

Étude expérimentale du système Sn-Ti-Zn à 600 °C

E.S. Dobrev^{1,2}, G.P. Vassilev¹ et J.-C. Tédénac²

¹ *Faculté de Chimie, Université de Sofia, 1 James Bourchier Av., 1164 Sofia, Bulgarie*

² *L.P.M.C., Université Montpellier II, Pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier, France*

Abstract. The interest towards the new lead-free solders becomes important in view of the prohibition of lead solders. Multiple substituting materials are presently at study. Tin and zinc are often constituents of various potential solders. Further, the additions of Ti in the binary systems improve the mechanical properties and alloys' wetting. The isothermal section of the Sn-Ti-Zn system was studied using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and metallographic methods. An important result of this work is the discovery of a formerly unknown ternary compound. The statistical treatment of the obtained data gives compositions between $\text{Sn}_4\text{Ti}_5\text{Zn}_{11}$ and SnTiZn_2 .

Résumé. L'intérêt des alliages de brasure sans plomb devient important dans la perspective d'interdiction des brasures au plomb. De nombreux matériaux de substitution sont actuellement à l'étude. L'étain et le zinc sont souvent utilisés dans les alliages de brasures potentiels. Par ailleurs, en général, les additions de Ti dans les systèmes binaires entraînent une amélioration des propriétés mécaniques et de la mouillabilité des alliages. La coupe isotherme du système Sn-Ti-Zn a été étudiée, en utilisant la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et les méthodes métallographiques. Un résultat important de cette étude est la découverte d'un composé ternaire, inconnu auparavant. Le traitement statistique des données situe la composition entre $\text{Sn}_4\text{Ti}_5\text{Zn}_{11}$ et SnTiZn_2 .

1 INTRODUCTION

L'étain et le zinc sont souvent des constituants des alliages de brasure ayant différentes températures de fusion [1]. D'autre part, l'addition de titane est susceptible d'améliorer les propriétés mécaniques et la mouillabilité de ces matériaux. Consécutivement, dans le cadre du développement de nouveaux alliages de brasure, la connaissance des équilibres de phases dans le système Sn-Ti-Zn serait utile.

Deux des systèmes binaires sont relativement bien étudiés (Ti-Sn [2, 6-17] and Sn-Zn [4, 5, 7, 8, 23-39]), quant au troisième, un grand nombre d'incertitudes existe encore. Récemment, un nouveau travail par [40] a été rapporté. Les phases binaires respectives sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. Description des phases binaires existant dans les systèmes binaires limitrophes.

Phase	Intervalle approx. de concentration at %	Symbole de Pearson	Groupe spatial	Struktur. designation	Prototype
(ζ -Ti)	-100 at. % Ti	<i>hP2</i>	$P6_3/mmc$	A3	Mg
(η -Ti)*	0-17 at. % Sn	<i>CI2</i>	$Im\bar{3}m$	A2	W
(ζ -Sn)	-100 at. % Sn	<i>cF8</i>	$Fd\bar{3}m$	A4	C-diamond
(ξ -Zn)	-100 at. % Zn	<i>hP2</i>	$P6_3/mmc$	A3	Mg
Ti ₃ Sn	23-25 at. % Sn	<i>HP8</i>	$P6_3/mmc$	<i>D0₁₉</i>	Ni ₃ Sn
Ti ₂ Sn	32-36 at. % Sn	<i>hP6</i>	$P6_3/mmc$	<i>B8₂</i>	InNi ₂
Ti ₅ Sn ₃	37.5 at. % Sn	<i>hP16</i>	$P6_3/mmc$	<i>D8₈</i>	Mn ₅ Si ₃
ζ -Ti ₆ Sn ₅	45.5 at. % Sn	<i>oI44</i>	<i>Immm</i>	...	Nb ₆ Sn ₅
η -Ti ₆ Sn ₅ *	45.5 at. % Sn		hexagonal	...	
Ti ₂ Sn ₃	60.0 at. % Sn
TiZn ₁₅ ?	6.2 at. % Ti	FeZn ₁₃
TiZn ₁₀ ?	9.1 at. % Ti
TiZn ₅ ?	16.7 at. % Ti
TiZn ₃	25.0 at. % Ti	<i>cP4</i>	$Pm\bar{3}m$	<i>L1₂</i>	AuCu ₃
TiZn ₂	33.3 at. % Ti	<i>hP12</i>	$P6_3/mmc$	<i>C14</i>	MgZn ₂
TiZn	50.0 at. % Ti	<i>cP2</i>	$Pm\bar{3}m$	<i>B2</i>	CsCl
Ti ₂ Zn	66.7 at. % Ti	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>C11_b</i>	MoSi ₂

