

TERMODINAMI KI PRORA UN Bi Cu Sn FAZNOG DIJAGRAMA***Desimir Petkovi¹⁾, Jelena Petkovi¹⁾, Milomir Mijatovi²⁾, Irma Dervišević¹⁾,
Duško Minić¹⁾**Kategorija rada:
PREGLEDNI RAD

AFILIJACIJA/ADRESA:

1) Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica

2) Visoka tehnička mašinska škola strukovnih studija Trstenik

Rezime: Izrađene su likvidus površine I izotermalna sekcija na 400°C. Dobljeni rezultati su eksperimentalno verifikovani na uzorcima legura sa sastavima koji odgovaraju karakterističnim vertikalnim sekcijama: Cu:Sn=1, Cu:Sn=1:3, Bi:Cu=1:3, Bi:Cu=1 i Bi:Cu=3:1. Temperature faznih prelaza su utvrđene Diferencijalnom Termičkom Analizom (DTA) i Diferencijalnom Pretražnom Kalorimetrijom (DSC). Ispitivanje mikrostrukture I faznog sastava je ispitano uz pomoć Skeniranja Elektronske Mikroskopije (SEM) sa Energijsko Disperzivnom Spektrometrijom (EDS).

Cljučne riječi: Bi-Cu-Sn ternarni sistem, fazni dijagrami, termalna analiza, termodinamičke predviđanja.

1. UVOD

Bi-Cu-Sn ternarni sistem je jedan od mogućih sistema, koji bi trebao da bude ispitan sa aspekta interakcije lemljenja sa podlogama. U ovom radu, temperature faznih prelaza Bi-Cu-Sn ternarnih sistema su ispitivane preko DTA i DSC.

Eksperimentalni rezultati su upoređivani sa rezultatima termodinamičkog predviđanja baziranog na binarnom sistemu, na osnovu 4.4 SGTE vrednosti Gibbs energija za iste elemente (Verzija 4.4 SGTE unarna baza podataka) i termodinamičkih binarnih baza podataka uključenih u COST 531 termodinamičku bazu podataka (Dinsdale *et al.*, 2006).

2. PREGLED PODATAKA IZ LITERATURE

Sprovedeno je nekoliko studija koje se tiču Bi-Cu-Sn ternarnih sistema. Likvidus projekcija, deo sistema bogat Sn-om i izrađena unata invarijantna ravnoteža Bi-Cu-Sn sistema, izvedeni iz binarnih termodinamičkih opisa, su takođe predstavljani u radu (Kattner *et al.*, 1994). Prijavljene su entalpije mešanja te nih ternarnih Bi-Cu-Sn legura na 800 °C u velikom rasponu sastava (Ipser *et al.*, 2007). Određena je i aktivnost bizmuta u tečnim razvodnim Bi-Cu-Sn legurama, uz pomoć metode ravnoteže zasićenja isparavanjem metala na 1373 K (Wnuk *et al.* 2005). Parcijalne i integralne entalpije mešanja te nih ternarnih Bi-Cu-Sn legura na 800 °C su određivane kroz 9 sekcija u širokom rasponu sastava (Flandorfer *et al.*, 2008). Formiranje i rast intermetalnih faza Cu/In-Bi/Cu interkonekcija lemljenih difuzijom su takođe ispitane. (Wojewoda-Budka *et al.*, 2009)

3. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Uzorci legure su pripremljeni od bizmuta, bakra i kalaja visoke čistote (99,999%), koje proizvodi Alfa Aesar (Nemačka). Uzorci su pripremani na sledeći način: mešavine (~2 g) od metala su usitnjavane i zatim su bivačane u kvarcne cevi pod vakuumom i stavljanje u otporne peći. Zapečene cevi koje su sadržale pomešane elemente su postepeno zagrevane do tačke topljenja Cu (1083°C). Uzorci su bili dobro promešani a zatim su se držali na toj istoj temperature 30 minuta. Kvarcne cevi su

zatim vačene iz peći i ostavljane da se suše na vazduhu na sobnoj temperature. Nakon toga, zapečene kvarcne cevi sa uzorcima koji su bili namenjeni za SEM-EDS analizu su zagrevane u električnim otpornim pećima dok se ne dostigne temperatura žarenja od 400°C. Na ovoj temperature, uzorci su žareni više od 200 h, a zatim su odmah bili hlađeni u ledenoj vodi.

