPERIMENT T=@5:6, X(LIQ,IN)=@4:0.05
S_A_S_V @5 F
TABLE_VALUES
$phases      X(BI) X(SN) T      No
RHOMBOHEDRAL_A7 BI1IN1 0.52 0.456 376.15 2      30
RHOMBOHEDRAL_A7 BI1IN1 0.509 0.427 371 12      31
RHOMBOHEDRAL_A7 BI1IN1 0.479 0.395 364.15 23      32
RHOMBOHEDRAL_A7 BCT_A5 0.43 0.15 381.15 27      33
BCT_A5      BI1IN1 0.42 0.36 353.15 33      34
TABLE_END
$
$J.Mater.Sci., 2, 256-259,(1967) SCHERPEREEL L. R.
$cooling curves
$third phase
TABLE_HEAD 40

```

```

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,@1=ENTERED 1
CHANGE_STATUS PHASE @2=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,N=1,X(BI)=@3:0.05,X(IN)=@4:0.05
EXPERIMENT T=@5:6
S_A_S_V @5 F
TABLE_VALUES
$phase
BI1IN1          RHOMBOHEDRAL_A7 0.511 0.478 375.45 1      40
RHOMBOHEDRAL_A7 BI1IN1          0.594 0.316 365.45 6      41
RHOMBOHEDRAL_A7 BCT_A5          0.669 0.170 358.95 8      42
RHOMBOHEDRAL_A7 BCT_A5          0.719 0.073 384.80 9      43
$weight 0
BI1IN1          RHOMBOHEDRAL_A7 0.509 0.427 370.65 12     44
RHOMBOHEDRAL_A7 BI1IN1          0.524 0.304 359.45 15     45
RHOMBOHEDRAL_A7 BCT_A5          0.532 0.239 359.15 16     46
RHOMBOHEDRAL_A7 BCT_A5          0.457 0.283 357.65 25     47
$temp in de cond
BCT_A5          RHOMBOHEDRAL_A7 0.420 0.095 391.95 28     48
BCT_A5          RHOMBOHEDRAL_A7 0.325 0.177 363.15 36     49
BCT_A5          RHOMBOHEDRAL_A7 0.227 0.168 352.95 49     50
BCT_A5          RHOMBOHEDRAL_A7 0.154 0.080 365.75 51     51
TABLE_END
$
$J.Mater.Sci., 2, 256-259,(1967) SCHERPEREEL L. R.
$cooling curves
$solid phases
$
TABLE_HEAD 60
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE BCT_A5,RHOMBOHEDRAL_A7=ENTERED 1
CHANGE_STATUS PHASE BI1IN1=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,N=1,X(BI)=@1:0.05,X(IN)=@2:0.05
EXPERIMENT T=@3:10
TABLE_VALUES
$x(bi) x(in) T      No
0.555 0.05 347.65 19
0.41 0.05 345.65 29
TABLE_END
$
$Mater.sci.technol.,1986, (10), 985-988
$cooling curves
$liquidus
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 65,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE INSN_GAMMA=FIX 0
SET_CONDITION P=P0, W(LIQ,BI)=0.375:0.05, W(LIQ,SN)=0.22:0.05
EXPERIMENT T=357:6
$
$Mater.sci.technol.,1986, (10), 985-988
$cooling curves
$third phase
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 66,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,INSN_GAMMA=ENTERED 1
CHANGE_STATUS PHASE BI1IN1=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,N=1,W(SN)=0.22:0.05,W(BI)=0.375:0.05
EXPERIMENT T=334:6
$
$J. Chem.&Eng.data 1964
$DOOLEY
$pseudobinary, coolingcurves
$liquidus

```