2 PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

La synthèse des alliages ternaires a été effectuée à partir de quantités précisément mesurées (0.0001 g) de Ti (5N), Zn (4N) et Sn (4N), scellées sous vide (10^{-5} - 10^{-6} Torr) en creusets de silice. La température a été élevée progressivement jusqu'à 1000 °C pendant 48 heures, puis les alliages ont été recuits à 600°C pendant 172 h et finalement trempés à l'eau.

Dix alliages ont été préparés avec succès. Le Tableau 2 présente leurs compositions chimiques. Il arrive souvent qu'une partie des constituants réagisse avec la silice en changeant la composition des alliages. Des séparations du zinc dues à sa tension de vapeur élevée ont été parfois observées, parce que le Ti mouille bien les parois des creusets. C'est pourquoi les compositions données dans le Tableau 2 doivent être acceptées avec certaines réserves.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Microscopies optique et électronique de balayage (MEB), diffraction des rayons X et mesures de microdureté Vickers ont été utilisées pour déterminer la composition chimique et l'existence des phases dans les échantillons.

Les températures de fusion du zinc ($t_f=419,6^\circ\text{C}$) et de l'étain ($t_f=231,97^\circ\text{C}$) sont bien au-dessous de la température du travail (600 °C), consécutivement la seule phase solide initialement présente est (ζ Ti). La diffusion à l'état liquide est plus rapide qu'à l'état solide, c'est pourquoi plus de temps est nécessaire pour que les échantillons atteignent l'équilibre, particulièrement quand des quantités

relativement importantes sont présentes. Dans ce cas, la phase (ζ Ti) est encore observée après le recuit (Tableau 2, éch. Nos. 6, 9,10). Malgré cela, ces échantillons peuvent être considérés comme des couples de diffusion (Fig. 1).

Tableau 2. Compositions chimiques des échantillons utilisés pour l'étude du système.

Alliage No.	At% Ti	At% Sn	At% Zn
1	0.05	0.800	0.150
2	0.200	0.500	0.300
3	0.200	0.400	0.400
4	0.200	0.300	0.500
5	0.371	0.314	0.315
6	0.362	0.548	0.090
7	0.132	0.812	0.060
8	0.236	0.465	0.299
9	0.119	0.370	0.511
10	0.662	0.315	0.023

Le titane et le zinc ont une forte tendance à former des composés intermétalliques, mais la solubilité du Ti dans le liquide (constitué de Ti et de Zn) est faible. La plus forte concentration de Ti dans le liquide est enregistrée dans l'échantillon No 9 (1.5 at. %).

Pour les échantillons où le contenu du Zn est relativement bas (et consécutivement les composés binaires Ti-Zn ne se forment pas ; échantillons Nos. 2, 5, 7, 8) l'extension des composés binaires Ti-Sn (Fig.2) sont observées. On a révélé que les solubilités du zinc dans les composés binaire Ti-Sn sont plus larges que celles d'étain aux composés Ti-Zn. Ce fait peut être expliqué par la faible différence des électronégativités du titane et du zinc (1.54 et 1.65, respectivement) et par leur proches rayons d'atome (moins que 5%).

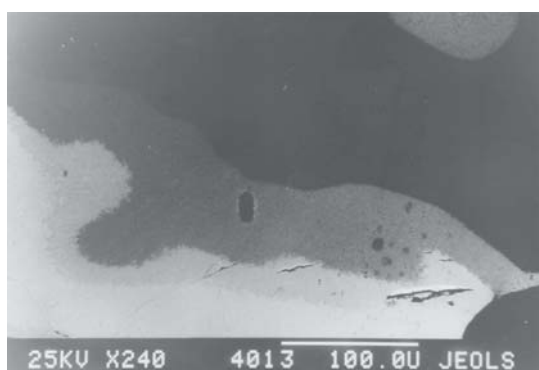


Figure 1. Image MEB de l'échantillon No.10. Des couches intermédiaires se sont formées entre ζ Ti et le liquide (Sn+6.8 at.% Zn). La région noire est ζ Ti, presque pur; solution ternaire de Zn et Sn dans ζ Ti – la couche gris foncé; Ti_3Sn – deuxième couche; l'extension ternaire de la phase Ti_6Sn_5 – la matrice claire.