Temperature faznih prelaza su određivane pomoću metoda DTA i DSC. DTA merenja su obavljena na derivatografu MOM Budapest pod sledećim uslovima: tečna argon-atmosfera, uzorci mase od oko 1 g, glinica kao referentni materijal, stopa zagrevanja od 5°C/min. DSC merenja su obavljena na SDT Q600 (TA Instrumenti), pod tečnom argon-atmosferom, sa uzorcima mase 50 mg i stopom zagrevanja od 5°C/min.

Za ispitivanje mikrostrukture i za određivanje faznog sastava korišćena je Skenirajuća Elektronska Mikroskopija, SEM (JEOL JSM 6460) Energijsko Disperzivnom Spektrometrijom, EDS (Oxford Instrumenti).

4. TERMODINAMI KI MODELI

Isti vrsti elementi u njihovom stabilnom obliku na 298.15 K i pod pritiskom od 1 bara su odabrani referentna stanja za sisteme (SER). Korišćena je Verzija 4.4 SGTE unarne baze podataka (naučna grupa Termodata Evropa) faznih stabilnosti za stabilna i metastabilna stanja istih elemenata (Verzija 4.4 SGTE unarna baza podataka).

Termodinamički podaci za Bi-Cu sistem su uzeti iz literature (Teppo *et al.*, 1989), za Bi-Sn sistem objavljeni su termodinamički podaci (Vizdal *et al.*, 2007), i termodinamički podaci za sistem Cu-Sn su takođe uzeti iz literature (Liu *et al.*, 2001). Svi ovi podaci su uključeni u bazu podataka COST 531 za bezolovno lemljenje (Dinsdale *et al.*, 2006).

Faze konstitutivnih binarnih podsistema uzete u obzir za termodinamičko predviđanje zasnovano na binarnom sistemu, njihove kristalne strukture i termodinamički opisi su navedeni u tabeli 1.

*Rad je podržalo Ministarstvo za Nauku Republike Srbije (Projekat br. 142043). Proračuni su vršeni uz pomoć ThermoCalc i Pandat 8.1 softvera.

Tabela 1. Faze, kristalne structure i opisi modela

Faza	Struktur-bericht Simbol	Opšti nazivi	COST 531 naziv termodinami ke baze podataka	Prototip	Pirsonov simbol	Model
Liquid	n/a	L	LIQUID	n/a	n/a	(Bi,Cu,Sn) ₁
Fcc	A1	(Cu)	FCC_A1	Cu	cF4	(Bi,Cu,Sn) ₁ (Va) ₁
Bcc	A2	(beta Cu), beta	BCC_A2	W	cl2	(Bi,Cu,Sn) ₁ (Va) ₃
Bct	A5	(Sn), (beta Sn)	BCT_A5	beta Sn	tI4	(Bi,Sn) ₁
Rho	A7	(Bi)	RHOMBO_A7	alpha As	hR2	(Bi,Sn) ₁
Cu ₄₁ Sn ₁₁	...	delta	CU41SN11	...	cF416	Cu _{0.788} Sn _{0.212}
Cu ₁₀ Sn ₃	...	zeta	CU10SN3	...	hP26	Cu _{0.769} Sn _{0.231}
Cu ₃ Sn	...	epsilon	CU3SN	...	oC80	Cu _{0.75} Sn _{0.25}
Cu ₆ Sn ₅	B8 ₁	eta, Cu ₆ Sn ₅ h	CUIN_ETA	NIAs	hP4	(Cu) _{0.545} (Cu,Sn) _{0.122} (Sn) _{0.333}
Cu ₆ Sn ₅ [*]	...	eta [*] , Cu ₆ Sn ₅ l	CU6SN5_P	Cu _{0.545} Sn _{0.455}

