

ALEKSANDRA R.
MILOSAVLJEVIĆ¹
DRAGANA ŽIVKOVIĆ²
DRAGAN MANASIJEVIĆ²
NADEŽDA TALIJAN³
ALEKSANDAR GRUJIĆ³
VLADIMIR ČOSOVIĆ³

¹ Institut za rudarstvo i
metalurgiju, Bor

² Tehnički fakultet u Boru,
Univerzitet u Beogradu, Bor

³ Institut za hemiju, tehnologiju
i metalurgiju, Beograd

NAUČNI RAD

669.6'872'22-034.004.12:544.344

ISPITIVANJE FAZNE RAVNOTEŽE I KARAKTERIZACIJA LEGURA U SISTEMU Sn-In-Ag*

Poslednjih godina vlada veliko interesovanje za bezolovne lemове, posebno u elektronici, u smislu pronalaženja najoptimalnije zamene za standardni olovno-kalajni lem, s obzirom na postojeće zakonske regulative o sadržaju toksičnih elemenata. U radu su prikazani rezultati ispitivanja fazne ravnoteže i karakterizacije legura u sistemu Sn-In-Ag u preseku In:Ag = 7:3. Termodinamička kalkulacija faznog dijagrama sistema Sn-In7Ag3 izvršena je korišćenjem ThermoCalc softvera. DSC metodom određene su karakteristične temperature za sve legure ispitivanog sistema, dok karakterizacija legura obuhvata rezultate rendgenske strukturne analize (XRD), optičke mikroskopije, mikrotvrdoće i elektroprovodljivosti. Prikazani rezultati doprinose boljem poznavanju osobina Sn-In-Ag sistema, koji predstavlja jedno od mogućih rešenja za zamenu standardnih lemova.

Jedan od aktuelnih svetskih trendova poslednjih deset godina je tzv. Lead-free pokret [1], s obzirom na važeće zakonske regulative (WEEE, RoHS I sl.) koje se odnose na ograničene koncentracije toksičnih elemenata (olovo, kadmijum, šestovalentni hrom i neke organske supstance). Olovno-kalajni lem ima najširu primenu od svih niskotopivih lemova zbog svojih osobina (niska temperature topljenja, kvašljivost, pouzdanost, ekonomska isplativost), pa upravo zbog toga i pored nekih bezolovnih legura koje se koriste u industriji, traganje za adekvatnom zamenom i dalje traje. Naime, veliki broj bezolovnih legura [2], (od kojih su neke patentirane) nalazi primenu u određenim delovima elektronske industrije, ali uz izvesna ograničenja. Ili je to visoka cena (u odnosu na pređašnji olovni lem), ili visoka temperatura topljenja (što sa sobom povlači i izvesne promene sadašnje tehnologije), ili nedovoljna pouzdanost lema. Ono što se može sa sigurnošću tvrditi jeste da su to kalajni lemovi sa dodatkom srebra, bakra, indijuma, itd.

S obzirom na to da se Sn-Ag legure sa dodatkom bizmuta i bakra već koriste, ali imaju ograničenu primenu za razliku od Pb-Sn lema, kao moguća alternativa nameće se Sn-Ag legura sa dodatkom indijuma zbog njegovih karakteristika: niska temperatura topljenja, duktilnost, netoksičnost, itd.

Sastavni binarni sistemi Sn-In, Sn-Ag, In-Ag ispitivani su od strane velikog broja istraživača, posebno termodinamičke osobine i fazne ravnoteže, kako eksperimentalnim putem, tako i modeliranjem.

*Rad saopšten na skupu "Šesti seminar mladih istraživača", Beograd, 24.-26. decembar 2007.

Adresa autora: A. Milosavljević, Institut za rudarstvo i metalurgiju, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

E-mail: amilosavljevic@ibb-bor.co.yu

Rad primljen: Decembar 24, 2007.

Rad prihvaćen: Februar 6, 2008.

