

Ispitivanje fazne ravnoteže i karakterizacija legura preseka Bi-Cu0.5Ni0.5 ternarnog sistema Bi-Cu-Ni

BRANISLAV R. MARKOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

DRAGAN M. MANASIJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor

MIROSLAV D. SOKIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

VASO D. MANOJLOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

ALEKSANDRA S. PATARIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

MLADEN D. BUGARČIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 669.76'58'24

DOI: 10.5937/tehnika1705681M

Ternarni Bi-Cu-Ni sistem je veoma značajan zato što njegove legure pripadaju grupi potencijalnih, naprednih bezolovnih lemnih materijala na bazi Cu-Ni, za primenu na povišenim temperaturama. U ovom radu predstavljeni su rezultati ispitivanja fazne ravnoteže i karakterizacije legura u preseku Bi-Cu0.5Ni0.5 iz ugla bizmuta sa molskim odnosom Cu:Ni = 1:1. Ispitivanja su sprovedena korišćenjem različitih eksperimentalnih metoda – DTA, DSC, SEM-EDS, merenjem tvrdoće i električne provodljivosti, dok je termodinamički proračun urađen u skladu sa CALPHAD metodom primenom PANDAT programa.

Ključne reči: bezolovni lemovi, Bi-Cu-Ni sistem, fazna ravnoteža, karakterizacija

1. UVOD

Legure Pb-Sn sistema su najčešće korišćeni lemnih materijali u elektrotehnici i elektronskoj industriji zbog svoje niske cene i jedinstvene kombinacije fizičkih, hemijskih i mehaničkih osobina kao, i pouzdanosti u radu. Zbog visoke toksičnosti olova i uticaja na životnu sredinu, zabranjena je njegova upotreba (RoHS direktiva od 1. jula 2006. u EU) u elektronskim materijalima, a samim tim postavljeni su veliki izazovi pred istraživače na razvoj novih bezolovnih lemovi i lemnih materijala [1-6].

Legure na bazi bizmuta sa dodacima srebra, bakra i nikla predstavljaju perspektivne bezolovne lemове za elektronsku industriju, dok se nikl masovno koristi kao

jedan od konstitutivnih elemenata kontaktnih materijala u elektronskim uređajima. U svim varijantama mekih lemovi (Bi-Ag-Cu, Bi-Ag-Ni, Bi-Cu-Ni, npr.), bizmut u svakom od sistema predstavlja glavnu vezujuću komponentu, tako da se mogu ostvariti više temperature prerade u poređenju sa konvencionalnim lemovima na bazi kalaja. Osim toga, lemovi na bazi bizmuta predstavljaju ekološku alternativu sa visokom pouzdanošću u radu. Fazni dijagrami su najjednostavniji način za predstavljanje fazne ravnoteže u nekom sistemu. Poznavanje faznih dijagrama i stabilnosti odgovarajućih faza je obavezno za razumevanje i kontrolu procesa, kao što su kristalizacija, transformacije u čvrstom stanju i prateće mikrostrukturne promene. Kontrola mikrostrukture je često od suštinskog značaja za projektovanje mehaničkih ili drugih (magnetnih, električnih) svojstva.

Fazni dijagram pruža osnovne informacije za izradu novih bezolovnih materijala za lemljenje. Mnogobrojni autori razvili su termodinamičke baze podataka za fazne dijagrame koristeći metodu izračunavanja faznih dijagrama (CALPHAD), koja pruža izuzetno

Adresa autora: Branislav Marković, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Bulevar Franše d'Eperea 86

e-mail: b.markovic@itnms.rs

Rad primljen: 02.10.2017.

Rad prihvaćen: 08.10.2017.

koristan alat za projektovanje materijala jer značajno smanjuje količinu potrebnog eksperimentalnog rada. Na osnovu termodinamičkih proračuna dostupni su podaci o temperaturnom opsegu topljenja lemnog materijala, putanji solidifikacije i sklonosti ka formiranju intermetalnih faza.

Sistem Bi-Cu-Ni pripada grupi potencijalnih legura bezolovnih lemova u okviru sistema bezolovnih lemova na bazi Cu-Ni za primenu na povišenim temperaturama. Ovaj sistem predstavlja ekološki prihvatljivu alternativu lemovima na bazi Sn koji je nedavno ispitivan u okviru projekta COST MP0602 „HISOLD“ [7] i opisan je u dve reference [8, 9]. Gao i saradnici [8] ispitivali su fazne ravnoteže Bi-Cu-Ni sistema na 300, 400 i 500°C koristeći metalografiju i EPMA (electron probe microanalysis) na uravnoteženim legurama i difuzionim parovima, dok su Marković i saradnici [9] izvršili termodinamičko modelovanje sistema Bi-Cu-Ni CALPHAD metodom.