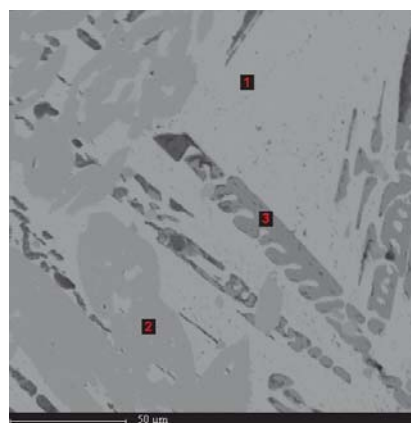


Figure 2. Image MEB de l'échantillon No.2. La phase liquide (composition nominale – Sn+37 at.% Zn) s'est décomposée en Sn presque pur – la matrice claire (point 3) – et Zn (les dendrites foncées ; point 2). La phase solide, Ti_6Sn_5 (point 2), contient 6.5 at.% Zn.

La découverte la plus intéressante est l'existence d'un composé ternaire inconnu auparavant. L'interprétation statistique des compositions, obtenues pour la phase, nous a mené à la formule $\text{Sn}_4\text{Ti}_5\text{Zn}_{11}$ ou SnTiZn_2 . Sur Fig. 3 les régions grises foncées sont identifiées comme appartenant à ce composé. La matrice claire est le liquide Sn-Zn. Les dendrites, dénotées par "3" sont du Zn pur. Le fait que la phase binaire Ti_6Sn_5 se trouve entourée par le composé ternaire (Fig.4) est un indice qu'initialement c'est le composé binaire qui se forme et par un flux de Zn de la matrice liquide, il se transforme en $\text{Sn}_4\text{Ti}_5\text{Zn}_{11}$.

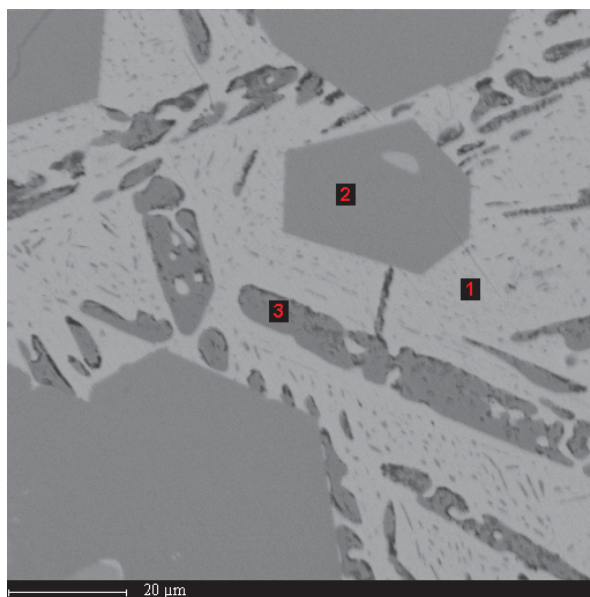


Figure 3. Micrographie du spécimen No. 3. Le liquide initialement présent a une composition presque eutectique (point 1), dendrites de Zn (point 3), phase solide (point 2) – les cristaux hexagonaux, correspondant à la formule $\text{Sn}_4\text{Ti}_5\text{Zn}_{11}$.