Korhonen i Kivilahti [3] sa Univerziteta u Helsinkiju, optimizirali su binarne sisteme Ag-In i In-Sn u cilju optimizacije ternarnog sistema Sn-In-Ag. Optimizacija sistema vršena je na osnovu termodinamičkog modeliranja i eksperimentalnih rezultata. Legure su najpre podvrgnute određenom režimu termičke obrade, a zatim su izvršene metode karakterizacije (DSC, optička mikroskopija i SEM analiza).

Miki i saradnici [4] određivali su aktivnosti elemenata u sistemu Ag-In-Sn metodom masene spektrometrije, u temperaturnom intervalu od 1273 do 1473 K. Takođe, na osnovu eksperimentalnih podataka dali su i vrednosti za integralnu molarnu dopunsku Gibbsovu energiju legura u tečnom stanju. Prema ovim autorima, smanjenje molskog udela kalaja ispod 0,5 uslovljava znatno veću vrednost aktivnosti kalaja u ternarnom sistemu u odnosu na aktivnost istog u odgovarajućim binarnim sistemima, pri istom sadržaju kalaja. Isto se može potvrditi i za indijum. S obzirom na postojanje intermetalnih jedinjenja u binarnim sistemima, postoje jake privlačne sile između atoma u sistemima Ag-In, Ag-Sn i In-Sn. Međutim, dodatkom trećeg elementa bilo kom binarnom sistemu, pojavljuju se odbojne sile.

Liu i saradnici [5] ispitivali su fazne ravnoteže u ternarnom sistemu Sn-Ag-In, na osnovu eksperimentalno dobijenih vrednosti (DSC i metalografija) i prethodno optimiziranih sastavnih binarnih sistema.

Zhang [6] je na osnovu zakona o masenim odnosima proračunao aktivnosti za srebro, indijum i kalaj u sistemu Ag-In-Sn na temperaturi od 1423 K.

Najnovija istraživanja Ag-Sn-In sistema obuhvataju rad Vassileva i saradnika [7] koji su na osnovu eksperimentalnih rezultata prikazao izotermalni presek navedenog sistema na 553 K, a njihovi rezultati su u skladu sa proračunatim vrednostima iz literature [5].

Dakle, sistem Sn-In-Ag do sada nije dovoljno istražen, pa je u cilju boljeg poznavanja osobina ovih

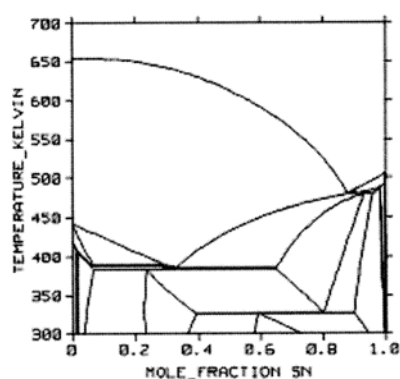
legura i njihove moguće primene u praksi, potrebno detaljnije ispitivanje Sn–In–Ag legura, sa posebnim akcentom na legure bogate kalajem.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Termodinamičko modeliranje faznog dijagrama

Termodinamičko modeliranje faznog dijagrama sistema Sn–In–Ag izvršeno je korišćenjem ThermoCalc softvera [8], po Calphad metodi. Podaci neophodni za kalkulaciju faznog dijagrama, tj. Redlich–Kister parametri za sastavne binarne sisteme, kao i ternarni interakcioni parametri, uzeti su iz baze podataka COST531 [9].

Dobijeni fazni dijagram u saglasnosti je sa izotermalnim preseccima i likvidus projekcijama sistema



Slika 1. Fazni dijagram sistema Sn–In–Ag, pri konstantnom molskom odnosu In:Ag = 7:3

Figure 1. Calculated Sn–In–Ag phase diagram, with constant molar ratio In:Ag = 7:3

Tabela 1. Sastavi ispitivanih Sn–In–Ag legura
Table 1. Compositions of investigated Sn–In–Ag alloys