```

TABLE_HEAD 70
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE BCT_A5=FIX 0
SET_CONDITION P=P0, W(LIQ,SN)=@1:0.05,X(LIQ,BI)=@2:0.05
EXPERIMENT T=@3:6
TABLE_VALUES
$W(liq,sn) x(liq,bi) T
0.25      0.262      373.45
0.50      0.134      426.65
0.75      0.054      467.45
TABLE_END
$
$J. Chem.&Eng.data 1964
$DOOLEY
$pseudobinary, coolingcurves
$liquidus
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 73,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE BI1IN1, RHOMBOHEDRAL_A7=FIX 0
SET_CONDITION P=P0, W(LIQ,SN)=0.1:0.05
EXPERIMENT T=364.65:6
$
$J. Chem.&Eng.data 1964
$DOOLEY
$pseudobinary, coolingcurves
$third phase
TABLE_HEAD 80
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,BCT_A5=ENTERED 1
CHANGE_STATUS PHASE RHOMBOHEDRAL_A7=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,N=1,W(SN)=@2:0.05,X(BI)=@1:0.05
EXPERIMENT T=@3:6
TABLE_VALUES
$X(BI) W(SN) T
0.23  0.3  353.95      80
0.115 0.55 348.35      81
TABLE_END
$
$J. Chem.&Eng.data 1964
$DOOLEY
$pseudobinary, coolingcurves
$solidus
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 83,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE BCT_A5=FIX 1
SET_CONDITION P=P0,W(BCT,SN)=0.75:0.05,X(BCT,BI)=0.054=0:0.05
$temp in condition
EXPERIMENT T=412.65:6
$
$Met. Mater. Trans. 30A, 1503-1515, (1999)
$cooling curves
$liquidus
TABLE_HEAD 90
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE @1=FIX 0
SET_CONDITION P=P0, W(IN)=@2:0.05, W(SN)=@3:0.05
EXPERIMENT T=@4:6
TABLE_VALUES
$phase W(IN) W(SN) T No
$biin4060

```

```

BI1IN2      0.54  0.1  341      90
INSN_GAMMA  0.48  0.2  351      91
INSN_GAMMA  0.42  0.3  373      92
$biin2575
TETRAGONAL_A6 0.675 0.10 363      93
INSN_BETA   0.6   0.20 363      94
INSN_BETA   0.525 0.30 369      95
INSN_GAMMA  0.45  0.40 383      96
INSN_GAMMA  0.375 0.50 411      97
$biin1090
TETRAGONAL_A6 0.81  0.10 389      98
INSN_BETA   0.63  0.30 385      99
INSN_GAMMA  0.45  0.50 403     100
$40sn
INSN_GAMMA  0.45  0.40 383     101
INSN_BETA   0.54  0.40 383     102
$50sn
INSN_GAMMA  0.27  0.50 413     103
INSN_GAMMA  0.42  0.50 405     104
TABLE_END
$
$Met. Mater. Trans. 30A, 1503-1515, (1999)
$cooling curves
$third phase
TABLE_HEAD 110
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,@1=ENTERED 1
CHANGE_STATUS PHASE @2=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,N=1,W(IN)=@3,W(SN)=@4:0.05
EXPERIMENT T=@5:6
TABLE_VALUES
$phases
$biin4060
BI1IN2      INSN_BETA      0.54  0.1  333     110
INSN_GAMMA  BI1IN1         0.36  0.4  338     111
$biin2575
INSN_BETA   BI1IN2         0.6   0.20 334     112
TETRAGONAL_A6 BI1IN2      0.675 0.1  337     113
INSN_GAMMA  INSN_BETA      0.45  0.40 358     114
INSN_GAMMA  INSN_BETA      0.375 0.50 361     115
$biin1090
INSN_GAMMA  INSN_BETA      0.45  0.50 381     116
$40sn
INSN_GAMMA  BI1IN1         0.36  0.40 337     117
INSN_GAMMA  INSN_BETA      0.45  0.40 357     118
INSN_BETA   INSN_GAMMA    0.54  0.40 368     119
$50sn
INSN_GAMMA  INSN_BETA      0.37  0.50 358     120
INSN_GAMMA  BI1IN1         0.30  0.50 348     121
INSN_GAMMA  BI1IN1         0.32  0.50 338     122
TABLE_END
$
$Met. Mater. Trans. 30A, 1503-1515, (1999)
$cooling curves
$(2phase=>1phase)(insn1090)
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 130,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE TETRAGONAL_A6=FIX 1
SET_CONDITION P=P0,W(IN)=0.81:0.05,W(SN)=0.1:0.05
EXPERIMENT T=371:6
$
$Met. Mater. Trans. 30A, 1503-1515, (1999)

```