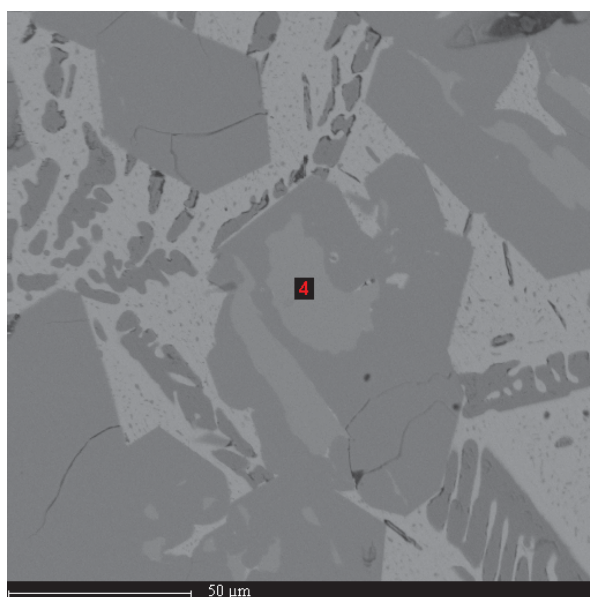


Figure 4. Le même échantillon. Le composé Ti_6Sn_5 (point 4) se trouve entouré par les cristaux de $\text{Sn}_4\text{Ti}_5\text{Zn}_{11}$.

4. CONCLUSION

Les équilibres de phases dans le système Sn-Ti-Zn à 600°C ont été étudiés. Les solubilités du troisième élément dans les extensions des phases binaires Ti-Zn et Ti-Sn ont été déterminées. Le zinc est plus soluble dans les phases Ti-Sn que l'étain dans les composés binaires Ti-Zn. La solubilité du zinc peut être expliquée par la différence faible des électronégativités et les rayons d'atome du titane et du zinc. Un composé ternaire, inconnu auparavant a été trouvé dans certains échantillons. Une coupe isotherme préliminaire du système Sn-Ti-Zn à 600°C a été proposée (Fig. 5).

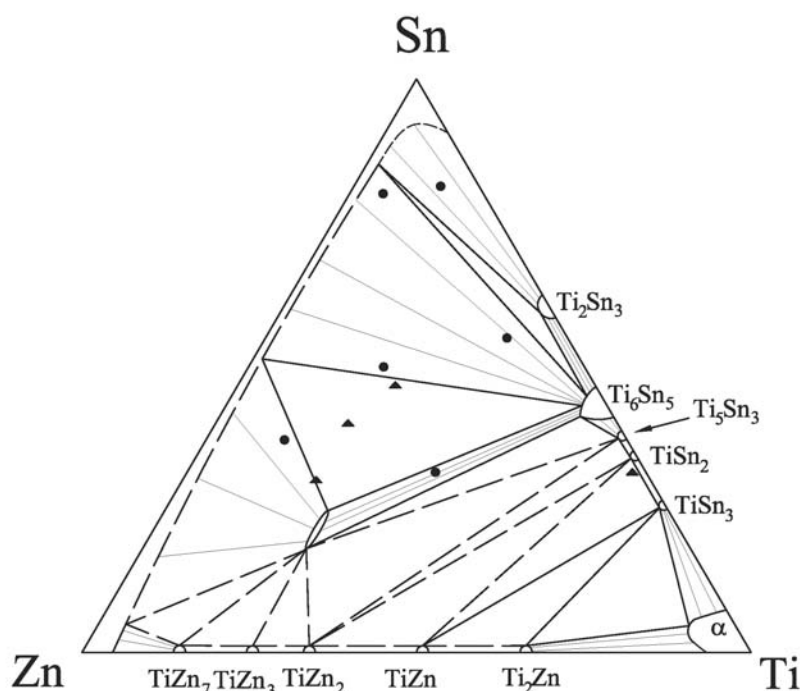


Figure 5. Coupe isotherme du système Sn-Ti-Zn à 600°C.