Legura	Xi			at%			mas%		
	Sn	In	Ag	Sn	In	Ag	Sn	In	Ag
L1	0,5	0,35	0,15	50	35	15	51,29	34,73	13,98
L2	0,6	0,28	0,12	60	28	12	61,23	27,64	11,13
L3	0,7	0,21	0,09	70	21	9	71,07	20,63	8,30
L4	0,8	0,14	0,06	80	14	6	80,81	13,68	5,51
L5	0,9	0,07	0,03	90	7	3	90,45	6,81	2,74

Tabela 2. Mase ispitivanih Sn–In–Ag legura
Table 2. Masses of investigated Sn–In–Ag alloys

Legura	mSn	mIn	mAg	mleg
L1	1,956240	1,324718	0,533421	3,814379
L2	2,314204	1,044748	0,420686	3,779638
L3	2,662159	0,772607	0,311104	3,745869
L4	3,000519	0,507970	0,204543	3,713032
L5	3,329676	0,250531	0,100881	3,681087

Sn–In–Ag datim u literaturi [5], sa posebnim osvrtom na posmatrani presek In:Ag = 7:3.

Diferencijalno–skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Za eksperimentalna ispitivanja, iz koncentracionog područja ternarnog sistema Sn–In–Ag, odabrane su legure sa konstantnim molskim odnosom In:Ag = 7:3, konstantne zapremine 0,5 cm³. Molski udeo kalaja u ovim legurama kreće se od 0,5 do 0,9, a njihovi sastavi, kao i mase ispitivanih uzoraka dati su tabelarno (tabele 1 i 2).

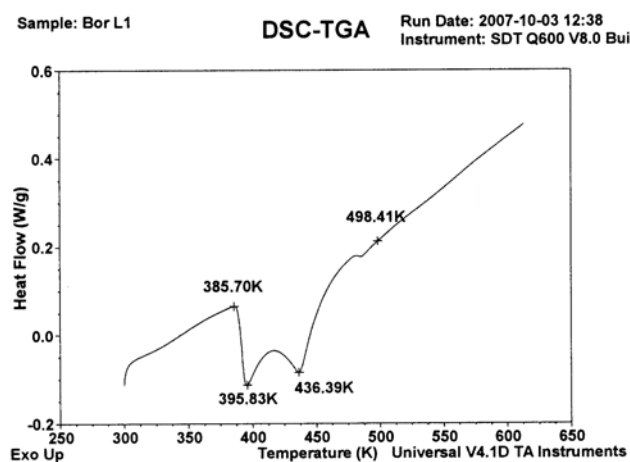
Uzorci su najpre topljeni u atmosferi vazduha u elektrootpornoj peći do 873 K, zatim žareni na 473 K i hladjeni u peći do sobne temperature sa brzinim hlađenja od 5 K/min. Pripremljeni uzorci ispitivani su diferencijalno–skenirajućom kalorimetrijom (DSC), na uređaju SDT Q–600, TA instruments, pri čemu su zagrevani do 623 K i nakon toga snimane krive hlađenja.

Na DSC krivama zapaža se pojava endotermnih pikova za sve ispitivane legure. Sa smanjenjem sadržaja indijuma u leguri visina pikova se povećava, tj. pik postaje oštiji i izraženiji. Uočeno je da dodatak indijuma snižava tačku topljenja Ag–Sn legure [10,11], što je na DSC krivama registrovano kao T_{max} pika. Temperature topljenja ispitivanih legura su od 436 do 489 K. Na slici 2 prikazan je DSC snimak legure L1, a na slici 3 DSC snimak legure L3. Na DSC krivoj legure L1 uočavaju se dva maksimuma na 396 i 436 K, što je posledica većeg sadržaja indijuma [10], dok je na DSC krivoj legure L3 prisutan samo jedan maksimum na 465 K. Pojava dva maksimuma na DSC krivoj legure L1 objašnjava se segregacijom indijuma, za razliku od legure L3 gde ne dolazi do segregacije jer je omogućena dobra rastvorljivost indijuma.