```

$cooling curves
$3phase=>2phase
TABLE_HEAD 140
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 0
CHANGE_STATUS PHASE INSN_BETA,@1=ENT 1
SET_CONDITION P=PO,W(IN)=@2:0.05,N=1,W(SN)=@3:0.05
EXPERIMENT T=@4:6
TABLE_VALUES
$phase      W(IN) W(SN) T   No
$40sn
INSN_GAMMA  0.54  0.40  363
$50sn
INSN_GAMMA  0.44  0.50  365
TABLE_END
$
$biin 1090
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 150,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TETRAGONAL_A6=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE INSN_BETA=DORM
SET_CONDITION P=PO N=1 T=380 90*W(BI)-10*W(SN)=0 W(SN)=0.16:0.05
EXPERIMENT DGM(INSN_BETA)<-0.0001:0.0001
$
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 151,2
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,TETRAGONAL_A6,INSN_BETA=ENT 1
SET_CONDITION P=PO N=1 T=373 90*W(BI)-10*W(SN)=0 W(SN)=0.24:0.05
EXPERIMENT DGM(TETRAGONAL_A6)=0:0.0001, DGM(LIQUID)=0:0.0001
$
SAVE_WORKSPACE

```



```
SET_CONDITION P=P0, T=@1:2, X(IN)=@2:5%, X(ZN)=@3:5%  
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,  
EXPERIMENT EZN=@4:5%
```

```
LABEL AAD
```

```
TABLE_VALUES
```

\$T	X(IN)	X(ZN)	EZN	No
723	0.025	0.025	70.52	20
723	0.025	0.050	48.96	21
723	0.050	0.025	69.95	22
723	0.050	0.050	48.52	23
823	0.025	0.025	89.52	24
823	0.025	0.050	65.76	25
823	0.050	0.025	89.0	26
823	0.050	0.050	64.32	27
923	0.025	0.025	108.52	28
923	0.025	0.050	82.56	29
923	0.050	0.025	108.05	30
923	0.050	0.050	80.12	31

```
TABLE_END
```

```
SAVE_WORKSPACE
```



```

$monovariant eq
TABLE_HEAD 30
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,@1,@2=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, W(LIQ,BI)=@3:0.05
EXPERIMENT T=@5:6, W(LIQ,SN)=@4:0.05
LABEL AG
SET_ALL_START_VALUES @5 Y
TABLE_VALUES
$phases          W(BI)  W(SN)  T      No
HCP_ZN BCT_A5    0.20  0.75  453    7      30
HCP_ZN BCT_A5    0.36  0.60  433    19     31
$ BCT_A5 RHOMBOHEDRAL_A7 0.57  0.41  405.6  41
HCP_ZN RHOMBOHEDRAL_A7 0.76  0.20  456.6  77     32
TABLE_END
$
$J.Chem.Soc. 123,(1),2341,1923
$cooling curves
$monovariant eq miscib.gap liq(liq#1,liq#2,zn)
TABLE_HEAD 40
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ#1,LIQ#2,HCP_ZN=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@5:6
EXPERIMENT W(LIQ#1,BI)=@1:0.05, W(LIQ#1,SN)=@2:0.05
EXPERIMENT W(LIQ#2,BI)=@3:0.05, W(LIQ#2,SN)=@4:0.05
LABEL AH
SET_ALL_START_VALUES,,ZN;ZN;BI;
TABLE_VALUES
$W(LIQ#1,BI) W(LIQ#1,SN) W(LIQ#2,BI) W(LIQ#2,SN)  T      No
0.25         0.25         0.40         0.25        663.275  55-58  40
0.15         0.15         0.60         0.15        669.65   80-84  41
TABLE_END
$
$J.Chem.Soc. 123,(1),2341,1923
$cooling curves,third phase
TABLE_HEAD 45
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,HCP_ZN=ENTERED 1
CHANGE_STATUS PHASE @1=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,N=1,W(BI)=@2:0.05,W(SN)=@3:0.05
EXPERIMENT T=@4:6
SET_ALL_START_VALUES @4,, SN; Y ZN; Y BI SN ZN;
LABEL AI
TABLE_VALUES
$phase          W(BI)  W(SN)  T      No
BCT_A5          0.20  0.60  450    15     45
BCT_A5          0.40  0.45  417    29     46
BCT_A5          0.30  0.35  421    43     47
BCT_A5          0.05  0.15  449    78     48
TABLE_END
$
$J.Chem.Soc. 123,(1),2341,1923
$cooling curves,third phase
TABLE_HEAD 50
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,HCP_ZN=ENTERED 1
CHANGE_STATUS PHASE @1=FIX 0
SET_CONDITION P=P0,N=1,W(BI)=@2:0.05,W(SN)=@3:0.05
EXPERIMENT T=@4:6
SET_ALL_START_VALUES @4,, Y ZN; Y BI SN ZN; BI;
LABEL AI
TABLE_VALUES

```