Références

- [1] U. Kattner et C. Handwerker, *Z. Metallkd.* 92 (2001) 740
- [2] D. Karpinos, L. Tuchinskii et A. Sapozhnikova, A. Panasyuk, V. Enevich, *Poroshk. Metall. (Kiev)* 3 (1983) 54
- [3] N. Koblyuk, L. Akselrud et R. Skolozdra, *Pol. J. Chem.* 73 (1999) 1465
- [4] G. Leone, P. Niessen et H.W. Kerr, *Metall. Trans. B* 6 (1975) 503
- [5] G. Leone et H. Kerr, *J. Crystal Growth* 32 (1976) 111
- [6] Kuper C., Peng W., Pisch A., Goesmann F. et Schmid-Fetzer R., *Z. Metallkd.* 89 (1998) 855
- [7] M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys* (2nd edn., McGraw-Hill, NY, 1958) pp. 1488.
- [8] T. Massalski, CD ROM: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, OH, USA, 1996.
- [9] W.L. Finlay, R.I. Jaffee, R.W. Parcel, and R.C. Durstein, *J. Met.*, 6 (1954) 25.
- [10] M.K. McQuillan, *J. Inst. Met.*, 84 (1955-1956) 307.
- [11] P. Pietrokowsky and E.P. Frink, *Trans. ASM*, 49 (1957) 339.
- [12] V.V. Glazova and N.N. Kurnakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 134 (1960).
- [13] T. Sato, S. Hukai, and Y. Huang, *J. Austr. Inst. Met.*, 5(2) (1960) 149.

- [14] V.N. Eremenko and T.Ya. Velikanova, *Zh. Neorg. Khim.*, 7 (1962) 1750.
- [15] J.H. Vucht, H.A. Brunning, H.C. Donkersloot, and A.H. Mesquita, *Phillips Res. Repts.*, 19 (1964) 407.
- [16] Savin, V. D. Gos. Nauchno-Issled. Proektn. Inst. Redkomet. Prom., Moscow, USSR. *Zh. Fiz. Khim.* (1973), 47(10), 2527-31
- [17] Pondarevskaya, O. V.; Petrenko, O. P.; Sudavtsova, V. S.; Lisnyak, V. V.; Stus, N. V. Ukrainian State University of food technologies, Kiev, Ukraine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2002), 67(3), 649-657.
- [18] C.T. Heycock and F.H. Neville, *J. Chem. Soc.*, 71, 383-405 (1897).
- [19] G. Tamman and H.J. Rocha, *Z. Metallkd.*, 25, 133-134 (1933) in German.
- [20] E. Schuermann and H. Traeger, *Arch. Eisenhütteswes.*, 32, 397-408 (1961)
- [21] V. Buck, *Z. Phys.*, 270, 209-214 (1974).
- [22] F. Vnuk and M.H. Ainsley, *J. Mater. Sci.*, 16, 1171-1176 (1981).
- [23] M. Srivastava, R.C. Sharma, *J. Phase Equilibria*, 146 (1993) 700.
- [24] E. Gebhardt, *Z. Metallkd.*, 33 (1941) 355.
- [25] E.A. Anderson, E.J. Boyle, P.W. Ramsey, *Trans. AIME*, 156 (1944) 278.
- [26] S. Shchukarev, M. Morozova, M. Li, *Zhur. Obshc. Khim.* 29 (1959) 2465.
- [27] M. Pelzel, *Metall.*, 15 (1961) 881.
- [28] W. Heine, U. Zwicker, *Z. Metallkd.*, 53 (1962) 380.
- [29] E.H. Rennhack, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236 (1966) 941.
- [30] J.A. Spittle, *Metallography*, 5 (1972) 423.
- [31] S. Goto, K. Esashi, S. Koda, S. Morozumi, *J. Jpn. Inst. Met.*, 37/4 (1973) 466.
- [32] R. Dobrev, V. Dimova, I. Georgiev, *Materialozn. Teknol.*, 5 (1977) 40.
- [33] J. Murray, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 5/1 (1984) 52.
- [34] A. Dobromyslov, *Instit. Metal Physics, NATO ASI Ser., Ser. 3* (1998) 165-174.
- [35] P. Pietrokowsky, *Trans. AIME*, 200 (1954) 219.
- [36] W. Piotrowski, *Zeszyty Nauk. Politech. Lodz. Mech.*, 10 (1963) 33.
- [37] S. Goto, K. Esashi, S. Koda, S. Morozumi, *J. Jpn. Inst. Met.*, 37/4 (1973) 466.
- [38] M. Saillard, G. Develey, C. Becele, *Acta Crystallogr.*, B37 (1981) 224.
- [39] JCPDS-ICDD, *Powder Diffraction Files*, CD-ROM, 1995.
- [40] G.P. Vassilev, X.J. Liu, K. Ishida, JALCOM, sous presse.
- [41] D.W.A. Sharp (editor) □ *Miall's Dictionary of Chemistry*, LONGMAN Group Ltd., Fifth edition, 1981.