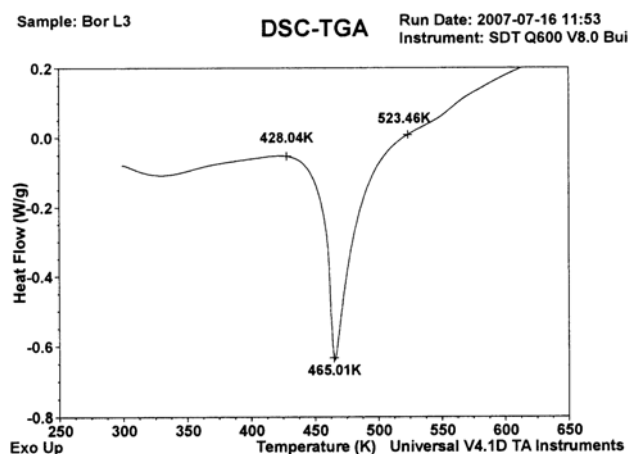
Tabela 3. Karakteristične temperature ispitivanih Sn–In–Ag legura na DSC krivama hlađenja

Table 3. Characteristic temperatures of investigated Sn–In–Ag alloys on DSC cooling curves

Legura	Temperatura, K		
	Početak fazne transformacije	pik	Kraj fazne transformacije
L1	386	436	498
L2	386	455	514
L3	428	465	523
L4	455	479	531
L5	470	489	540



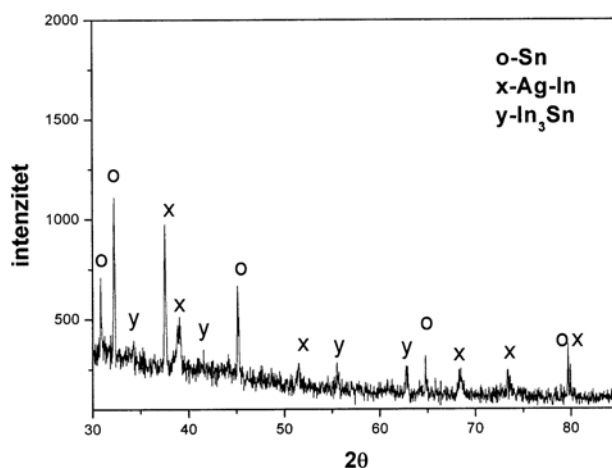
Slika 2. DSC snimak legure L1 Sn35In15Ag
Figure 2. DSC curve of L1 Sn35In15Ag alloy



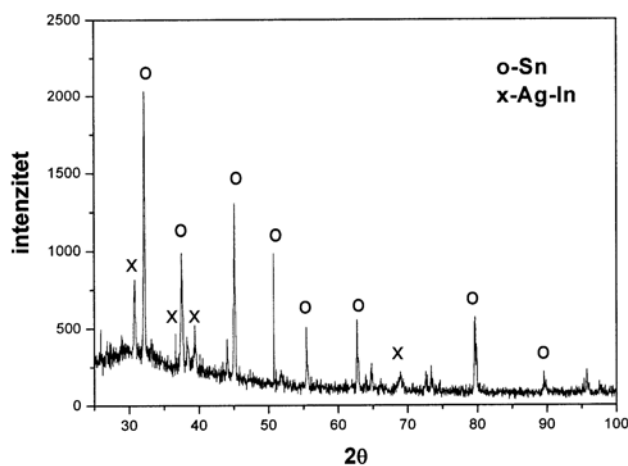
Slika 3. DSC snimak legure L3 Sn21In9Ag
Figure 3. DSC curve of L3 Sn21In9Ag alloy

Rentgenska difrakciona analiza (XRD)

Rentgenska difrakciona analiza (XRD) uzoraka izvršena je na uređaju Siemens D–500, na osnovu koga su dobijeni rentgenogrami za svaku leguru pojedinačno. Na slikama 4 i 5 prikazani su rentgenogrami



Slika 4. Rentgenogram legure L1 Sn35In15Ag
Figure 4. XRD diffractogram of L1 Sn35In15Ag



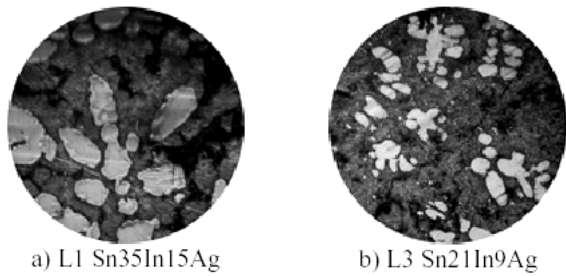
Slika 5. Rentgenogram legure L3 Sn21In9Ag
Figure 5. XRD diffractogram of L3 Sn21In9Ag

za legure L1 i L3, koji ukazuju na prisustvo određenih faza u leguri.