Imajući u vidu značaj poznavanja legure Bi-Cu-Ni za razumevanje procesa koji se dešavaju tokom lem-

ljenja i tokom eksploatacije uređaja, u ovom radu predstavljani su rezultati faznih ravnoteža i karakterizacija legura u preseku Bi-Cu_{0.5}Ni_{0.5} sistema Bi-Cu-Ni. Istraživanja su izvedena korišćenjem različitih eksperimentalnih metoda – DTA, DSC, SEM-EDS, merenjem tvrdoće i električne provodljivosti.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitani uzorci su odabrani duž vertikalnog preseka Bi-Cu_{0.5}Ni_{0.5} u sistemu Bi-Cu-Ni. Za sva eksperimentalna istraživanja, čiji će rezultati biti prezentovani u ovom radu, korišćeni su čisti metali - Bi, Cu, Ni čistoće veće od 99,99 mas. Uzorci su pripremljeni indukcionim topljenjem čistih metala u zaštitnoj atmosferi argona. Ukupan gubitak mase pripremljenih ingota bio je manji od 1 mas%.

Uzorci legura, nakon topljenja homogenizovani su žarenjem u trajanju od dva sata na 800°C pod zaštitnom atmosferom argona, a potom lagano hlađeni sa peći do sobne temperature. Sastav i mase ispitivanih uzoraka date su u tabeli 1.

Tabela 1. Sastav i masa (u g) ispitivanih uzoraka

Oznaka uzorka	x _{Bi}	x _{Cu}	x _{Ni}	m _{Bi}	m _{Cu}	m _{Ni}
A1	0,1	0,45	0,45	1,65183	2,26027	2,0879
B1	0,2	0,4	0,4	2,76507	1,68159	1,55335
C1	0,3	0,35	0,35	3,56621	1,26514	1,16866
D1	0,4	0,3	0,3	4,17036	0,95108	0,87855
E1	0,5	0,25	0,25	4,64223	0,7058	0,65197
F1	0,6	0,2	0,2	5,02097	0,50892	0,47011
G1	0,7	0,15	0,15	5,33168	0,34741	0,32092
H1	0,8	0,1	0,1	5,59117	0,21252	0,19631
J1	0,9	0,05	0,05	5,81115	0,09817	0,09068

Određivanja karakterističnih temperatura faznih transformacija legura ispitivanog sistema vršena su primenom termijske analize - DTA/DSC metodom.

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC - Differential Scanning Calorimetry) je metoda ispitivanja termijskih svojstava supstanci koja se bazira na merenju razlike toplotnog fluksa ka uzorku i ka termički inertnom etalonu pri njihovom istovremenom zagrevanju. Pomenute razlike toplotnih flukseva su posledica različitih fizičkih i hemijskih procesa koji su praćeni promenom entalpije, kao što su fazne transformacije (topljenje, ključanje, promena kristalne strukture), desorpcija gasova ili para, različite pirolitičke hemijske reakcije, itd.

DTA/DSC ispitivanja su izvođena na uređaju za simultanu termijsku analizu materijala (TGA, DTA, DSC) SDT Q600 (TA Instruments), koji radi u opsegu

temperatura od sobne do 1500°C, sa vakuumom do max 7 Pa i brzinom zagrevanja od 0.1 do 100°C/min. Temperatura se meri pomoću termoparova tip R (Pt/Pt-Rh), a maksimalna masa uzorka je 200 mg. Tiglovi za uzorak i referentni materijal su izrađene od platine ili glinice (pri čemu se tiglovi od glinice koriste za uzorke koji reaguju sa platninom i za temperaturu iznad 1000°C). Preciznost merenja je ± 2%.

Ekperimenti su vršeni u atmosferi argona, a tiglovi su bili od glinice (Al₂O₃). Uzorci mase 50 mg ispitivani su uz konstantnu brzinu zagrevanja od 5°C/min. U cilju dobijanja reproduktivnih rezultata svako merenje je ponovljeno, ali nisu pronađena značajna odstupanja temperatura između prve i ponovljene serije DTA/DSC merenja.