Optimalni termodinami ki parametri koriš eni za prora un su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Optimalni termodinami ki parametri za konstitutivne binarne baze podataka koriš eni u ovoj studiji

LIQUID, CONSTITUENTS: BI,CU,SN	
L(LIQUID,BI,CU:0) = +20747.5-5.85*T	[6,1]
L(LIQUID,BI,CU:1) = -4925+2.55*T	[6,1]
L(LIQUID,BI,CU:2) = +4387.5-2.3*T	[6,1]
L(LIQUID,BI,SN:0) = +500+1.5*T	[7,1]
L(LIQUID,BI,SN:1) = -100-0.135*T	[7,1]
L(LIQUID,CU,SN:0) = -9002.8-5.8381*T	[8,1]
L(LIQUID,CU,SN:1) = -18936.316+2.339*T	[1]
L(LIQUID,CU,SN:2) = -14122.6+52.942*T-7.057*T*LN(T)	[1]
FCC_A1	
2 SUBLATTICES, SITES 1: 1, CONSTITUENTS: BI,CU,SN: VA	
L(FCC_A1,BI,CU:VA:0) = +50*T	[6,1]
L(FCC_A1,BI,SN:VA:0) = 2000	[1]
L(FCC_A1,CU,SN:VA:0) = -11106.95+2.0791*T	[1]
L(FCC_A1,CU,SN:VA:1) = -15718.018+5.9254696*T	[1]
RHOMBO_A7, CONSTITUENTS: BI,SN	
L(RHOMBO_A7,BI,SN:0) = +19720.22.6*T	[7,1]
L(RHOMBO_A7,BI,SN:1) = -5760+13.834*T	[7,1]
BCT_A5, CONSTITUENTS: BI,SN	
L(BCT_A5,BI,SN:0) = +3500-1.038*T	[7,1]
L(BCT_A5,BI,SN:1) = -3710	[7,1]
BCC_A2	
2 SUBLATTICES, SITES 1: 3, CONSTITUENTS: BI,CU,SN: VA	
L(BCC_A2,BI,CU:VA:0) = +50*T	[1]
L(BCC_A2,BI,SN:VA:0) = 2000	[1]
L(BCC_A2,CU,SN:VA:0) = -32656.8+25.015776*T	[8,1]
L(BCC_A2,CU,SN:VA:1) = -13862.5-32.0218*T	[8,1]
L(BCC_A2,CU,SN:VA:2) = -4175.47+5.0083*T	[8,1]
CUIN_ETA	
3 SUBLATTICES, SITES 0.545: 0.122: 0.333, CONSTITUENTS: CU: CU,SN: SN	
G(CUIN_ETA,CU:CU:SN:0)-0.667 H298(FCC_A1,CU:0)-0.333 H298(BCT_A5,SN:0) = +3200+2*T+0.667*GHSERCU+0.333*GHSERSN	[8,1]
G(CUIN_ETA,CU:SN:SN:0)-0.545 H298(FCC_A1,CU:0)-0.455 H298(BCT_A5,SN:0) = -6869.5-0.1589*T+0.545*GHSERCU+0.455*GHSERSN	[8,1]
L(CUIN_ETA,CU:CU,SN:SN:0) = -8300	[8,1]
CU6SN5_P	
2 SUBLATTICES, SITES 0.545: 0.455, CONSTITUENTS: CU: SN	
G(CU6SN5_P,CU:SN:0)-0.545 H298(FCC_A1,CU:0)-0.455 H298(BCT_A5,SN:0) = -7129.7+0.4059*T+0.545*GHSERCU+0.455*GHSERSN	[8,1]
CU41SN11	
2 SUBLATTICES, SITES 0.788: 0.212, CONSTITUENTS: CU: SN	
G(CU41SN11,CU:SN:0)-0.788 H298(FCC_A1,CU:0)-0.212 H298(BCT_A5,SN:0) = -6323.5-1.2808*T+0.788*GHSERCU+0.212*GHSERSN	[8,1]
CU10SN3	
2 SUBLATTICES, SITES 0.769: 0.231, CONSTITUENTS: CU: SN	
G(CU10SN3,CU:SN:0)-0.769 H298(FCC_A1,CU:0)-0.231 H298(BCT_A5,SN:0) = -6655.1-1.485*T+0.769*GHSERCU+0.231*GHSERSN	[8,1]
CU3SN	
2 SUBLATTICES, SITES 0.75: 0.25, CONSTITUENTS: CU: SN	
G(CU3SN,CU:SN:0)-0.75 H298(FCC_A1,CU:0)-0.25 H298(BCT_A5,SN:0) = -8194.2-0.2043*T+0.75*GHSERCU+0.25*GHSERSN	[8,1]