Optička mikroskopija

Isti uzorci podvrgnuti su optičkoj mikroskopiji, na Reichert MeF₂ mikroskopu u cilju određivanja mikrostrukture, pri čemu su korišćena uvećanja 125 i 200×. Kao sredstvo za razvijanje strukture korišćen je rastvor sastava: 32 g FeCl₃, 100 ml H₂O₂ i 100 ml H₂O.

Mikrostruktura svih ispitivanih legura karakteriše kalajna osnova u koju su uloženi primarni kristali bogati srebrom i indijumom (slika 6). U sastav kalajne osnove ulazi i In–Sn jedinjenje, kod legura sa većim sadržajem indijuma [10], što je u skladu sa DSC rezultatima, XRD analizom, kao i faznim dijagramom koji je dobijen termodinamičkom kalkulacijom.

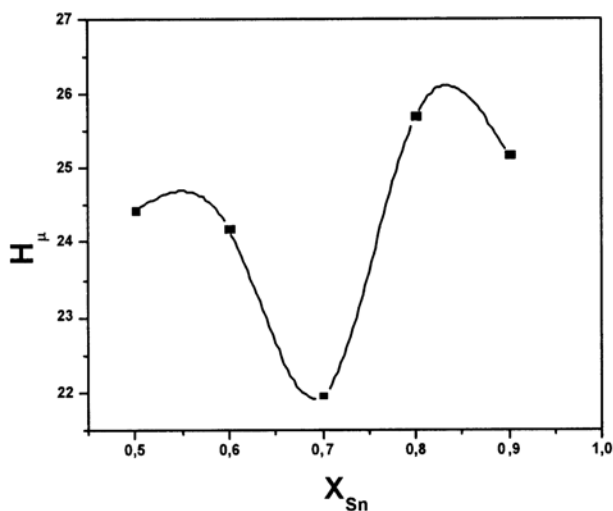


Slika 6. Mikrostruktura legura Sn–In–Ag pri uvećanjima (a) 200 \times ; (b) 125 \times

Figure 6. Microstructure of Sn–In–Ag alloys, with magnification (a) 200 \times ; (b) 125 \times

Ispitivanje mikrotvrdoće

Mikrotvrdoća izabranih legura sistema Sn–In–Ag merena je na aparatu PMT–3, sa opterećenjem od 50 g a rezultati merenja prikazani su dijagramom zavisnosti mikrotvrdoće od sadržaja kalaja u leguri (slika 7), s obzirom da se izmerene vrednosti odnose samo na kalajnu osnovu, dok su očekivane vrednosti rastvora bogatog na indijumu i srebru znatno više [10].



Slika 7. Zavisnost mikrotvrdoće od sadržaja kalaja u leguri
Figure 7. Microhardness as a function of alloy tin content

Na osnovu izmerenih vrednosti može se zaključiti da vrednost mikrotvrdoće opada do $X_{Sn} = 0,7$ iza koje je primećen nagli skok za $X_{Sn} = 0,8$.

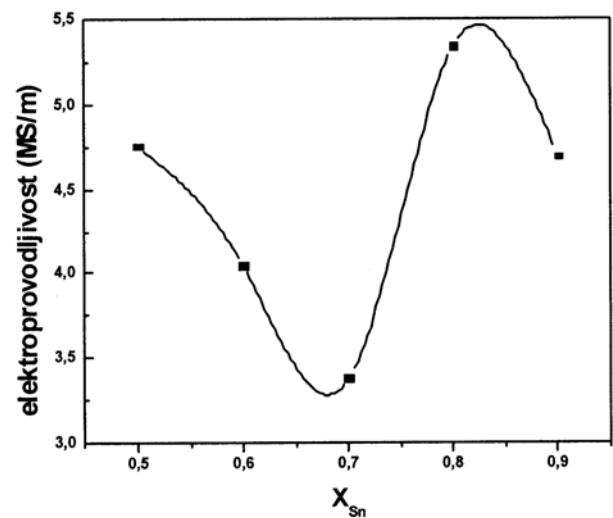
Ispitivanje elektroprovodljivosti

Elektroprovodljivost svih uzoraka merena je standardnim instrumentom SIGMATEST 2.069 (Foster) u tri serije (tabela 4), pri čemu su proračunate srednje vrednosti, koje su korišćene za dalja objašnjenja. Na slici 8, prikazana je zavisnost elektroprovodljivosti od sadržaja kalaja u leguri, pri čemu se može primetiti ista zavisnost kao i kod mikrotvrdoće. Elek-

Tabela 4. Izmerene vrednosti elektroprovodljivosti za ispitivane Sn–In–Ag legure

Table 4. Electroconductivity measured values of investigated Sn–In–Ag alloys

Legura	Elektroprovodljivost (MS/m)		
L1	4,751	4,857	4,654
L2	4,042	4,219	3,865
L3	3,354	3,382	3,375
L4	5,178	5,466	5,369
L5	4,761	4,662	4,656



Slika 8. Zavisnost elektroprovodljivosti od sadržaja kalaja u leguri

Figure 8. Electroconductivity as a function of alloy tin content

troprovodljivost legure opada do $X_{Sn} = 0,7$, kada se primećuje nagli skok do $X_{Sn} = 0,8$, što se može tumačiti prisustvom intermetalnog jedinjenja, s obzirom na to da su ovakve nagle promene mehaničkih osobina primećene pri ranijim ispitivanjima legura Sn–In–Ag, a objašnjene su pojavom $AgIn_2$ intermetalnog jedinjenja [10].

ZAKLJUČAK

Za ispitivani ternarni Sn–In–Ag sistem pri konstantnom molskom odnosu In:Ag = 7:3 izvršena je termodinamička kalkulacija faznog dijagrama, kao i eksperimentalna ispitivanja faznih ravnoteža, metodom diferencijalno–skenirajuće kalorimetrije i karakterizacija legura rentgensko strukturnom analizom i optičkom mikroskopijom. Takođe, određene su vrednosti mikrotvrdoće i elektroprovodljivosti za sve legure odabranog preseka.

Fazni dijagram sistema Sn–In7Ag3, dobijen je termodinamičkim modeliranjem korišćenjem ThermoCalc softvera [8], a rezultati su u skladu sa literaturnim podacima [5] i rezultatima dobijenim eksperimentalnim putem.

DSC metodom dobijene su krive hlađenja za sve ispitivane legure sistema Sn–In–Ag, In:Ag=7:3. Kod svih legura karakteristična je pojava endoternog pika čija se visina i oštrina povećava sa smanjenjem sadržaja indijuma u leguri. Takođe, određene su karakteristične temperature pri kojima se odvijaju fazne transformacije legura ispitivanog preseka. Prema DSC rezultatima, sadržaj indijuma ima bitnu ulogu u termijskom ponašanju Sn–In–Ag legura. Ne samo što je tačka topljenja legure niža sa povećanjem sadržaja indijuma, već se pri dovoljno visokom sadržaju indijuma (legura L1), zapaža pojava drugačijeg pika koji ima dva maksimuma [10]. Ova pojava može se tumačiti formiranjem In–Sn jedinjenja [10] i viškom indijuma u tečnoj fazi, s obzirom na niskotemperaturno područje In–Sn.