Ukupni hemijski sastavi uzoraka i hemijski sastavi ravnotežnih faza određeni su na skenirajućem

elektronskom mikroskopu JEOL JSM-5800 opremljenim EDS analizatorom OXFORD ISIS 3.2, koji poseduje rezoluciju od 5 nm na 20 kV i maksimalno uvećanje do 300.000 puta. Električna provodljivost ispitivanih legura merena je pomoću standardnog aparata - SIGMATEST 2.069-Foerster, instrumenta za merenje električne provodljivosti metala i legura, koji ne poseduju feromagnetna svojstva. Ovaj instrument se koristi za merenje električne provodljivosti na osnovu kompleksne impedanse merne sonde. Prečnik merne sonde je 8 mm, merni opseg od 0.5 do 65 MS/m (1% - 112% IACS), 5 radnih frekvencija. Merenja tvrdoće izvršena su standardnom procedurom prema Vickers-u. Uzorci su pripremljeni bez upotrebe sredstva za nagrizanje za razvoj mikrostrukture.

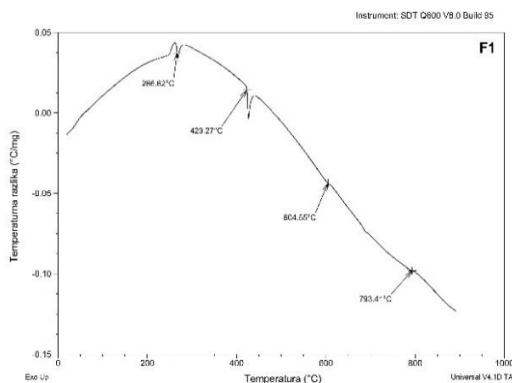
3. REZULTATI I DISKUSIJA

U cilju ispitivanja temperatura faznih transformacija ternarnog sistema Bi-Cu-Ni, primenom metoda diferencijalne termijske analize (DTA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC), ispitano je četiri uzoraka sa 60, 70, 80 i 90 at.% Bi duž odabranog preseka iz ugla bizmuta sa molskim odnosom Cu:Ni=1:1.

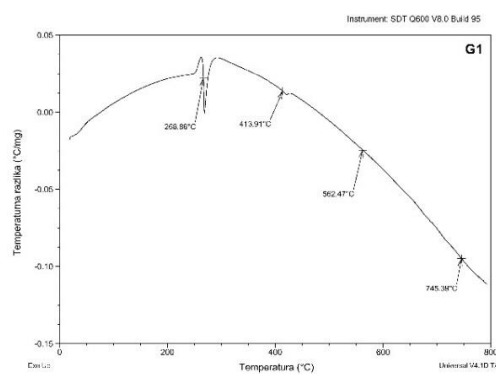
Ispitivani uzorci su nakon homogenizacije zagrevani brzinom zagrevanja od 5°C/min, pri čemu su dobijene krive zagrevanja na osnovu kojih su određene karakteristične temperature faznih transformacija uključujući i likvidus temperaturu, prezentovane u tabeli 2. Karakteristične DTA krive zagrevanja uzoraka F1 i G1 prikazane su na slici 1.

Tabela 2. DTA/DSC rezultati za ispitivane uzorke u preseku Bi-Cu0.5Ni0.5 [9]

Uzorak	Sastav uzorka (at.%)	Temperatura (°C)	
		Fazne transformacije	Likvidus
F1	Bi ₆₀ Cu ₂₀ Ni ₂₀	266, 423, 604	793
G1	Bi ₇₀ Cu ₁₅ Ni ₁₅	266, 413, 562	745
H1	Bi ₈₀ Cu ₁₀ Ni ₁₀	267, 419	686
J1	Bi ₉₀ Cu ₅ Ni ₅	265, 424	544



a)



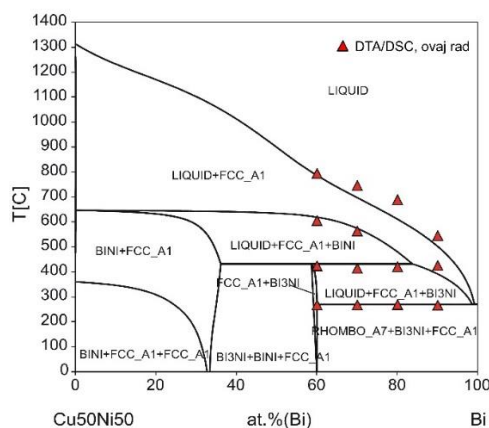
b)

Slika 1 - DTA krive (a) uzorka F1 i (b) uzorka G1

Pored navedenih termijskih ispitivanja izvršen je i proračun karakterističnog vertikalnog preseka iz ugla bizmuta sa molskim odnosom Cu:Ni=1:1 primenom PANDAT programa Vs.8.0 [10, 11]. Ovaj optimizirani fazni dijagrami, zajedno sa DTA/DSC rezultatima iz ovog rada prikazan je na slici 2.

U vertikalnom preseku Bi-Cu0.5Ni0.5 se javlja područje primarne kristalizacije LIQUID + FCC_A1, kao i kristalizaciona područja LIQUID + FCC_A1 + BINI i LIQUID + FCC_A1 + BI3NI. Kroz ovaj presek prolaze ravni sledećih nonvarijantnih reakcija na datim proračunatim temperaturama:

- ternarna kvazi-peritektička reakcija na 430,5 °C: LIQUID+BINI↔FCC_A1+BI₃NI (U1)
- ternarna eutektička reakcija na 268,7 °C: LIQUID↔FCC_A1+BI₃NI+RHOMBO_A7 (E1)



Slika 2 - Proračunati vertikalni presek Bi-Cu0.5Ni0.5 upoređen sa rezultatima termijske analize iz ovog rada [9]

Može se primetiti da su eksperimentalni rezultati termalne analize (DTA/DSC) iz ovog rada u veoma dobrom slaganju sa proračunatim faznim dijagramom.

Dalja karakterizacija ispitivanih legura u sistemu Bi-Cu-Ni izvršena je pomoću SEM-EDS analize i merenjem tvrdoće i električne provodljivosti.

Strukturna analiza izvršena SEM-EDS metodom potvrdila je da se sistem Bi-Cu-Ni sastoji od pet faza (liquid, RHOMBO_A7 (Bi), FCC_A1 (Cu, Ni), BiNi i Bi₃Ni), što je u skladu sa njegovim kristalografskim podacima [12].

Dobijeni rezultati merenja tvrdoće metodom Vickers-a ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka iz ugla bizmuta sa molskim odnosom Cu:Ni=1:1 prezetovani su u tabeli 3.

Može se primetiti da sa porastom sadržaja bizmuta u leguri vrednost tvrdoće opada.

Tabela 3. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Bi-Cu0.5Ni0.5

Oznaka uzorka	HV5
A1	142,6
B1	126,3
C1	108,8
D1	85,2
E1	71,6
F1	59,7
G1	35,6
H1	20,7
J1	15,3

Dobijeni rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka iz ugla bizmuta sa molskim odnosom Cu:Ni=1:1 prezetovani su u tabeli 4 (tri seta merenja).

Tabela 4. Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka preseka Bi-Cu0.5Ni0.5 (tri seta merenja)

Oznaka uzorka	Elektroprovodljivost (MS/m)		
	1,678	1,675	1,681
A1	1,678	1,675	1,681
B1	1,534	1,533	1,524
C1	1,252	1,248	1,251
D1	1,173	1,172	1,173
E1	1,1150	1,1142	1,1148
F1	0,9839	0,9847	0,9842
G1	0,9658	0,9686	0,9675
H1	0,9401	0,9388	0,9365
J1	0,9071	0,9039	0,9025

Može se primetiti da sa porastom sadržaja bizmuta u leguri električna provodljivost opada, što je u skladu sa električnom provodljivošću čistog bizmuta ($\approx 0,867$ MS/m [13, 14]). Pad elektroprovodljivosti sa porastom sadržaja bizmuta je posledica uticaja dominantnih faza u strukturi, i to faza na bazi bizmuta BiNi, Bi₃Ni i RHOMBO_A7, koje utiču na njeno snižavanje.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu izvršena je karakterizacija legura sistema Bi-Cu-Ni, iz preseka Bi-Cu0.5Ni0.5 korišćenjem različitih eksperimentalnih metoda, kao što su DTA/DSC, SEM-EDS, i merenjem tvrdoće i električne provodljivosti. Fazni dijagram ovog preseka proračunat je termodinamičkim modelovanjem pomoću PANDAT programa, a potvrđen je DTA/DSC i SEM-EDS rezultatima. Izmerene vrednosti tvrdoće i električne provodljivosti smanjuju se sa povećanjem koncentracije bizmuta u svim ispitanim legurama.

Dobijeni rezultati predstavljaju doprinos boljem poznavanju termičkih, strukturnih, mehaničkih i električnih osobina legura sistema Bi-Cu-Ni kao novog potencijalnog bezolovnog lemnog materijala za primenu na povišenim temperaturama.

5. ZAHVALNICA

Rezultati prikazani u radu predstavljaju deo istraživanja na projektima OI172037 i TR34023 čiju realizaciju finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Li Y, Wong C. P. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 51, No. 1-3, pp. 1-35, 2006.
- [2] Laurila T, Vuorinen V, Kivilahti JK. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 49, No. 1-2, pp. 1-60, 2005.
- [3] Takaku Y, Ohnuma I, Kainuma R, Yamada Y, Yagi Y, Nishibe Y, Ishida K. Development of Bi-base hightemperature Pb-free solders with second-phase dispersion: Thermodynamic calculation microstructure, and interfacial reaction, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 35, No. 11, pp. 1926-1935, 2006.
- [4] Lalena J. N, Dean N. F, Weiser M. W. Experimental investigation of Ge-doped Bi-11Ag as a new Pb-free solder alloy for power die attachment, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 31, No. 11, pp. 1244-1249, 2002.
- [5] Rettenmayr M, Lambracht P, Kempf B, Graff M. High Melting Pb-Free Solder Alloys for Die-Attach

- Applications, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 7, No. 10, pp. 965-969, 2005.
- [6] Dinsdale A. T, Kroupa A, Vizdal J, Vrestal J, Watson A, Zemanova A. COST 531 Database for Lead-free Solders, Ver. 2.0, 2006, unpublished research, COST531 Homepage, 2006.
- [7] HISOLD - Advanced Solder Materials for High Temperature Application ; [citirano 15.09.2017]. Dostupno na: <http://www.ipm.cz/projects-hisold-advanced-solder-materials-for-high-temperature-application.html>.
- [8] Gao F, Liu X, Takaku Y, Ohnuma I, Ishida K. Experimental investigation and thermodynamic calculation in the Ag–Bi–Ni and Cu–Bi–Ni systems, *Journal of Materials Research*, Vol. 24, No. 8, pp. 2644-2653, 2009.
- [9] Marković B, Živković D, Vrešćal J, Manasijević D, Minić D, Stajić-Trošić J, Todorović R. Experimental study and thermodynamic remodeling of the Bi-Cu-Ni system, *CALPHAD*, Vol. 34, No. 3, pp. 294-300, 2010.
- [10] CompuTherm LLC; [citirano 10.09.2017]. Dostupno na: <http://www.computherm.com>
- [11] Cao W, Chen S-L, Zhang F, Wu K, Yang Y, Chang YA, Schmid-Fetzer R, Oates WA. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation, *CALPHAD*, Vol. 33, No. 2, pp. 328-342, 2009.
- [12] Dinsdale A, Watson A, Kroupa A, Vrestal J, Zemanova A, Vizdal J. *COST Action 531 - Atlas of Lead free soldering*: COST office, Brussels, pp. 124, 2008.
- [13] Chemicool; [citirano 10.09.2017]. Dostupno na: <http://www.chemicool.com>
- [14] Periodictable; [citirano 12.09.2017]. Dostupno na: <http://periodictable.com/Properties/A/ElectricalConductivity.an.html>.

SUMMARY

PHASE EQUILIBRIA STUDY AND CHARACTERIZATION OF THE ALLOYS IN THE BiCu0.5Ni0.5 SECTION OF THE Bi-Cu-Ni SYSTEM

The Bi-Cu-Ni system is a very significant, because its alloys belong to the group of potential Cu-Ni-based advanced lead-free solder materials for high temperature application. The results of phase equilibria investigation and characterization of the alloys selected in the Bi-Cu0.5Ni0.5 section from bismuth corner with molar ratio Cu:Ni = 1:1, are presented in this paper. The investigations were performed using different experimental methods – DTA, DSC, SEM-EDS, hardness and electrical conductivity measurements, while thermodynamic calculation was done according to the CALPHAD method using PANDAT software.

Key words: *lead-free solders, Bi-Cu-Ni system, phase equilibria, characterization*