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Ekperimentalno utvr ene temperature faznih prelazaka ispitivanih legura, za sva tri karakteristi na vertikalna dela ternarnog Bi-Cu-Sn sistema, prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3. Temperature faznih prelazaka dobijene uz pomo metoda DTA i DSC

Sastav uzorka	Temperature faznih prelaza [K]	
	Temperatura likvidusa	Ostale maksimalne temperature
x(Bi)	Cu:Sn=1	
0.2	904	411; 544
0.4	927	419; 472
0.6	936	414; 505
0.7	907	414; 472; 517
x(Bi)	Cu:Sn=1:3	
0.2	801	413; 625
0.3	814	407
0.4	825	408
0.6	838	414; 477
0.8	812	415; 508
x(Sn)	Bi:Cu=1	
0.2	996	413; 482; 506; 948
0.3	939	417; 473
0.4	902	413; 466; 526
0.5	855	417; 560
0.6	802	407; 442
0.7	757	413; 457; 632
0.8	702	412; 476; 653
x(Sn)	Bi:Cu=3:1	
0.2	920	414; 473; 501
0.4	846	413; 462; 523
0.5	781	413
0.6	760	414
0.8	619	412; 460
x(Sn)	Bi:Cu=1:3	
0.3	938	471
0.4	908	413; 576
0.5	861	413; 575
0.6	816	410
0.7	772	413; 642

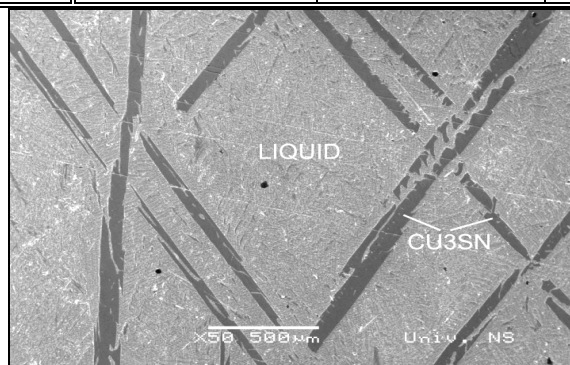
Tri karakteristi na vertikalna dela ternarnog Bi-Cu-Sn sistema su odredena na osnovu podataka iz literature. Vertikalni delovi su uzeti iz sva tri ugla, Bi, Cu i Sn sa molarnim odnosom jednakim: Cu:Sn=1, Cu:Sn=1:3, Bi:Cu=1:3, Bi:Cu=1 i Bi:Cu=3:1, respektivno.

Dva uzorka su ispitana uz koriš enje SEM-EDS metoda i njihovi sastavi su predstavljeni u tabeli 4, kao i izra unata i ekperimentalno utvr ena (SEM-EDS) ravnoteža sastava na 400°C.

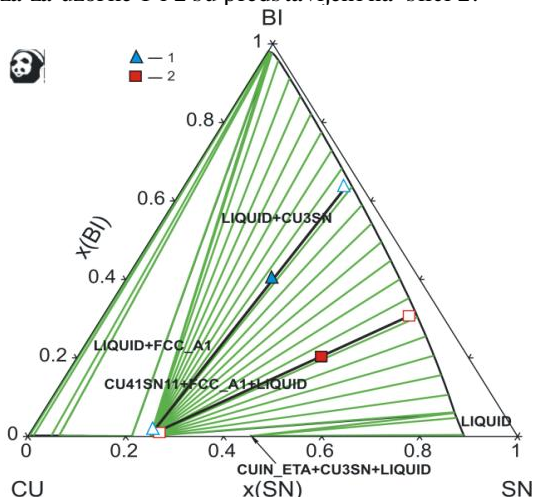
Mikrostruktura uzorka 1 je prikazana na slici 1. Može se jasno videti prisustvo dve faze na mikrofotografiji: LIQUID i CU3SN.