Optičkom mikroskopijom dobijeni su podaci o mikrostrukturi uzoraka, na osnovu čega se može zaključiti da sve ispitivane legure sistema Ag–In–Sn imaju kalajnu osnovu u koju su uloženi primarni kristali bogati na srebru i indijumu [10]. U sastav kalajne osnove kod legura sa većim sadržajem indijuma ulazi i In–Sn jedinjenje [10], što je u skladu sa DSC rezultatima, XRD analizom, kao i faznim dijagramom koji je dobijen termodinamičkom kalkulacijom.

Izmerene vrednosti mikrotvrdoće za kalajnu osnovu Sn–In–Ag legura, pokazuju da se sa povećanjem sadržaja kalaja do $X_{Sn} = 0,7$ mikrotvrdoća smanjuje, pri čemu se do $X_{Sn} = 0,8$ primećuje nagli skok vrednosti.

Dobijene vrednosti elektroprovodljivosti legura Sn–In–Ag pokazuju istu zavisnost kao i vrednosti mikrotvrdoće, što ukazuje na naglu promenu mehaničkih

osobina i može se tumačiti pojavom intermetalnog jedinjenja Ag_2In i/ili $AgIn_2$ [10].

Sa stanovišta praktične primene za lemове u elektronskoj industriji, može se istaći da su najpovoljnije one Sn–In–Ag legure koje imaju visoki procenat kalaja, a mali procenat srebra i indijuma. Temperatura topljenja ovih legura je od 436 do 489 K, što ih čini pogodnim za zamenu standardnog olovnog lema. Niži sadržaj indijuma u ovim legurama omogućava dobro rastvaranje indijuma i sprečava pojavu tzv. parcijalnog topljenja legure, a takođe utiče i na cenu koštanja same legure.

LITERATURA

- [1] www.leadfree.org
- [2] N.C. Lee, *Advancing Microelectronics*, 1999.
- [3] T.M. Korhonen, J.K. Kivilahti, *J. Electron. Mater.* **27** (1998) 149.
- [4] T. Miki, N. Ogava, T. Nagasaka, M. Hino, *Mater. Trans.* **42** (5) (2001) 732.
- [5] X.J. Liu, Y. Inohana, Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus, *J. Electron. Mater.* **31** (2002) 1139.
- [6] J. Zhang, *CALPHAD* **27** (1) (2003) 9.
- [7] G. Vassilev, E. Dobrev, J.C. Tedenac, *J. Alloys Comp.* **399** (2005) 118.
- [8] www.thermocalc.com
- [9] www.univie.ac.at/cost531
- [10] A. Milosavljević, Ispitivanje termodinamičkih i strukturnih karakteristika legura u ternarnom Ag–In–Sn sistemu, Magistarski rad, Bor, 2006.
- [11] D. Živković, A. Milosavljević, A. Mitovski, B. Marjanović, *J. Therm. Anal. Calorim.* **89** (1) (2007) 137.

SUMMARY

PHASE EQUILIBRIA INVESTIGATION AND ALLOYS CHARACTERIZATION IN Sn–In–Ag SYSTEM

(Scientific paper)

Aleksandra R. Milosavljević¹, Dragana Živković², Dragan Manasijević², Nadežda Talijan³, Aleksandar Grujić³, Vladimir Čosović³

¹Institute for Mining and Metallurgy, Bor

²University of Belgrade, Technical Faculty Bor, Bor

³Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

Lead-free soldering has become very popular in the world recently, especially in electronics, because of high ecological demands in industry. Some of lead-free solder alloys are already used in electronic industry, but despite that investigations are still going in order to find suitable replacement for Pb–Sn standard solder. In this paper phase equilibria and characterization of Sn–In–Ag alloys in section In:Ag = 7:3 are investigated. The results of phase diagram calculation are obtained by ThermoCalc software, and characteristic temperatures by DSC method. The results of XRD analysis, optical microscopy, microhardness and electrical conductivity are also presented. These results are given in order to contribute the knowledge about lead-free solders, especially Sn–In–Ag solder alloys, which are potential candidates for replacement standard lead solders.

Key words: Phase equilibria • Alloys characterization • Sn–In–Ag •

Ključne reči: Fazna ravnoteža • Karakterizacija legura • Sn–In–Ag •