```

CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@1:2, X(ZN)=@2:5%, X(BI)=@3:5%
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
EXPERIMENT EZN=@4:5%
LABEL AAC
TABLE_VALUES
$TEMP  X(ZN)  X(BI)  EZN    rms    No
700    0.100  0.100  44.99  0.05   1      130
700    0.100  0.800  30.49  0.03   2      131
700    0.400  0.300  6.129  0.06   3      132
700    0.700  0.100  2.303  0.09   4      133
$ 700  0.800  0.150  0.502  0.11   5
700    0.900  0.050  0.648  0.09   6      134
800    0.100  0.100  58.05  0.05   7      135
800    0.100  0.800  43.54  0.03   8      136
800    0.400  0.300  11.62  0.06   9      137
800    0.700  0.100  4.412  0.09  10      138
800    0.800  0.150  1.258  0.11  11      139
800    0.900  0.050  1.182  0.09  12      140
900    0.100  0.100  71.10  0.05  13      141
900    0.100  0.800  56.58  0.03  14      142
900    0.400  0.300  17.04  0.06  15      143
900    0.700  0.100  6.521  0.09  16      144
900    0.800  0.150  2.014  0.11  17      145
900    0.900  0.050  1.716  0.09  18      146
TABLE_END
$
$Trans. AIME,239,(1),36-47,1967.
$emf (723-923K) fitted (bi-side)
TABLE_HEAD 150
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@1:2, X(SN)=@2:5%, X(ZN)=@3:5%
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
EXPERIMENT EZN=@4:5%
LABEL AAD
TABLE_VALUES
$T      X(SN)  X(ZN)  EZN    No
723    0.025  0.025  73.99  6      150
723    0.025  0.050  51.67  8      151
723    0.050  0.025  73.82  14     152
723    0.050  0.050  51.94  16     153
823    0.025  0.025  93.44  22     154
823    0.025  0.050  68.22  24     155
823    0.050  0.025  93.27  30     156
823    0.050  0.050  68.49  32     157
923    0.025  0.025  112.89 38     158
923    0.025  0.050  84.77  40     159
923    0.050  0.025  112.72 46     160
923    0.050  0.050  85.18  48     161
TABLE_END
$
$La Ricerca Scientifica,29,2219-2229,1959
$emf measurments (723-823 K) outside miscb gap (fitted)
TABLE_HEAD 170
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@1:2, X(SN)-@2*X(BI)=0:5%, X(ZN)=@3:5%
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
EXPERIMENT EZN=@4:5%
LABEL AAE
TABLE_VALUES

```

\$Temp	X(SN)/X(BI)	X(ZN)	EZN	No	
723	0.3333333	0.299	9.40	3	170
723	1	0.201	23.30	6	171
723	1	0.502	4.59	9	172
723	3	0.404	10.65	13	173
723	3	0.800	2.63	17	174
773	0.1111111	0.496	2.22	19	175
773	0.3333333	0.207	23.09	21	176
773	1	0.107	48.30	25	177
773	1	0.605	4.32	30	178
773	3	0.404	13.75	34	179
773	3	0.900	2.40	39	180
823	0.1111111	0.610	1.72	42	181
823	0.3333333	0.207	28.20	44	182
823	0.3333333	0.401	10.22	46	183
823	1	0.107	54.90	49	184
823	3	0.300	25.50	60	185
823	3	0.800	4.24	65	186

TABLE_END
\$
\$La Ricerca Scientifica,29,2219-2229,1959
\$emf measurments (723-823 K) inside miscb gap (fitted)
TABLE_HEAD 190
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ#1,LIQ#2=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@1:2, X(SN)-@2*X(BI)=0:5%
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,
EXPERIMENT EZN=@4:5%,X(ZN)=@3:5%
LABEL AAF
SET_ALL_START_VALUES N ZN; BI;
TABLE_VALUES

\$Temp	X(SN)/X(BI)	X(ZN)	EZN	No	
723	0.3333333	0.500	1.25	6	190
723	0.3333333	0.800	1.38	9	191
773	0.3333333	0.602	2.90	19	192
773	0.3333333	0.800	2.00	21	193
823	0.1111111	0.689	1.40	25	194
823	0.1111111	0.901	0.96	27	195

TABLE_END
\$
\$J. Phys. Chem., 65,202-205,1961.
\$vapor pressure at 625K (fitted)
TABLE_HEAD 200
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=625, X(ZN)=@1:5%, X(BI)-@2*X(SN)=0
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,
EXPERIMENT LOGPZN=@3:5%
LABEL AAG
TABLE_VALUES

\$X(ZN)	X(BI)/X(SN)	LOGPZN	PZN(mmHg*10E3)	No	
0.149	0.499	-2.233	5.853	2	200
0.294	0.499	-1.949	11.26	3	201
0.102	0.998	-2.265	5.430	5	202
0.284	0.998	-1.929	11.78	7	203
0.100	2.000	-2.279	5.258	9	204
0.199	2.000	-1.971	10.70	11	205

TABLE_END
\$
\$Archiwum Hutn., 11, 289-324, 1966
\$emf measurments (714-914 K)
TABLE_HEAD 210

```

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@1:2, X(ZN)=@2:5%, X(BI)=@3:5%
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,, ,
EXPERIMENT EZN=@4:5%

```

```
LABEL AAF
```

```
TABLE_VALUES
```

\$Temp	X(ZN)	X(BI)	EZN	No	No
714	0.1000	0.6000	38.190	3	210
714	0.0997	0.3001	42.861	6	211
714	0.2001	0.3999	20.849	12	212
714	0.2999	0.5001	9.004	17	213
714	0.3000	0.2000	15.366	20	214
714	0.4000	0.3000	6.482	24	215
714	0.5017	0.2986	2.437	27	216
714	0.4999	0.2000	4.283	28	217
714	0.8013	0.0993	1.359	32	218
714	0.6026	0.1990	2.335	33	219
805	0.1000	0.6000	50.519	3	220
805	0.0997	0.3001	55.129	6	221
805	0.2001	0.3999	29.845	12	222
805	0.2999	0.5001	15.862	17	223
805	0.3000	0.2000	22.234	20	224
805	0.4000	0.3000	12.039	24	225
805	0.5017	0.2986	6.295	27	226
805	0.4999	0.2000	8.816	28	227
805	0.8013	0.0993	2.288	32	228
805	0.6026	0.1990	5.488	33	229
914	0.1000	0.6000	65.131	3	230
914	0.0997	0.3001	69.921	6	231
914	0.2001	0.3999	40.557	12	232
914	0.2999	0.5001	24.114	17	233
914	0.3000	0.2000	30.409	20	234
914	0.4000	0.3000	18.588	24	235
914	0.5017	0.2986	11.096	27	236
914	0.4999	0.2000	14.017	28	237
914	0.8013	0.0993	4.070	32	238
914	0.6026	0.1990	9.234	33	239

```
TABLE_END
```

```
SAVE_WORKSPACES
```



```

0.400 0.100 HCP_ZN      607.5 36      18
0.100 0.100 HCP_ZN      648   42      19
TABLE_END
$
$Berich. Bunsen. gesellsch.,102,(9),1334-1338,(1998)
$dta:third phase
TABLE_HEAD 20
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ, @3=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE @4=FIX 0
SET_CONDITION P=P0, X(SN)=@1:5%, X(IN)=@2:5% N=1
EXPERIMENT T=@5:8
S_A_S_V @5 F
TABLE_VALUE
$X(SN) X(IN) PHASE2 PHASE3 T No
0.600 0.100 HCP_ZN BCT_A5 458 1 20
0.467 0.300 HCP_ZN INSN_GAMMA 415.5 3 21
0.267 0.600 HCP_ZN INSN_BETA 388.5 6 22
0.133 0.800 HCP_ZN TETRAGONAL_A6 401 8 23
0.400 0.200 HCP_ZN INSN_GAMMA 427.5 10 24
0.200 0.600 HCP_ZN INSN_BETA 393 14 25
0.100 0.800 HCP_ZN TETRAGONAL_A6 404.5 16 26
0.267 0.200 HCP_ZN INSN_GAMMA 407.5 19 27
0.167 0.500 HCP_ZN INSN_BETA 393 22 28
0.067 0.800 HCP_ZN TETRAGONAL_A6 408.5 25 29
0.850 0.100 INSN_GAMMA HCP_ZN 454 27 30
0.750 0.100 HCP_ZN INSN_GAMMA 460.5 29 31
0.100 0.100 HCP_ZN INSN_GAMMA 389 42 32
0.050 0.100 HCP_ZN INSN_BETA 388 43 33
TABLE_END
$
$Berich. Bunsen. gesellsch.,102,(9),1334-1338,(1998)
$dta:monovariant eq
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 40,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ, INSN_GAMMA, HCP_ZN=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, X(LIQ,IN)=0.100:0.01
EXPERIMENT T=460:8, X(LIQ,SN)=0.800:5%
S_A_S_V 460 N ZN;IN SN;IN SN ZN;
$
$Thermochemica Acta, 369, 125-136, (2001)
$dta:liquidus
TABLE_HEAD 50
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
CHANGE_STATUS PHASE @4=FIX 0
SET_CONDITION P=P0, @1*X(SN)-@2*X(IN)=0:5%, X(ZN)=@3:5%
EXPERIMENT T=@5:8
S_A_S_V @5 F
TABLE_VALUE
$ratio X(ZN) PHASE T No
15 85 0.05 INSN_GAMMA 466 14 50
15 85 0.30 HCP_ZN 551 18 51
15 85 0.55 HCP_ZN 615 20 52
52 48 0.15 HCP_ZN 508.6 43 53
52 48 0.40 HCP_ZN 599 47 54
85 15 0.20 HCP_ZN 556 69 55
85 15 0.40 HCP_ZN 607 71 56
TABLE_END
$
$Thermochemica Acta, 369, 125-136, (2001)
$dta:third phase
TABLE_HEAD 60

```



```

CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,@4=ENT 1
CHANGE_STATUS PHASE @5=FIX 0
SET_CONDITION P=P0, @1*X(SN)-@2*X(IN)=0:5%, X(ZN)=@3:5%, N=1
EXPERIMENT T=@6:8
TABLE_VALUE
$ratio X(ZN) PHASE2 PHASE3 T No
5 95 0.05 BCT_A5 HCP_ZN 458 2 60
5 95 0.20 HCP_ZN BCT_A5 460.6 6 61
5 95 0.40 HCP_ZN BCT_A5 461 8 62
15 85 0.05 INSN_GAMMA HCP_ZN 440 14 63
15 85 0.20 HCP_ZN INSN_GAMMA 447 17 64
15 85 0.55 HCP_ZN INSN_GAMMA 449 20 65
1 2 0.35 HCP_ZN INSN_GAMMA 426 32 66
2 1 0.10 HCP_ZN INSN_BETA 381 56 67
2 1 0.30 HCP_ZN INSN_BETA 381 59 68
85 15 0.10 HCP_ZN TETRAGONAL_A6 399 68 69
85 15 0.40 HCP_ZN TETRAGONAL_A6 399.6 71 70
TABLE_END
$
$Thermochimica Acta, 369, 125-136, (2001)
$dta:univariant
TABLE_HEAD 80
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,HCP_ZN,@4=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, @1*X(LIQ,SN)-@2*X(LIQ,IN)=0:5%
EXPERIMENT X(LIQ,ZN)=@3:0.01, T=@5:8
S_A_S_V @5 F
TABLE_VALUE
$ratio X(ZN) PHASE T No
5 95 0.13 BCT_A5 459 4 80
15 85 0.10 INSN_GAMMA 448.6 15 81
2 1 0.03 INSN_BETA 384 54 82
85 15 0.03 TETRAGONAL_A6 401 66 83
TABLE_END
$
$Thermochimica Acta, 369, 125-136, (2001)
$dta:eutectic
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 90,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,INSN_GAMMA,HCP_ZN,INSN_BETA=FIX 1
SET_CONDITION P=P0
EXPERIMENT T=379.55:4, X(LIQ,ZN)=0.02:0.01
EXPERIMENT X(LIQ,SN)=0.47:5%, X(LIQ,IN)=0.51:5%
S_S_C HCP_ZN 0.005 0.005 0.99
$
$Acta Physico-Chimica Sinica, 14, (12), 1098-1103, (1998)
$dta:monovariant
TABLE_HEAD 100
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ,@3,@4=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, W(LIQ,SN)=@1
EXPERIMENT W(LIQ,ZN)=@2:0.01, T=@5:8
S_A_S_V @5 F
TABLE_VALUE
$W(SN) W(ZN) PHASE T No
0.049 0.02 HCP_ZN TETRAGONAL_A6 418 1 100
0.148 0.012 HCP_ZN TETRAGONAL_A6 406 3 101
0.295 0.016 HCP_ZN INSN_BETA 394 4 102
0.442 0.017 HCP_ZN INSN_BETA 383 5 103
0.532 0.033 HCP_ZN INSN_GAMMA 393 6 104
0.800 0.060 HCP_ZN INSN_GAMMA 452 8 105
0.884 0.070 HCP_ZN BCT_A5 465 9 106

```



```

SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
EXPERIMENT HMR=@2:5%
TABLE_VALUES
$X(SN)(at%) Hmix(J/mol)
0.1168      3073                220
0.2303      2862                221
0.3333      2618                222
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 230
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=720:2, X(IN)-X(SN)=0:5%, X(ZN)=@1:5%
SET_REFERENCE_STATE IN LIQ,,,,
SET_REFERENCE_STATE SN LIQ,,,,
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
EXPERIMENT HMR=@2:5%
TABLE_VALUES
$X(ZN)(at%) Hmix(J/mol)
0.1096      991                230 0.2485        2212
231 0.3333      2791                232 TABLE_END
$
$Thermochim. Acta,346,49-56,2000
$
TABLE_HEAD 240
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@2:2, @1*X(IN)-X(SN)=0:5%, X(ZN)=@3:5%
SET_REFERENCE_STATE IN LIQ,,,,
SET_REFERENCE_STATE SN LIQ,,,,
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
EXPERIMENT HMR=@4:5%
TABLE_VALUES
$ratio      temp      X(ZN) Hmix(J/mol) No
3           714      0.3049 2370      3           240
3           714      0.5183 3270      5           241
3           907      0.3283 2860      9           242
3           907      0.5503 3490     12           243
1           714      0.2256 2090     21           244
1           714      0.4175 3070     23           245
1           714      0.6157 3300     26           246
0.3333333  713      0.3047 2800     35           247
0.3333333  713      0.5440 3650     38           248
TABLE_END
$
TABLE_HEAD 250
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@2:2, @1*X(ZN)-X(IN)=0:5%, X(SN)=@3:5%
SET_REFERENCE_STATE IN LIQ,,,,
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
SET_REFERENCE_STATE SN LIQ,,,,
EXPERIMENT HMR=@4:5%
TABLE_VALUES
$ratio      temp      X(SN) Hmix(J/mol) No
3           713      0.2294 1630      3           250
3           713      0.4808 1130      7           251
3           907      0.2531 1580     11           252
3           907      0.5006 1020     14           253
1           713      0.6051 1630     21           254
1           713      0.1804 2820     23           255
1           713      0.4084 2270     26           256

```

```

TABLE_END
$
$Bulletin de L'academie Polonaise des sciences, 21, (9), 705-711, (1973).
$emf measurement
TABLE_HEAD 260
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@3:2, X(ZN)=@1:5%, X(SN)=@2:5%
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
EXPERIMENT EZN=@4:5%
TABLE_VALUES
$X(ZN) X(SN) T      EZN      No
0.0501 0.0501 714    53.594 8      260
0.0501 0.1001 714    54.892 10     261
0.1001 0.0498 714    35.765 18     262
0.0999 0.1000 714    36.490 20     263
0.0501 0.0501 757    59.684 8      264
0.0501 0.1001 757    60.726 10     265
0.1001 0.0498 757    40.632 18     266
0.0999 0.1000 757    41.369 20     267
TABLE_END
$
$Trans. Jpn.Inst.Met., 5, (1), 28-32, (1964)
$emf measurement (fitted)
TABLE_HEAD 270
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=@1:2, X(IN)-@2*X(SN)=0:5%, X(ZN)=@3:5%
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
EXPERIMENT EZN=@4:5%
TABLE_VALUES
$T      ratio      X(ZN)  EZN      No
700     3           0.099  39.2     1      270
700     3           0.458  7.44     4      271
700     3           0.854  2.55     7      272
700     1           0.201  24.3     8      273
700     1           0.326  14.4     10     274
700     1           0.475  7.40     12     275
700     1           0.772  3.25     14     276
700     0.3333333  0.192  26.8     15     277
700     0.3333333  0.447  10.7     17     278
700     0.3333333  0.847  2.40     21     279
800     3           0.099  52       1      280
800     3           0.458  11.76    4      281
800     3           0.854  3.26     7      282
800     1           0.201  33.5     8      283
800     1           0.326  21.6     10     284
800     1           0.475  11.55    12     285
800     1           0.772  4.72     14     286
800     0.3333333  0.192  36.6     15     287
800     0.3333333  0.447  16.2     17     288
800     0.3333333  0.847  2.87     21     289
TABLE_END
$
$J. Phys. Chem., 65,202-205,1961.
$vapor pressure at 625K (fitted)
TABLE_HEAD 290
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE_STATUS PHASE LIQ=FIX 1
SET_CONDITION P=P0, T=625, X(ZN)=@1:5%, X(IN)-@2*X(SN)=0:5%
SET_REFERENCE_STATE ZN LIQ,,,,
EXPERIMENT LOGPZN=@3:5%

```

```
TABLE_VALUES
$X(ZN) X(IN)/X(SN) LOGPZN PZN(mmHg*10E3) No
0.153 0.334 -2.1912 6.4387 3 290
0.151 0.920 -2.2142 6.1066 6 291
0.149 3.00 -2.1704 6.7546 9 292
TABLE_END
```

SAVE_WORKSPACE