Tabela 4. Izra unati i eksperimentalno utvr eni sastavi faza u ternarnom Bi-Cu-Sn sistemu na 400°C

Uzorak	Ukupni eksp. sastav /% at.	Teorijski predvi ene faze	Eksperimentalno utvr ene faze	Sastav faze					
				Bi / % at.		Cu / % at.		Sn / % at.	
				eksp.	izra .	eksp.	izra .	eksp.	izra .
1.	40 Bi 30 Cu 30 Sn	LIQUID CU3SN	LIQUID CU3SN	0.628	0.6336	0.034	0.02	0.338	0.3457
				0.004	0.0016	0.739	0.7485	0.257	0.2499
2.	20 Bi 30 Cu 50 Sn	LIQUID CU3SN	LIQUID CU3SN	0.305	0.3035	0.059	0.053	0.636	0.6435
				0.004	0.0016	0.739	0.7485	0.257	0.2499

**Slika 1.** SEM-mikrograf uzorka 2.

Izra unati izotermalni deo ternarnog Bi-Cu-Sn sistema na 400°C i eksperimentalno utvr en sastav faza za uzorke 1 i 2 su predstavljeni na slici 2.

**Slika 2.** Izotermalni deo ternarnog Bi-Cu-Sn binarnog sistema na 400°C i eksperimentalne vrednosti sastava faza za uzorke 1 i 2 (puni simboli se odnose na celokupni sastav a prazni na sastav jedne faze)

Prisustvo jednofaznih regiona (LIQUID), dvofaznih regiona (LIQUID+CU3SN i LIQUID + FCC_A1), kao i trofaznih regiona ((CU41SN11 + FCC_A1 + LIQUID) i (CUIN_ETA+CU3SN+LIQUID)) je predstavljeno na Slici 4.

Može se zaključiti da se izra unati i eksperimentalno utvr eni fazni sastavi relativno dobro slažu, kao što je prikazano u tabeli 4 i slici 2.

Invarijantne reakcije ternarnih Bi-Cu-Sn sistema su navedene u tabeli 5, kao i temperature reakcije i tipovi tih invarijantnih reakcija.

Tabela 5. Predvi ene invarijantne reakcije ternarnih Bi-Cu-Sn sistema

T / K	Reakcija	Tip
1012,8	LIQUID + FCC_A1 -> BCC_A2 + LIQUID	U1
933,75	LIQUID + BCC_A2 -> LIQUID + CU3SN	U2
905,45	BCC_A2 + CU3SN -> LIQUID + CU10SN3	U3
840,44	BCC_A2 + CU10SN3 -> LIQUID + CU41SN11	U4
813,19	LIQUID + CU10SN3 -> CU3SN + CU41SN11	U5

796,63	BCC_A2 -> LIQUID + FCC_A1 + CU41SN11	E1
622,76	LIQUID + CU41SN11 -> CU3SN + FCC_A1	U6
543,57	LIQUID -> CU3SN + RHOMBO_A7 + FCC_A1	E2
475,99	LIQUID + CU3SN -> CUIN_ETA + RHOMBO_A7	U7
460,61	BCT_A5 + CUIN_ETA -> LIQUID + CU6SN5_P	U8
460,45	LIQUID + CUIN_ETA -> RHOMBO_A7 + CU6SN5_P	U9
411,46	LIQUID -> RHOMBO_A7 + CU6SN5_P + BCT_A5	E3

Postoji dvanaest invarijantnih reakcija u ovom sistemu; od kojih su tri eutektike (označene u Tabeli II kao tip E) i devet su QUASI-PERITECTIC (označene sa U). Postoji devet osnovnih regiona kristalizacije, od kojih su četiri velika: CU3SN, CUIN_ETA, BCC_A2 i FCC_A1, i pet regiona osnovne kristalizacije koji su mali: BCT_A5, CU6SN5_P, RHOMBO_A7, CU41SN11 i CU10SN3. U sistemu takođe postoji i regija sa segregacijom u tečnom stanju. U ternarnom Bi-Cu-Sn sistemu postoji pet intermetalnih jedinjenja: CU3SN, CU41SN11, CU10SN3, CUIN_ETA i CU6SN5_P.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu, bavili smo se termodinami kim prora unom Bi-Cu-Sn faznog dijagrama. Temperature faznih prelaza pomenutih ternarnih sistema su ispitivane preko DTA i DSC, a zatim su dobijeni rezultati poređeni sa rezultatima termodinami kog predviđanja baziranog na binarnom sistemu, na osnovu 4.4 SGTE vrednosti Gibbs energija za iste elemente (Verzija 4.4 SGTE unarna baza podataka) i termodinami kih binarnih baza podataka uključenih u COST 531 termodinami ku bazu podataka (Dinsdale *et al.*, 2006).

Fazni dijagram ternarnih Bi-Cu-Sn sistema je dobijen uz pomoć optimiziranih podataka iz literature za termodinami ke parametre konstitutivnih binarnih sistema uz korišćenje CALPHAD metode. Može se zaključiti da sistem ima dvanaest invarijantnih reakcija. Eksperimentalnom verifikacijom pomoću utvr enih temperatura faznih transformacija može se zaključiti da je fazni dijagram dobro izra unat. Takođe, dobijeno je dobro slaganje između izra unatih i eksperimentalno utvr enih sastava faza na dva ispitivana uzorka, koji su sastavi bili u regiji vertikalnog dela na 400°C.

LITERATURA

- [1] Dinsdale, A.T., Kroupa A., Vízdal J., Vrestal J., Watson A., Zemanova A.: COST531 Database for Lead-free Solders, Ver. 2.0, (2006), unpublished research.

- [2] Flandorfer H., Sabbar A., Luef C., Rechchach M. and Ipser H., *Thermochimica Acta*, **472** (1-2) (2008)1-10
- [3] Ipser H., Flandorfer H., Luef C., Schmetterer C., Saeed U., *J Mater Sci: Mater Electron*, **18** (2007) 3-17.
- [4] Kattner U.R. and Boettinger W.J., *Journal of Electronic Materials*, **23**(1994) 603
- [5] Liu X. L., Liu H. S., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Itabashi S., Kameda K., Yamaguchi K., *J. Electron. Mater.*, **30** (9) (2001) 1093-1103.
- [6] Teppo O., Niemela J., Taskinen P., Report TKK-V-B50 (1989), Helsinki Univ. Tech., Finland.
- [7] Version 4.4 SGTE Unary Database.
- [8] Vizdal J., M. H. Braga M. H., Kroupa A., Richter K. W., Soares d., Malheiros L. F., Ferreira j., *CALPHAD*, **31** (4) (2007) 438-448.
- [9] Wnuk G, J. Romanowska J. *Archives of Metallurgy and Materials*, **51** (4) (2006) 593-597.
- [10] Wojewoda-Budka j. and Zi ba p., *Journal of Alloys and Compounds*, (2009) Article in Press, Corrected

THERMODYNAMIC CALCULATION OF Bi Cu Sn PHASE DIAGRAM

Abstract: *Liquidus surfaces and isothermal section at 400°C were calculated. The obtained results have been experimentally verified on alloy samples with compositions that correspond to the characteristic vertical sections: Cu:Sn=1, Cu:Sn=1:3, Bi:Cu=1:3, Bi:Cu=1 i Bi:Cu=3:1. The temperatures of phase transitions were determined by Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Investigation of microstructure and phase composition was examined by using the Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).*

Key words: *Bi-Cu-Sn ternary system, phase diagrams, thermal analysis, thermodynamic prediction.*

Datum prijema rada: