

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ У БОРУ

Срба А. Младеновић

**ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКЕ, МЕХАНИЧКЕ И  
СТРУКТУРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ  
ЛИВЕНИХ БЕЗОЛОВНИХ ЛЕМНИХ  
ЛЕГУРА У СИСТЕМУ  
Sn-Zn-Me (Me = Bi, Sb)**

докторска дисертација

Бор, 2012.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Srba A. Mladenović

**PHYSICO-CHEMICAL, MECHANICAL  
AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS  
AS-CAST Pb FREE SOLDERING  
ALLOYS IN Sn-Zn-Me (Me = Bi, Sb)  
SYSTEM**

Doctoral Dissertation

Bor, 2012.

Ментор:

ред. проф. Др Десимир Марковић, Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору

Чланови комисије:

1. ред. проф. Др Љубица Иванић, Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору
2. ван. проф. Др Светлана Иванов, Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору
3. ван. проф. Др Загорка Аћимовић - Павловић, Универзитет у Београду, Технолошко – металуршки факултет у Београду

Датум одбране: 2012.

*Посебну захвалност за указану помоћ при изради овог рада дугујем проф. Др Десимиру Марковићу, проф. Др Светлани Иванов и проф. Др Загорки Аћимовић – Павловић*

*Неизмерно сам захвалан проф. Др Љубици Иванић на дугогодишњој сарадњи из које је настала ова докторска дисертација.*

*Захваљујем се и доц. Др Драгану Мансијевићу на стручној и другарској помоћи*

*Проф. Др Мирјани Рајчић – Вујасиновић се срдечно захваљујем на несебичној стручној помоћи при извођењу електрохемијских испитивања*

*Захвалност дугујем и својој породици, малој Сари и мојој Биљи*



**ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКЕ, МЕХАНИЧКЕ И СТРУКТУРНЕ  
КАРАКТЕРИСТИКЕ ЛИВЕНИХ БЕЗОЛОВНИХ ЛЕМНИХ ЛЕГУРА У  
СИСТЕМУ Sn-Zn-Me (Me = Bi, Sb)**

**Резиме**

Испитиване су физичко-хемијске, механичке и структурне карактеристике ливених безоловних лемних легура у систему Sn-Zn-Me (Me = Bi, Sb).

Легура испитиваног система су добијене у индукционој пећи са заштитном атмосфером. Обављено је троструко претапање одмерених количина чистих метала Sn, Zn, Bi и Sb (чистоће 99,5%). Додатна хомогенизација извршена је изливањем легура у кокиле, цилиндричног попречног пресека чиме су добијени узорци пречника 18mm. Узорци легура су хлађени на ваздуху.

За испитивање микроструктуре на оптичком микроскопу, на машини за сечење, припремљени су узорци цилиндричног облика, који су затим на стругу обрађени до завршних димензија. Исти узорци коришћени су и за SEM-EDS анализу. Друга серија узорака легура коришћена је за испитивање електропроводљивости, тврдоће и микротврдоће. За испитивање крајње затезне чврстоће узорци су припремљени вакум ливењем. Тим поступком добијени су узорци у облику жице. ДТА анализа легура обављена је на комадима легура масе 2-3gr, док је квашљивост ливених лемних легура испитивана на цилиндричним узорцима масе 4gr. Још једна серија узорака је припремљена за испитивање корозионог понашања легура система Sn-Zn-Me (Me = Bi, Sb).

Структурним испитивањима утврђена је морфологија микроконституената легура хлађених на ваздуху. Идентификоване су присутне фазе и њихов облик.

EDS анализом одређен је хемијски састав присутних фаза и упоређен са саставом фаза код прорачунатих дијаграма стања за тројне системе на собној температури.

Одређена је тврдоћа, микротврдоћа и затезна чврстоћа легура и успостављена је њихова корелација са микроструктуром легура испитиваних система.

Корозионо понашање легура зависи од њиховог састава и карактера средине у којој се врше испитивања.

Применом Calphad методе на основу термодинамичких параметара садржаних у COST 531 бази података, прорачунати су тројни дијаграми стања на собној температури и криве очвршћавања за све испитиване легуре. Такође, упоређени су резултати добијени ДТА анализом (температура топљења, температура очвршћавања, температуре фазних трансформација) са вредностима добијеним из аналитички одређених кривих хлађења за испитиване легуре.

Вредности за електропроводљивост су на задовољавајућем, потребном нивоу за лемне легуре, док је квашљивост легура и бакарног субстрата веома слаба.

Кључне речи: Легуре, Лемови, SEM, EDS, ДТА, тврдоћа, микроструктура, корозија, квашљивост

Научна област: Металургија

Ужа научна област: Прерађивачка металургија

УДК број:

# **Physico-chemical, mechanical and structural characteristics of as cast lead free alloys in Sn-Zn-Me (Me = Bi, Sb) system**

## Abstract

Mechanical, structural and physico-chemical characteristics of as cast Pb free alloys from Sn-Zn-Me (Me=Bi, Sb) system have been investigated. Alloys were prepared from high purity metals (99,9mas%), melted in graphite crucible in electrical furnace under protective atmosphere. Alloys were melted and then, two times remelted for better homogenization. Additional homogenization was performed by casting the alloys in 18-mm diameter bars. The specimens of alloys were air cooled.

The cast bars were cut into 5-mm thick slices using cutting machine. The slices were used for microstructure analysis on optical microscopy and for SEM-EDS analysis. Other series of samples were used for the assessment of mechanical (hardness and microhardness) and electrical properties. Tensile testing was performed on vacuum casting gated samples. With vacuum casting procedure the 1,9mm wires samples of alloys were gated. DTA analysis was performed on 2 to 3 grams pieces until wetting behavior was tested on 2 gram samples. Other series of samples were prepared for testing the oxidation properties of investigated alloys.

With structural testing the microconstituents morphology of investigated alloys were determined. The present phases and their shape were identified.

With EDS analyses the chemical constitution of present phases was determined and those results were compared with calculated phase diagrams at room temperature.

The hardness, micro hardness and tensile value of alloys were determined and the correlations with micro structural composition of investigated alloys were established.

Corrosion behavior of investigated alloys depends on the chemical composition of alloys and the environment conditions of experiment.

Phase diagram of the Sn-Zn-Bi and Sn-Zn-Sb ternary system, at room temperature, was calculated by the calculation of phase diagrams (CALPHAD) method, using COST 531 lead-free solder thermodynamic database. With the same method the solidified curves of investigated alloys were calculated. Liquidus and solidus temperatures were measured using DTA and those results were compared with the calculated.

The values for electrical conductivity are on proper level for soldering alloys until wettability of copper substrate by the alloys are very poor.

**Key words:** Alloys, Solders, SEM, EDS, DTA, hardness, microstructure, corrosion, wettability

**Scientific area:** Metallurgy

**Closed scientific area:** Metallurgy processing

**UDK number:**

**САДРЖАЈ**

<b>УВОД</b> .....	<b>1</b>
<b>1 ЦИЉ РАДА</b> .....	<b>4</b>
<b>2 ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ</b> .....	<b>6</b>
2.1 КАРАКТЕРИСТИЧНЕ ОСОБИНЕ ТЕЧНОГ СТАЊА МАТЕРИЈЕ .....	6
2.1.1 Површински напон и кваиљивост.....	6
2.2 ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА КОРОЗИЈА МЕТАЛА И ЛЕГУРА .....	8
2.2.1 Термодинамика електрохемијске корозије метала .....	8
2.2.2 Механизам електрохемијске корозије.....	9
2.2.3 Галванска корозија .....	10
2.2.4 Фактори који утичу на брзину корозије .....	11
2.2.4.1 Киселост .....	11
2.2.4.2 Оксидациони агенси.....	12
2.2.4.3 Филмови .....	12
2.2.4.4 Хетерогеност материјала.....	12
2.2.5 Методе електрохемијских корозионих испитивања .....	13
2.2.5.1 Испитивања без спољашње поларизационе струје.....	13
2.2.6 Електрохемијска корозија калаја и његових легура.....	14
2.2.6.1 Понашање калаја у киселим срединама .....	14
2.2.6.2 Понашање калаја у алкалним растворима.....	14
2.2.6.3 Корозионе особине калајних лемова.....	15
2.2.7 Електрохемијска корозија цинка.....	15
2.2.7.1 Галванска корозија цинка.....	16
2.2.7.2 Понашање цинка у киселим растворима.....	16
2.3 КОНСТРУКЦИЈА ФАЗНИХ ДИЈАГРАМА.....	17
2.3.1 Експериментално одређивање дијаграма стања .....	17
2.3.2 Утврђивање дијаграма стања термодинамичким моделима.....	18
2.4 CALPHAD МЕТОДА.....	19
2.5 DTA ТЕХНИКА .....	20
2.5.1 DTA сигнал.....	20
2.5.2 Маса узорка .....	21
2.6 ЛЕМЉЕЊЕ .....	22
2.7 БЕЗОЛОВНЕ ЛЕМНЕ ЛЕГУРЕ.....	23
2.8 ТЕХНОЛОГИЈА ЛЕМЉЕЊА .....	25
2.8.1 Ручно лемљење.....	26
2.8.2 Таласно лемљење.....	26
2.8.3 Лемљење разливањем .....	27
<b>3 ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСТРАЖИВАЊА</b> .....	<b>28</b>
3.1 СИСТЕМ SN-ZN-Bi .....	28
3.1.1 Sn-Zn бинарни систем .....	29
3.1.2 Sn-Bi бинарни систем.....	30
3.1.3 Zn-Bi бинарни систем.....	31
3.1.4 Sn-Zn-Bi тернарни систем .....	32
3.1.5 Преглед других истраживања легура из система Sn-Zn-Bi .....	33
3.2 СИСТЕМ SN-ZN-Sb.....	34
<b>4 ЕКСПЕРИМЕНТ</b> .....	<b>37</b>
4.1 МАТЕРИЈАЛ.....	37
4.2 ТОК ЕКСПЕРИМЕНТА .....	37
4.3 КОРИШЋЕНЕ МЕТОДЕ И УРЕЂАЈИ .....	39
4.3.1 Оптичка микроскопија.....	39
4.3.2 Скенирајућа електронска микроскопија са EDS детектором.....	39
4.3.3 Испитивање тврдоће .....	42
4.3.4 Испитивање микротврдоће .....	43
4.3.5 Испитивање затезне чврстоће.....	44

---

4.3.6	Испитивање електричне проводљивости.....	45
4.3.7	Електрохемијска испитивања.....	46
4.3.7.1	Апаратура и електрохемијска ћелија.....	46
4.3.8	DTA испитивања.....	48
4.3.9	Испитивање кваљивости.....	50
<b>5</b>	<b>РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....</b>	<b>51</b>
5.1	РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА МИКРОСТРУКТУРЕ ОПТИЧКОМ И ЕЛЕКТРОНСКОМ МИКРОСКОПИЈОМ 51	
5.1.1	Серија узорака легура система Sn-Bi-Zn.....	51
5.1.2	Серија узорака легура система Sn-Zn-Sb.....	55
5.2	РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА ЛЕГУРА EDS АНАЛИЗОМ.....	58
5.2.1	Резултати испитивања система Sn-Zn-Bi.....	58
5.2.2	Резултати испитивања система Sn-Zn-Sb.....	61
5.3	РЕЗУЛТАТИ МЕРЕЊА МЕХАНИЧКИХ ОСОБИНА И ЕЛЕКТРОПРОВОДЉИВОСТИ.....	66
5.3.1	Резултати мерења тврдоће и микротврдоће.....	66
5.3.2	Резултати мерења затезне чврстоће.....	67
5.3.3	Резултати мерења електропроводљивости.....	69
5.4	ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА ИСПИТИВАЊА БЕЗ СПОЉНЕ ПОЛАРИЗАЦИОНЕ СТРУЈЕ.....	70
5.4.1	Испитивање легура из система Sn-Zn-Bi.....	70
5.4.2	Испитивање легура из система Sn-Zn-Sb.....	72
5.5	DTA РЕЗУЛТАТИ.....	75
5.5.1	DTA резултати испитивања легура у систему Sn-Zn-Bi.....	75
5.5.2	Аналитичке криве хлађења легура система Sn-Zn-Bi.....	78
5.5.3	DTA резултати испитивања легура у систему Sn-Zn-Sb.....	81
5.5.4	Аналитичке криве хлађења легура система Sn-Zn-Sb.....	84
5.6	РЕЗУЛТАТИ ОДРЕЂИВАЊА УГЛА КВАШЕЊА МЕТОДОМ ЛЕЖЕЋЕ КАПИ.....	87
<b>6</b>	<b>ЗАКЉУЧАК.....</b>	<b>90</b>
6.1	SN-ZN-BI СИСТЕМ.....	90
6.2	SN-ZN-SB СИСТЕМ.....	92
<b>7</b>	<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>94</b>

---

## Увод

Лемљење је поступак спајања металних материјала помоћу истопљеног додатног металног материјала (лема), чија је температура топљења испод температуре топљења основног метала. Материјал који се спаја квашен је истопљеним лемом, при чему се формира течни спој. Спој се даље хлади, лем очвршћава и формира се лемни спој два или више субстрата.

Технологија лемљења захтева присуство истопљеног лема. Различити поступци лемљења захтевају ниско или високо топљиве лемове. У електронској индустрији, технологија лемљења представља најзначајнију технологију спајања металних материјала.

Обично се као лемни материјали користе ниско топиве легуре. Међу њима калај-олово (Sn-Pb) легуре користе се дуги низ година и представљају основу самог поступка спајања. Широко распрострањени калајно-оловни лемови могу то да захвале комбинацији ниске цене коштања и добрих лемних особина [1].

Међутим, брига због велике токсичности олова довела је до прекретнице у даљем развоју технологије лемљења. Многе земље донеле су правну регулативу која забрањује употребу оловних лемних материјала у електронској и многим другим (ваздухопловној, аутомобилској итд.) индустријама. Европска унија је донела RoHS (Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) - директиву која је дала снажан подстицај истраживачима који се баве овом проблематиком и којима је примарни задатак, већ дуже времена, проналажење других лемних материјала који могу адекватно заменити поменути систем.

Систем Sn-Zn представља један од малобројних ниско топљивих система, који могу адекватно заменити калајно-оловне легуре. Оно што њега чини посебним у односу на друге системе (Sn-Ag-Cu, Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-In итд. ) су следеће чињенице:

- Ниска цена коштања (јефтинији од свих осталих, поменутих, безоловних лемних легура)

- Ниска температура топљења ( еутектикум Sn-Ag-Cu система, има температуру топљења од 217°C. Еутектикум Sn-Zn има температуру топљења од 198,5°C. Додатком бизмута смањује се температура топљења бинарне еутектичке легуре и постаје веома блиска температури топљења (183°C) еутектичке Sn-Pb легуре).
- Добре механичке особине.

Проблеми који су детектовани код овог система везани су за слабу квашљивост и лоше оксидационо понашање поменутог система. Побољшања се постижу додатком легирајућих елемената. У том погледу присуство бизмута има значајну улогу у давању доприноса побољшању горе поменутих недостатака система Sn-Zn [2].

У технологији степенастог лемљења (step soldering), поступак лемљења се понавља више пута у току процеса производње. Лемови различите температуре топљења су неопходни у овом поступку. Они који се користе на почетку процеса степенастог лемљења морају имати вишу температуру топљења како не би дошло до разлемљивања током каснијих поступака лемљења [3]. Систем Sn-Sb има вишу температуру топљења од комерцијалне еутектичке Sn-Pb легуре и користи се као високотемпературни безоловни лемни материјал у технологији степенастог лемљења.

У овом раду испитивана су два тернарна система са непроменљивим садржајем калајне основе у износу од 80 атомских процената. Код првог система, Sn-Zn-Bi, квантитативни садржај цинка и бизмута је износио: 4, 8, 10, 12, 14, 18at% и 16, 12, 10, 8, 6, 2at% респективно. Код другог система, Sn-Zn-Sb, квантитативни садржај калаја и цинка је био исти као и код првог система, док је садржај антимона одговарао садржају бизмута код првог система. Избором система са оваквим садржајем метала добијени су пресеци на тројним дијаграмима стања који су омогућили одређена термодинамичка прорачунавања, применом CALPHAD методе. Добијени, прорачунати подаци, упоређивани су са експериментално одређеним физичко-хемијским особинама (температура ликвидуса, солидуса и фазних трансформација) и изведени су одређени закључци. У овом делу физичко-хемијских истраживања, експериментално су одређени и



квашљивост, корозионо понашање и електрична проводљивост легура из система Sn-Zn-Bi и Sn-Zn-Sb.

Поред поменутих особина, експериментално су одређене механичке особине испитиваних система (тврдоћа, микротврдоћа, затезна чврстоћа) и дефинисан је структурно-морфолошки састав легура из оба тројна система.

Одабир легура је омогућио да се дефинише утицај бизмута и антимона на особине легура, с обзиром да је садржај преостала два метала у легурама оба система био исти.

## 1 Циљ рада

У последњих неколико деценија процес контаминације природног окружења оловом поприма забрињавајуће размере. Узимајући у обзир ту забринутост, олово већ дуги низ година није присутно у бојама, водоводним и санитарним цевима, керамичким глазурама итд. Међутим, донедавно, лемови коришћени у електроници биле су легуре у којима је једна од главних компоненти било олово. Те легуре су дуго биле коришћене због својих особина, погодности и знања о њима, која су се развијала годинама.

Интензивним развојем микроелектронских уређаја, у веома кратком временском периоду, створена је значајна количина електронског отпада, што је довело до загађења животне средине између осталог и оловом. Климатски услови утичу на депоније на којима је присутан такав отпад, доводећи до загађења земљишта, што неизоставно угрожава ланац исхране у природи и у последњем кораку доводи до нарушавања здравља код људи. Због тога су многе земље донеле правну регулативу којом су дефинисале период у току кога се морају сви лемови који се користе у електронској индустрији заменити безоловним лемним материјалима.

Многи истраживачи у свету прионули су на посао са једним јединим циљем: пронаћи безоловне лемне материјале који могу адекватно заменити постојеће оловне лемове. Такви материјали морају задовољити одређене захтеве у погледу: мануфактурабилности, применљивости у постојећим технолошким производним линијама, особина и на крају, али не и најмање важно, цене коштања.

Истраживани су многи еутектички, под и надеутектички двојни и тројни системи. Вршена су термодинамичка испитивања, механичка испитивања, структурне карактеризације система, истраживане су њихове физичко-хемијске особине, као и понашање тих лемених легура у различитим радним условима.

Овим радом се имало за циљ да се испитају легуре два тројна система из одређеног концентрацијског подручја. Неке од легура из ових система сматрају се у научним круговима потенцијалним безоловним лемним материјалима. Један од

њих, систем Sn-Zn-Bi, представља ниско температурни, док се систем Sn-Zn-Sb сврстава у високо температурне безоловне лемне материјале. Испитивана су њихова структурна својства, механичке особине, корозионо понашање већег броја легура из тих система у различитим срединама итд. Поред ових истраживања применом CALPHAD методе и COST 531 базе података, обављена су термодинамичка прорачунавања кривих хлађења за свих дванаест легура из поменутих система. Ови подаци компјутерски одређени, упоређивани су са експерименталним подацима који су добијени ДТА анализом. На крају, испитиване су и електричне особине као и квашљивост система легура и утицај температуре на прионљивост легура на бакарни субстрат.

Многи од добијених података представљају оригиналан научни допринос познавању особина легура наведених система, с обзиром да су се у научним круговима неке од истраживаних легура испитивале, а неке, колико је аутору познато и на основу њему доступне литературе, нису или не у довољној мери.

Такође, овај рад даје и неке одреднице у погледу практичне применљивости појединих легура из поменутих система.

## 2 Теоријске основе

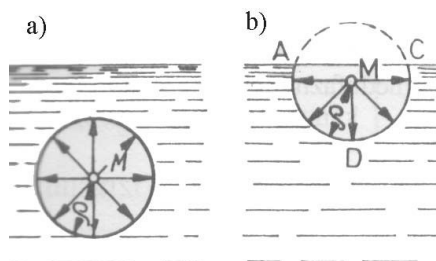
### 2.1 Карактеристичне особине течног стања материје

#### 2.1.1 Површински напон и квашљивост

Растопи метала и легура поседују карактеристичну особину течног стања материје, тзв. *површински напон*. Површински слој растопа се битно разликује по својим особинама од основне масе [4].

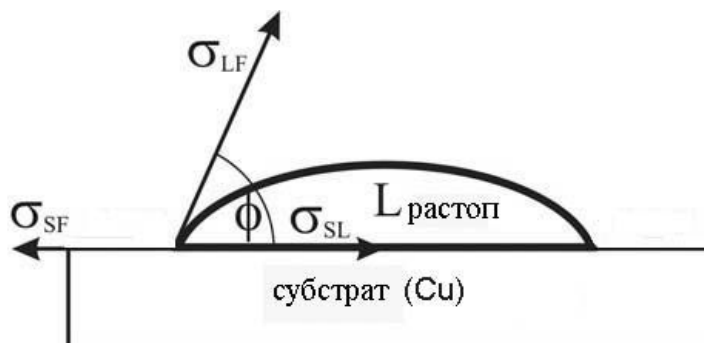
Напрегнуто стање површине течности условљено је нарочитим стањем молекула или атома у површинском слоју који су, за разлику од истих честица унутар растопа, подвргнути неуравнотеженом балансу привлачних међумолекулских (међуатомских) сила, због чега се у површинском слоју образује извесан износ потенцијалне енергије, која се обично означава као површинска енергија.

Атоми унутрашњих слојева растопа, окружени су истим таквим атомима, због чега су узајамне привлачне силе уравнотежене. У површинском слоју растопа практично делују привлачне силе од стране нижих слојева растопа и привлачне силе гасне фазе. Резултанта међуатомских сила није једнака нули и разумљиво је да је усмерена према унутрашњости растопа што проузрокује тежњу растопа да заузме облик при којем ће одређена запремина имати најмању површину (сл.1) [5].



Слика 1 Дејство међуатомских сила на атоме унутар растопа (а) и у површинском слоју (б) [5]

Површинске појаве су од великог утицаја на кинетику и механизам многих металуршких реакција у процесу топљења метала и легура, процес кристализације итд.



Слика 2 Кап лема на бакарном субстрату у атмосфери ваздуха

Кап растопа на чврстој подлози подвргнута је дејству трију сила површинског напона које делују у подеоним површинама (сл.2). Оне карактеришу извесне особине растопа у односу на чврсту подлогу и манифестују се у способности квашења, која се оцењује додирним углом, или тзв. углом квашења. Додирни угао је угао који образују тангента на капи повучена у тачки додира трију фаза. Додирни угао, угао квашења, зависи од величине три површинска напона и можемо га израчунати из следећег односа:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (1)$$

где је:

$\sigma_{SV}$  - површински напон на граници чврсто тело – гас

$\sigma_{SL}$  - површински напон на граници чврсто тело – течност

$\sigma_{LV}$  - површински напон на граници течност – гас

$\Theta$  - додирни угао,

Према вредности додирног угла доноси се оцена о способности квашења чврсте подлоге растопом метала (сл.3).

Уколико је:

- $0^\circ < \Theta < 30^\circ$  – веома добра квашљивост,
- $30^\circ < \Theta < 40^\circ$  – добра квашљивост,
- $40^\circ < \Theta < 55^\circ$  – прихватљива квашљивост,
- $55^\circ < \Theta < 70^\circ$  – лоша квашљивост,
- $\Theta > 70^\circ$  – веома лоша квашљивост



Слика 3 Изглед капи при различитом додирном углу

## 2.2 Електрохемијска корозија метала и легура

### 2.2.1 Термодинамика електрохемијске корозије метала

Термодинамичка стабилност метала и легура зависи од њихових особина и својстава корозионе средине.

Могућност појаве електрохемијске корозије метала одређује се помоћу знака промене Гибсове (Gibbs) енергије (промена слободне енталпије) реакције по којој тече процес корозије метала. Негативни знак промене Гибсове енергије при електрохемијској корозији метала указује на могућност преласка атома метала у термодинамички стабилније јонско стање. Будући да је промена Гибсове енергије  $\Delta G$  једнака изразу:

$$\Delta G = -nF(\varphi_K - \varphi_A) \quad (2)$$

где је:

$n$  - број електрона који учествује у реакцији,

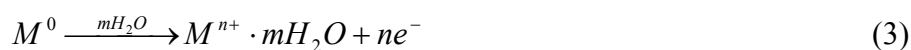
$F$  - Фарадејева (Faraday) константа,

спонтано одигравање електрохемијске корозије метала је могуће када је равнотежни потенцијал метала  $\varphi_A$  у посматраној средини негативнији од редокс потенцијала ма ког оксидационог средства присутног у електролиту.

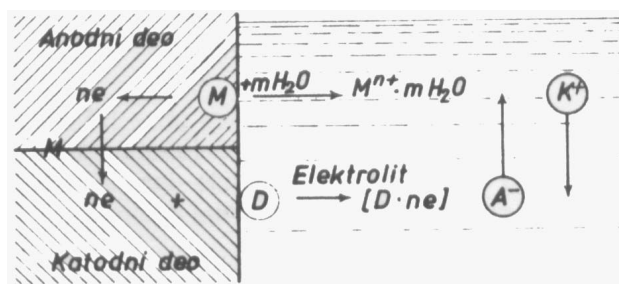
## 2.2.2 Механизам електрохемијске корозије

За протикање електрохемијске корозије неопходно је постојање контакта метала са електролитом. Растварање метала при електрохемијској корозији приказује се обично као појава при којој се једновремено одвијају три основна процеса (сл.4)[6] :

1. анодни процес – преласка метала у виду солватизованих (хидратисаних) јона и издвајање електрона према реакцији:



2. процес преноса електрона кроз метал и одговарајуће кретање катјона и анјона у електролиту;
3. катодни процес – асимилација електрона од било којих јона или молекула  $D$  у електролиту ( $D$ - агенси корозије, деполаризатори) који се могу редуковати према реакцији:



Сл.4. Шема процеса електрохемијске корозије [6]

Реакције 3 и 4 могу се одиграти на једном или разним местима металне површине. Електрони, издвојени при анодној оксидацији метала на једном месту, могу реаговати са оксидационим средством и на другом месту, уколико због добре електронске проводљивости метала електрони могу без препрека доспети до тог места. Према томе, места одигравања анодне и катодне реакције, при електрохемијској корозији могу бити стална или се могу мењати на површини метала.

При одигравању електрохемијске корозије на површини метала се успоставља корозиони (мешовити, стационарни) потенцијал при коме је брзина анодног процеса електрохемијске корозије метала једнака брзини катодног процеса.

Величина корозионог потенцијала зависи од природе метала, стања његове површине, састава и концентрације електролита, услова дифузије, температуре и других чинилаца који утичу на кинетичке карактеристике анодне и катодне реакције електрохемијске корозије метала. Корозиони потенцијал не одговара ни равнотежном потенцијалу анодне реакције ни равнотежном потенцијалу катодне реакције; вредност корозионог потенцијала је између равнотежних потенцијала анодног и катодног процеса који се одигравају у току електрохемијске корозије метала. При корозионом потенцијалу је сумарна густина анодне и катодне струје којима се изражавају брзине анодног и катодног процеса једнака нули, односно густине струје оба процеса су по апсолутној величини једнаке, а супротног су смера. Ова једнакост густине струје важи само у случају корозије метала са физички и хемијски једнородном површином. У случају локализације анодних и катодних процеса њихова сумарна густина струја при корозионом потенцијалу није једнака нули, већ је сума јачина струје једнака нули, пошто анодне и катодне површине могу бити различите. При неједнаким густинама струје брзину електрохемијске корозије одређује густина струје на анодним деловима.

### **2.2.3 Галванска корозија**

Два различита метала зароњена у исти електролит обично ће се разликовати у потенцијалу. Ако се доведу у контакт, струја ће тећи кроз раствор са мање племенитог или активнијег метала на племенитији или мање активни



метал. Ова струја повећаће корозију анодног члана овог спрега и пружити нешто катодне заштите катоде. Количина корозије аноде, изнад оне нормалне када нема спрега, назива се галванском корозијом. Дobar пример галванске корозије је пример са бакарним завртњима и заптивцима који су много племенитији од челичног лима са којим су у контакту.

Количина струје која протекне зависиће од разлике потенцијала отвореног кола између електрода и од њихових поларизационих својстава. Густина струје зависиће од зоне која је изложена. Велико подручје катоде и мало подручје аноде могу изазвати тешку галванску корозију. У растворима који су добри проводници, челични закивак у бакарном лиму брзо кородира, али бакарни закивак у челичном лиму има мало дејство на челик јер је галванска корозија проширена на широко подручје. На дистрибуцију корозије утиче проводљивост раствора. Код слабе проводљивости већи део галванског ефекта концентрисаће се близу додира, а код добре проводљивости он ће се проширити [7].

Да би се развила галванска корозија мора се одржавати добар контакт између различитих метала. Корозиони продукти могу се акумулирати између метала и образовати слојеве велике отпорности.

## **2.2.4 Фактори који утичу на брзину корозије**

### **2.2.4.1 Киселост**

Водоникови јони учествују у многим корозивним реакцијама и није изненађење што је киселост раствора, представљена концентрацијом водоникових јона (pH), најважнији фактор. У односу на амфотерне метале, као што су алуминијум, цинк или олово, јаки алкални раствори могу да буду корозивнији од раствора киселина. Тенденцију метала да кородирају истискивањем водоникових јона из раствора показује њихов положај у електрохемијском низу. Смањење концентрације водоникових јона помера потенцијал водоника ка негативнијим вредностима, док повећање концентрације јона метала помера њихов потенцијал на доле у односу на водоник. Да ли ће доћи до издвајања водоника у сваком од случајева зависи од неколико фактора, поред концентрације водоникових или

металних јона. Неки од ових фактора обухватају и појаву пренапетости као и ефекат стварања филмова [7].

#### **2.2.4.2 Оксидациони агенси**

Оксидација је, по дефиницији, повећање оксидационог броја неког елемента. Присуство било којег оксидационог агенса, стога, јача тенденцију метала који је у нултом валентном стању да кородира или се претвара у једињење где има позитивну валенцу. Стога се сваки оксидациони агенс сматра корозивним агенсом и најпознатији је кисеоник.

Насупрот томе, оксидациони агенси могу понекад успорити корозију. До тога долази ако се потенцијал метала учини позитивнијим и ако дође до пасивности. Површина метала се прекрива тада заштитним оксидима или апсорбованим кисеоником.

#### **2.2.4.3 Филмови**

Када корозија једном почне своје деловање, њено напредовање често бива одређено природом створених корозионих продуката. С обзиром на то да до корозионе реакције долази на површини, филмови од нерастворљивих продуката корозије могу да имају огроман значај. Филмови могу бити веома танки или чак невидљиви голим оком (пасивни филмови).

С друге стране, могу се образовати лако видљиви слојеви нерастворљивих продуката корозије. Ови продукти корозије могу постати сасвим непропустљиви за кородирајуће течности, тако да пружају потпуну заштиту, или могу да буду сасвим пропустљиви и да дозвољавају да се без икакве сметње развије локална или општа корозија.

#### **2.2.4.4 Хетерогеност материјала**

Хетерогеност тежи да изазове корозију на одређеним површинама, а искључи на другим. То је важан фактор, јер је локални напад или тачкаста корозија често озбиљнији проблем него општа корозија или свеукупни губитак масе. Једна од карактеристика корозије је њена тенденција да се локализује.

Постоји много примера хетерогености. Галвански парови су хетерогени и изазивају локални напад. Други типичан пример су одвојене фазе видљиве у микроструктури многих легура

### **2.2.5 Методе електрохемијских корозионих испитивања**

Циљ корозионих испитивања је одређивање корозионе постојаности метала на агресивно дејство разних средина. За одређивање карактеристика процеса електрохемијске корозије постоји већи број метода. Најчешће се врше испитивања без спољашње поларизационе струје

#### **2.2.5.1 Испитивања без спољашње поларизационе струје**

Ова испитивања обухватају мерење равнотежног и корозионог потенцијала метала.

Мерење равнотежног електродног потенцијала метала представља једну од најчешће примењиваних метода испитивања електрохемијске корозије. Вредност равнотежног електродног потенцијала метала показује склоност тога метала ка електрохемијској корозији, те се његовим мерењем добијају вредни резултати. Међутим, будући да се подаци о вредности равнотежног електродног потенцијала чистих метала могу наћи у литератури, оваква мерења при обичним лабораторијским испитивањима се не врше. Мерење електродног потенцијала се зато врши на легурама, пошто се легирањем мења вредност електродног потенцијала метала. Поред тога, легирањем се стварају услови за појаву микрогалванских спрегова на површини легура чијим радом након урањања легуре у раствор електролита долази до успостављања корозионог потенцијала.

Стационарна вредност корозионог потенцијала не успоставља се одмах након урањања легуре у раствор електролита већ по истеку одређеног времена. Зато се стационарна вредност корозионог потенцијала одређује из кривих потенцијал-време[8].

## 2.2.6 Електрохемијска корозија калаја и његових легура

Калај се примењује углавном због комбинације његових својстава, а не због само неког од њих. Међу овим својствима, отпорност на корозију је обично један од фактора. Када је калај изложен ваздуху при собној температури, на њему се за неколико минута ствара безбојни оксидни филм дебљине 2-3 нанометра. У условима велике влажности и нешто повишених температура калај брже оксидише.

### 2.2.6.1 Понашање калаја у киселим срединама

Минералне киселине и већина органских киселина у присуству ваздуха или оксидационих агенаса нападају калај. Међутим, у одсуству ваздуха калај је веома отпоран према разблаженим киселинама. То је због тога што калај има високи водоников наднапон (пренапетост) и водоник га брзо поларизује, што онда успорава ток струје која прати корозију. У већини случајева, оксидишући агенси делују као деполаризатори, а ако се додају киселинама, повећавају напад на калај. У растворима из којих је уклоњен ваздух калај се деполаризује повећањем температуре или концентрације раствора и појављује се издвајање водоника[7].

### 2.2.6.2 Понашање калаја у алкалним растворима

Зависно од услова, калај у алкалним растворима може да нагло кородира или да остане ненападнут. Калај неће кородирати у slabим алкалним растворима под условом да је рН вредност испод оне која је потребна за растварање оксидног филма на металу. Студије потенцијала извршене у растворима натријум карбоната са чистим калајем, показале су да ће оксид створен при собној температури заштитити калај све до вредности рН од 8,4[7].

Када се једном постигне рН вредност за уклањање оксидног филма, брзина корозије зависиће од дотицања кисеоника или деполаризатора на површини метала.

### 2.2.6.3 Корозионе особине калајних лемова

Залемљени алуминијумски спојеви склони су да кородирају у влажним срединама услед галванских спрегова успостављених између алуминијума, лема и међуслоја између алуминијума и лема. Калајно – оловни лемови су катодни према алуминијуму, али калајно – цинкани лемови могу да буду анодни. Међутим, калајно – цинкани лемови омогућавају стварање корозионо отпорнијих спојева него калајно – оловни лемови. Сматра се да је код свих лемова на основу калаја рањива зона, дифузни слој на споју између лема и алуминијума. Овај слој је мање племенит од алуминијума, калаја или олова, али је племенитији од цинка, тако да је напад на њега мање брз код калајно – цинканих лемова него код калајно – оловних лемова. Због лаког наносења и корозионе отпорности еутектичка легура Sn9Zn представља добар ниско температурни лем за алуминијум [7].

### 2.2.7 Електрохемијска корозија цинка

Постоји општи утисак да се отпорност метала према корозији повећава с повећањем чистоће. Ово веровање се заснива на претпоставци да су металне примесе склоне да створе галванске спрегове на површини, нарочито племенитије примесе које теже да се наталожу на површини у току растварања. Код цинка је очигледно да је ефекат спрегова створених од примеса суштински значајан само када спрег омогућава ослобађање водоника [7].

Веома чист цинк са малим садржајем железа, раствара се веома споро у неоксидишућим киселинама, јер не дозвољава брзо ослобађање водоникових продуката из реакције са киселином. Када је железо присутно у довољним количинама тако да се стварају интерметална једињења цинка и железа, ова једињења представљају тачке на којима се лако ослобађа водоник и брзина растварања се нагло повећава. У другим условима излагања, на пример, у атмосфери, водени слој садржи довољно кисеоника који истроши водонични филм као препреку.

Излагањем цинка спољашњој атмосфери обично се ствара танак сиви филм од продуката корозије. Када цинк кородира у обичној води са слободним

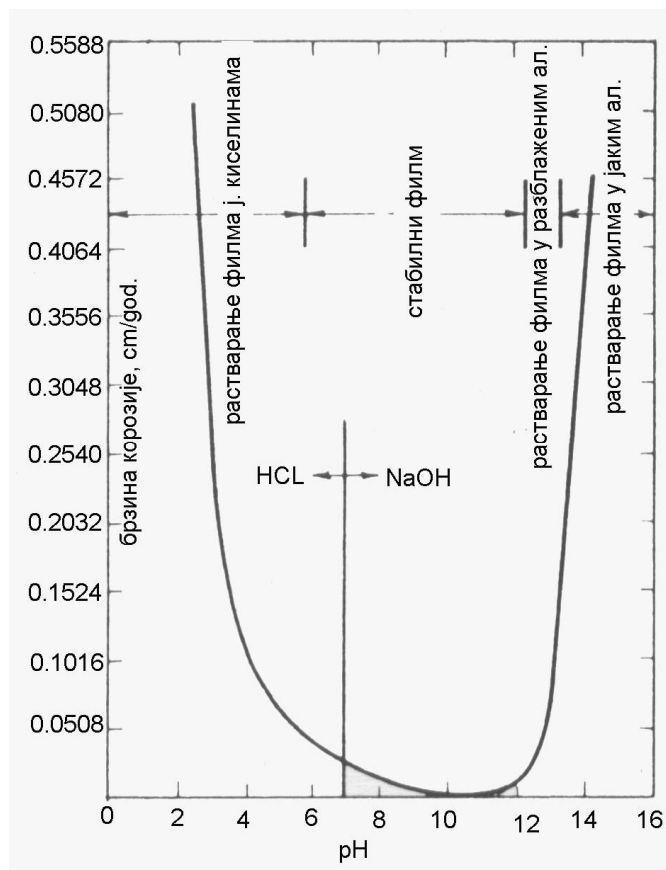
приступом раствореног кисеоника и угљен-диоксида, коначни продукт корозије је базни цинк карбонат.

#### **2.2.7.1 Галванска корозија цинка**

Цинк је анодан према железу и према већини познатих метала. У воденим растворима он галвански штити метале као што су железо, никл, олово, калај и бакар. Катодан је према магнезијуму, који га штити. Према алуминијуму цинк може да буде анодан или катодан. Производи корозије оба метала, нарочито алуминијума, склони су да потисну галванско дејство. У неутралним и киселим срединама цинк је обично анодан.

#### **2.2.7.2 Понашање цинка у киселим растворима**

Као што је приказано на слици 5 довољне су веома благе концентрације киселина да би се повећале брзине корозије цинка преко границе које доводе у питање применљивост цинкових превлака у киселинама.



Слика 5 Утицај pH вредности на корозију цинка [7]

## 2.3 Конструкција фазних дијаграма

### 2.3.1 Експериментално одређивање дијаграма стања

Помоћу термијске анализе снимају се криве хлађења довољног броја растопа различитог састава и добијене тачке превоја и застоја по смислу се међусобно повежу. Међутим, при практичном извођењу оваквих огледа долази до многобројних компликација. Наиме, фазне равнотеже се и при врло спорим, али још увек коначним брзинама хлађења или загревања не успостављају у потпуности [9]. С друге стране, промене садржаја топлоте при трансформацијама у чврстом стању су толико мале да се на кривама хлађења само слабо или никако не примећују. Зато се приликом одређивања дијаграма стања користе и други физички процеси испитивања.

Брижљиво снимане криве хлађења и загревања при што споријој промени температуре дају положај ликвидус и солидус тачака, као и еутектичких, перитектичких и других тачака. Тачан положај солидус криве може се добити и помоћу каљених узорака и применом дилатометријских кривих. За испитивање процеса кристализације користи се чињеница да су промене броја фаза и количине фаза увек повезане са променама физичких особина [10]. Следеће особине се обично користе за утврђивање линија фазних граница: густина, специфична запремина, садржај топлоте, тврдоћа, микротврдоћа. Поред тога се у широком опсегу користе металографски и рендгенографски поступци [11].

### **2.3.2 Утврђивање дијаграма стања термодинамичким моделима**

Познавање фазних равнотежа у систему лем-легура и лем-субстрат даје основно полазиште за почетну селекцију легура као без оловних лемова и доприноси разумевању квашљивости и флуидности лемова. Дијаграми стања не садрже податке само о ликвидус и солидус температурама потенцијалних лемних легура, већ нам дају и податке о могућности формирања интерметалних једињења како у лемовима током њиховог очвршћавања или приликом реакције са материјалом субстрата.

Традиционално, дијаграми стања су одређивани комбинацијом различитих експерименталних техника (термијском анализом, испитивањем микроструктуре и др.). Међутим, експериментално одређивање фазних дијаграма је временски веома дуго и скупо, с обзиром да се број дијаграма стања рапидно повећава увођењем нових компонената у легуру. Експериментални подаци су доступни за све дијаграме стања бинарних легура које су од интереса као лемни материјали. Међутим, експериментални подаци су све ређи како број компонената расте (за тернарне, кватернарне или дијаграме вишег реда). Временом је доказано да је термодинамички прорачун фазних равнотежа CALPHAD методом, веома користан за добијање информација о овим вишекомпонентним системима. Подаци коришћени приликом прорачуна CALPHAD методом могу исто тако бити коришћени за добијање информација о другим особинама које су важне за предвиђање квашљивости истопљеног лема, као што су површински напон или вискозитет.



## 2.4 CALPHAD метода

CALPHAD метода користи серију модела како би се описали концентрацијска, температурна и ако је потребно, зависност Гибсове енергије од притиска, за сваку индивидуалну фазу у систему. Комерцијални и јавно доступни софтверски пакети за прорачун фазних равнотежа на бази ових функционалних зависности Гибсове слободне енергије су доступни. Модел који се веома често користи за опис концентрацијске зависности је модел регуларних раствора за неуређене фазне растворе.

Уобичајена стратегија за проучавање вишекомпонентних система подразумева одвајање података добијених термодинамичким моделом од експерименталних података за саставне бинарне системе. Ове информације се онда користе заједно са стандардном термодинамичком екстраполационом методом како би се прорачунали тернарни и системи вишега реда. Уколико на то указују експериментални подаци могуће је додати тернарне интеракционе услове термодинамичком моделу како би се добили поузданији прорачуни тернарних система.

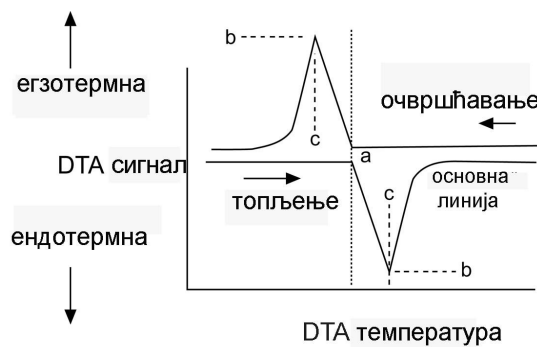
Квалитет резултата добијених CALPHAD методом, зависи не само од квалитета термодинамичких модела већ исто тако и од квалитета доступних експерименталних сазнања која су коришћена за одређивање параметара модела индивидуалних фаза. Квалитет екстраполације тернарних система од три конститутивна бинарна система зависи од броја могућих тернарних интеракција и присуства тернарних интерметалних једињења. За већину бинарних система који су релевантни као потенцијални лемови, величина бинарне ексцесне Гибсове енергије је прилично мала, што указује да тернарне реакције нису у великој мери присутне. Због тога, тачност прорачунатих саставних бинарних система је од круцијалне важности за добијање квалитетних прорачуна тројних и система вишега реда. Уложени рад приликом добијања термодинамичких података за системе који представљају потенцијалне лемове, резултирао је у креирању неколико термодинамичких база података које су доступне јавности или су комерцијално присутне. Међу њима је и COST 531 база података.

## 2.5 DTA техника

Диференцијална термијска анализа (DTA) је термоаналитичка техника, веома слична диференцијално скенирајућој анализи. Код DTA анализе, испитивани материјал и референтни материјал подвргавају се истом термичком циклусу при чему се региструје било каква промена у температури између испитиваног и референтног узорка. Ова разлика у температури се онда приказује на дијаграму као вредност која се наноси на Y – осу, док се на X – осу наноси време или температура. На тај начин добијају се такозване DTA криве или термограми. Промена у узорку, било да су оне ендотермне или егзотермне карактера, могу се релативно добро одредити у односу на инертни узорак. DTA крива може дати податке о ликвидус и солидус температури металних материјала. Такође, могу се добити информације и о разним инваријантним реакцијама и њиховом карактеру (еутектичка или перитектичка). Исто тако, DTA техника може бити и веома значајна квалитативна техника (DTA крива може бити отисак прста неке легуре). Могу се одредити и нека сложенија мерења; нпр. одређивање зависности енталпија-температура за испитивани узорак.

### 2.5.1 DTA сигнал

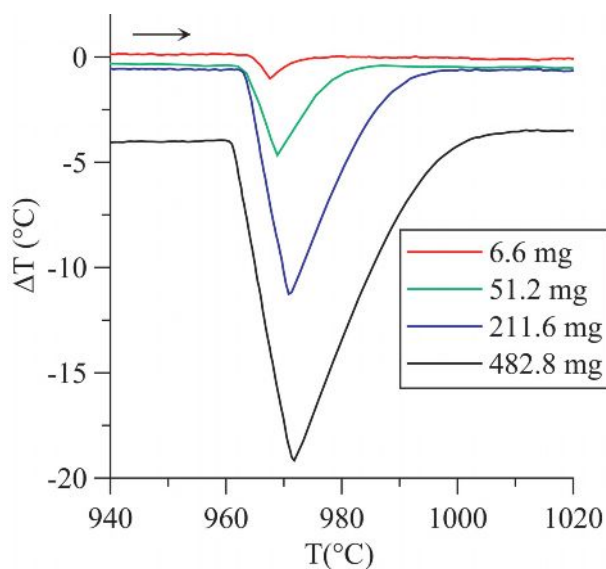
Као што само име сугерише (diferencial) сигнал код DTA уређаја представља разлику вредности неке величине. Ово је Y- оса на DTA дијаграму. Та разлика представља разлику напона или разлику у температури узорка који се испитује и референтног узорка. Када сигнал на уређају представља температурну разлику, адекватна једначина или табела се користи за добијање разлике у напону. Сигнал може бити било ендотермни или егзотермни, асоцирајући на улаз или излаз топлоте из узорка (сл.6) [12].



Слика 6 DTA дијаграм приликом топљења и очвршћавања метала у идеалним условима [12]

### 2.5.2 Маса узорка

На слици 7 може се видети утицај различитих маса чистог сребра са фиксном масом референтног узорка на величину DTA сигнала. Велика маса узорка проузрокује велики пик (отклон од основне линије) на кривој. Међутим, велики пик продужава време које је потребно да се сигнал врати на почетну вредност. На тај начин, отежано је откривање неких других термијских догађаја који се налазе у близини. Са друге стране, велике масе смањују време реакције између узорка и посуде у којој се узорак налази. Само дуготрајна пракса може дати одговор на питање: **Колика мора бити маса узорка за адекватан рад уређаја?**



Слика 7 Утицај масе узорка на DTA сигнал код чистог сребра

## 2.6 Лемљење

Топљење материјала на металној основи представља процес у току кога се довођењем топлоте, комад преводи из чврстог агрегатног стања у течно, растопљено стање. Растопљени материјал се даље може користити у ливарству за добијање полуготових или готових производа. Међутим, једна од најстаријих ливачких техника, представља спајање металних производа другим растопљеним металом или легуром.

Данашња наука користи термин бездеформационо спајање металних делова. Под таквом терминологијом подразумева се подела процеса спајања на:

- Меко лемљење
- Тврдо лемљење и
- Заваривање

У свим претходно наведеним техникама спајања користи се истопљени додатни материјал. Подела је изведена на основу температуре топљења материјала који чини везу са комадима који се спајају и чињенице да ли се, или не, топи основни материјал који се спаја.

Обично се лемне легуре калаја и олова користе при меком лемљењу. Њихова температура топљења је испод 200°C при чему се добија спој ниске тврдоће (мек лем).

Код тврдог лемљења температуре топљења легура које се користе приликом лемљења су изнад 450°C. Лемљење овим поступком представља процес код кога се лемни материјал греје изнад температуре топљења и дистрибуира, између два или више блиско приближених делова, капиларним силама. Када лем окваси и основни метал долази до хлађења и до стварања споја између радних комада. Технологија лемљења је обично праћена присуством топителја који обезбеђује одговарајућу атмосферу. У неким случајевима, он утиче и на чистоћу површина које се леме. Постоји неколико група легура за тврдо лемљење, са сличним карактеристикама унутар истих:

- Бакар-цинк: користе се за спајање челика и сивог лива
- Алуминијум-силицијум: лемљење алуминијума
- Бакар-фосфор: лемљење бакра и бакарних легура
- Злато-сребро: код племенитих метала у јувелирству

- Легуре никла : користе се за спајање ниско угњеничног челика итд.

При заваривању, делови који се спајају загревају се до температуре рекристализације, а онда применом притиска међусобно спајају (заваривање под притиском). Друга техника заваривања подразумева делимично топљење (на контактної површини) комада који се спајају заварујућом електродом (заваривање топљењем) [13].

Технологија лемљења се примењује у различитим привредним областима:

- јувелирство,
- авио и аутомобилска индустрија,
- метални комплекс,
- електронска индустрија итд.

## **2.7 Безоловне лемне легуре**

Током последње деценије индустрија је проучавала широки круг легура које би могле заменити оловне лемне легуре. Селекција легура је рађена узимајући у обзир следеће чињенице:

- Токсичност,
- Физичке особине (температура топљења, површински напон, квашљивост, термичка и електрична проводљивост),
- Механичке особине
- Микроструктурне карактеристике
- Електро хемијске особине (подложност корозији, оксидацији и формирању шљаке, компатибилност са постојећим топителјима у условима нечишћења топителја након завршетка лемљења),
- Мануфактурабилност,
- Доступност
- Цена

Тренутно, скоро све еутектичке безоловне легуре су са калајном основом (табела 1.). Посебан део тих легура су еутектичке легуре калаја и метала: Ац, Аg и Сu. Други елементи као што су Вi, Iп, Zn, Sb, Ge и други, представљају потенцијалне саставне компоненте легура.

Табела 1. Бинарне безоловне еутектичке легуре [18]

Систем	Еутектичка темп. (°C)	Еутектички састав (mas.%)
Sn-Cu	227	0.7
Sn-Ag	221	3.5
Sn-Au	217	10
Sn-Zn	198.5	9
Sn-Pb	183	38.1
Sn-Bi	139	57
Sn-In	120	51

Цинк је јефтин и релативно доступан елемент. Међутим, он веома брзо формира стабилне оксиде што доводи до интензивног образовања треске у процесима лемљења и утиче на квашљивост субстрата легурама у којима је он присутан. Због температуре топљења еутектикума SnZn9, која је најближа еутектикуму система SnPb, привлачи веома много пажње, нарочито систем у коме је присутан и Bi, с обзиром да побољшава квашљивост лемне легуре[18].

Уобичајена карактеристика еутектикума калај-племенити метал је виша температура топљења и већа концентрација калаја у односу на SnPb систем. Виша температура топљења може довести до веће растворљивости бакарног субстрата и формирања интерметалних једињења у реакционој зони. Када је у питању површинска и међуфазна енергија она је већа него код SnPb система и угао квашења бабра овим лемовима износи 35 до 40°.

Микроструктура ових еутектичких легура је састављена од калаја и интерметалних једињења, за разлику од SnPb легура које немају интерметалних једињења. Електричне и механичке особине ових легура су анизотропне а због присуства интерметалних једињења могуће је очекивати и нехомогену структуру легура посебно легуре Ag<sub>3</sub>Sn. Еутектичка SnCu легура има само 0,7 mas. % бабра и представља скоро чист калај. Присуство калаја у тој количини повлачи са собом феномене којима је калај подложен. Ту се мисли на тзв. болест калаја (калајну кугу) која представља алотропску трансформацију β-Sn (сребрна боја, добра пластичност) у α-Sn (сива боја, крта фаза). Ова трансформација се одвија на 13,2°C. Такође, може доћи до калајних кристалних изралина на металним површинама (tin whisker) што може довести до кратких спојева између електронских компоненти и прегоривања електричних уређаја [14].

Тројни и системи вишег реда базирани су на бинарним системима Sn-Ag, Sn-Zn, Sn-Cu или Sn-Bi. Највише обећава систем Sn-Ag-Cu, односно еутектичка легура тог система. Базирајући се на металографским испитивањима, DTA и DSC истраживањима, установљено је да еутектичка температура износи 217°C, а да је састав  $3,5 \pm 0,3$  Ag,  $0,9 \pm 0,2$  Cu (mas. %).

Тренутно не постоје високо-температурне безоловне легуре које би замениле Pb95Sn5 високо температурну легуру, осим легуре Au70Sn30. Легуре сребра и бабра са калајем као основом, имају више Ag и Cu, респективно, него еутектички састави, што неизоставно доводи до великог интерала очвршћавања (велике разлике између температуре ликвидуса и солидуса), а што представља непожељну појаву у току лемног процеса. Легура Au70Sn30 (at.%) има еутектичку реакцију на 280°C<sup>o</sup> и она се може сматрати као високотемпературна безоловна легура. Међутим, има ниску квашљивост и изузетно је скупа. Бинарни систем, Au-AuSb<sub>2</sub>, на температури од 360°C има еутектичку реакцију али и он поседује слабу квашљивост бакарног субстрата. Легуре система Sb-Sn сматрају се високо-температурним безоловним лемним легурама али је њихов главни недостатак температурна разлика између ликвидус и солидус тачке[15].

## 2.8 Технологија лемљења

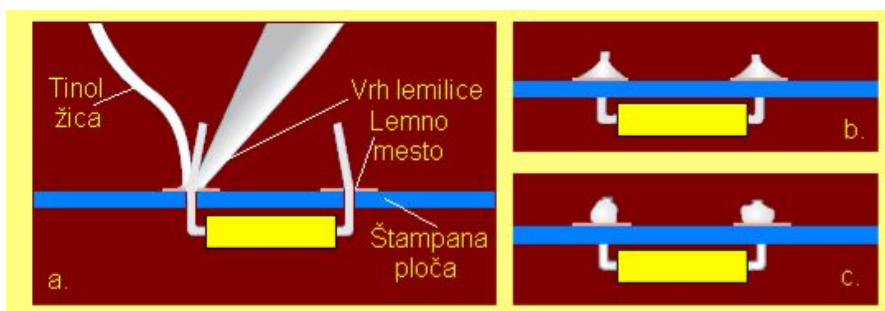
Ми смо се у овом раду ограничили на истраживање легура које се потенцијално могу користити као безоловне лемне легуре у електронској индустрији. У складу са том чињеницом, кратко ћемо се осврнути на технологије лемљења које се данас користе приликом израде електронских штампаних плоча (printed circuit board, PCB).

Електронске компоненте су залемљене на штампану плочу и тако чине једну електронску целину. Њихово повезивање може се остварити следећим технологијама лемљења:

- ручно лемљење,
- таласно лемљење (**wave soldering**)
- лемљење разливањем (**reflow soldering**).

### 2.8.1 Ручно лемљење

Код ручног лемљења компонентата, неопходна је добра припрема површина које се леме (оне морају бити чисте, одмашћене и без присуства оксида или неких других нечистоћа). Врх уређаја којим се генерише топлота прислони се на лемно место тако да додирује проводни слој на штампаној плочи и метални контакт компоненте која се леме (сл.8). Након умереног загревања лемних површина приноси се лемна легура (која је обично у облику жице) на заједничку контактну тачку врха лемног уређаја, металног слоја плочице и металног извода компоненте. Лем ће се истопити и створиће се лемни спој, који мора имати задовољавајуће електричне, механичке и термичке особине [16].



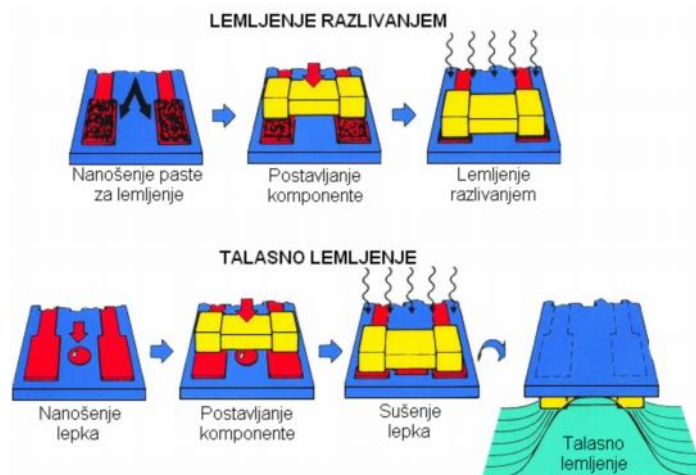
Сл. 8 Ручно лемљење компонентата са изводима [16]

### 2.8.2 Таласно лемљење

Код таласног лемљења компоненте се причвршћују за штампану плочу лепком, односно адхезивом и након сушења, шаље се велика количина лема у облику таласа преко плоче и компонентата (сл.9). Карактеристике таласног лемљења су следеће:

- Лемни спој је поуздан и веома чист
- Процес је потпуно аутоматизован
- Процес дозвољава поновну употребу топитеља и лема који су преостали
- Потребна је одређена контрола процеса
- Продуктивност и ефикасност поступка је велика.





Сл. 9 Приказ основних корака при таласном и лемљењу разливањем [16]

### 2.8.3 Лемљење разливањем

За лемљење разливањем неопходно је коришћење пасте за лемљење. Паста за лемљење је мешавина лемне легуре, везивног средства и течног материјала. Ова паста се наноси на штампану плочу, а затим се компоненте постављају тако да се изводи, односно контактни завршеци, практично уроне у пасту. Након тога се штампана плоча и компоненте загревају, при чему се лем разлива и остварује истовремено лемљење свих компонената. Поступак се може видети на слици 10.

Кључни параметар код лемљења разливањем је температура на којој се процес одвија. Она мора бити довољна како би се лем истопио, имао добру ливкост и квашљивост. Мора се лем довољно времена налазити у таквм стању како би одреаговао са бакарном подлогом и контактом компонената и формирао чврсту интерметалну везу приликом хлађења и очвршћавања. Обично је пожељно прегревање до  $30^{\circ}\text{C}$  изнад ликвидус температуре.

Због забринутости око термичке стабилност електронских компоненти код без оловних лемова чине се напори да температура лемљења буде нижа, а да у исто време задовољи све потребне, претходно поменуте параметре [16].

### 3 Преглед досадашњих истраживања

У оквиру прегледа досадашњих истраживања, представљени су публиковани радови истраживача који су се бавили проучавањем легура из система Sn-Zn-Bi и Sn-Zn-Sb. Научници су своју пажњу усмеравали на истраживање:

- Термодинамичких карактеристика,
- Структурних карактеристика
- Механичких својстава,
- Физичко-хемијских својстава,
- Понашања у различитим условима (влажности, температуре, присуства топителја итд.)
- Утицаја додатка других легирајућих елемената на особине легура, двојних и тројних, из система Sn-Zn-Me (Me = Bi, Sb).

#### 3.1 Систем Sn-Zn-Bi

Због свог значаја у одабиру потенцијалних безоловних лемних легура, пре скупих експерименталних истраживања, потребно је упознати се са термодинамичким истраживањима саставних бинарних и на крају тројних система. Овим термодинамичким прорачунима долази се до података везаних за:

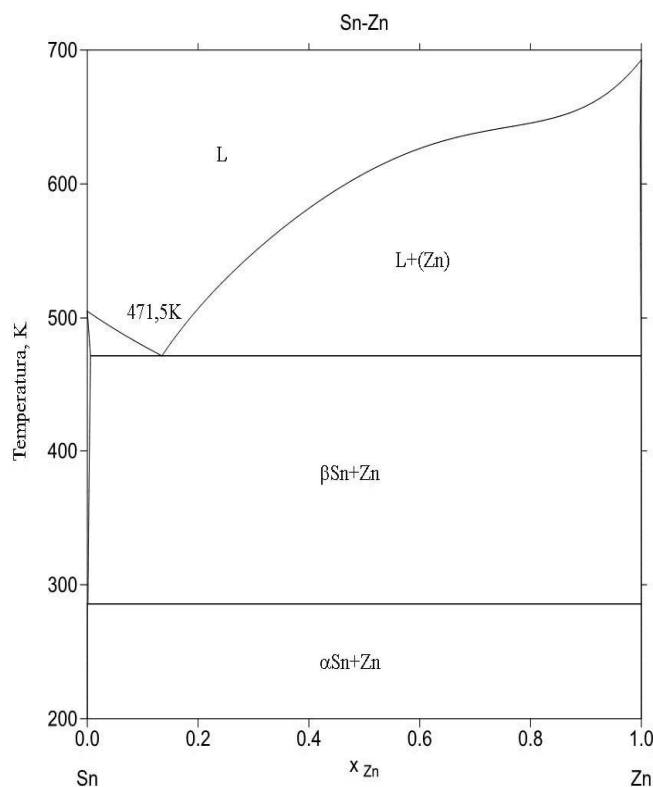
- Присуство или одсуство одређених фаза у легурама
- Температуре солидуса, ликвидуса односно може се одредити интервал очвршћавања потенцијалне лемне легуре
- Температуре фазних трансформација
- Могуће реакције између лемне легуре и субстрата
- Могуће онечишћење легура другим металима.

Све ове информације могу помоћи у селекцији потенцијалних безоловних лемних легура, које могу бити адекватна замена Sn-Pb легурама.

### 3.1.1 Sn-Zn бинарни систем

Chen и сарадници [17] дали су преглед истраживања фазних дијаграма за неке безоловне лемне легуре. Саставни бинарни систем, Sn-Zn, приказан на слици 10, изучаван је од стране многих истраживача. Ради се о једноставном еутектичком систему, при чему је међусобна растворљивост калаја и цинка занемарљива. Како еутектичка легура система Sn-Zn има температуру топљења (198,5°C) која је блиска температури топљења коју има Sn-Pb еутектикум (183°C), она је послужила као основа за многе безоловне лемне легуре, а међу њима и за легуре из система Sn-Zn-Bi.

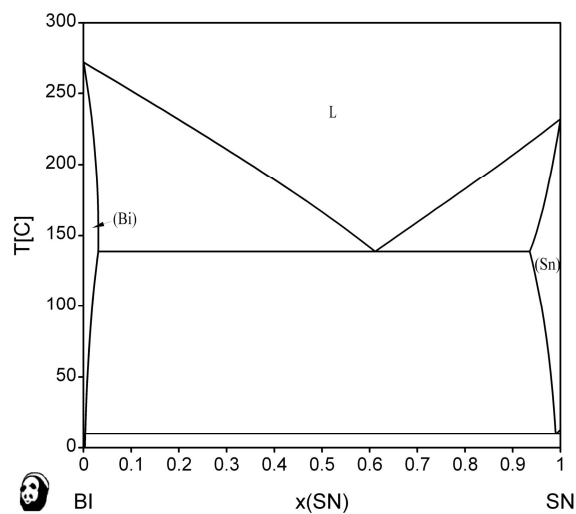
Температуру еутектичке реакције одредили су, између осталих, и Мосер и сарадници [18]. Термодинамички прорачун Sn-Zn система урадили су Lee [19] и Ohtani [20]. Резултати које је представио Лее [19], су задовољавајући и прорачуната вредност еутектичке температуре износи 198,25°C при саставу SnZn14,8 (at%). На слици 10 приказан је прорачунати дијаграм стања система Sn-Zn. Фазни дијаграм на собној температури прорачунат је методом за прорачун фазних дијаграма (CALPHAD method) [21] користећи COST 531 термодинамичку базу за безоловне лемове [22].



Сл.10 Дијаграм стања Sn-Zn[21,22]

### 3.1.2 Sn-Bi бинарни систем

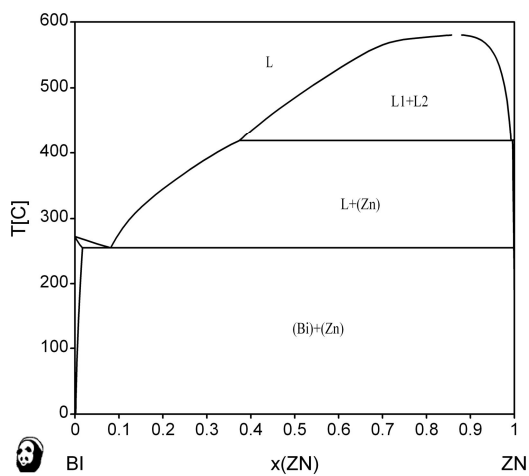
Sn-Bi двојни систем такође представља једноставан еутектички систем без интерметалних једињења. Значајни делови овог дијаграма стања су добро истражени. Еутектичка температура износи 138°C при хемијском саставу SnBi<sub>42,9</sub>(at%) [23,24,25]. На овој температури и при овом саставу еутектикум се састаоји од два крајња чврста раствора. Међутим, крајња растворљивост калаја у бизмуту није поуздано утврђена [26]. Kattner, Boettinger [25] и Lee и сарадници [24] су развили термодинамичке моделе како би прорачунали Sn-Bi дијаграм стања и њихови прорачуни су у доброј сагласности са експериментално утврђеним чињеницама. На слици 11, приказан је прорачунати дијаграм стања система Sn-Bi.



Сл.11 Дијаграм стања Sn-Bi[21,22]

### 3.1.3 Zn-Bi бинарни систем

Трећи бинарни систем Zn-Bi (сл.12), такође представља прост еутектички систем у коме нема интерметалних једињења и који има једну монотектичку и једну еутектичку реакцију, што је Paul [27] и показао.

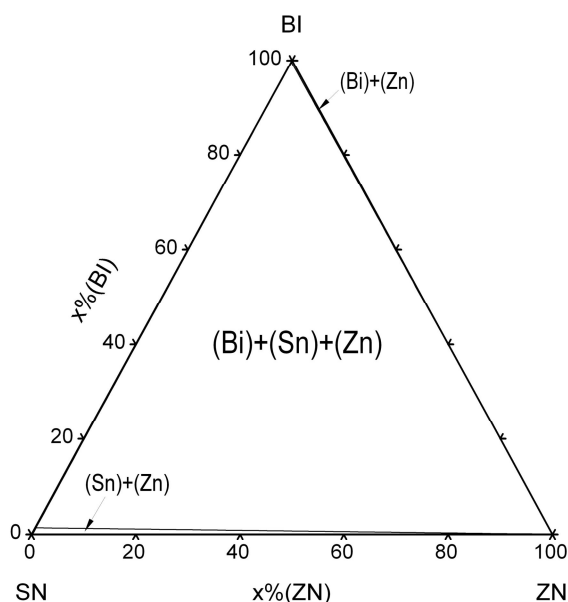


Сл.12 Дијаграм стања Zn-Bi [21,22]

### 3.1.4 Sn-Zn-Bi тернарни систем

На слици 13, приказан је прорачунати тројни дијаграм стања система Sn-Zn-Bi за температуру од 25°C.

Malakhov је у свом раду [28] изнео термодинамичку процену и прорачунао равнотежни дијаграм стања Sn-Zn-Bi система. У овом систему не постоје интерметална једињења. Irser и сарадници [29] су одредили енталпије мешања легура, док се оригинални експериментални подаци серије мерења у систему Sn-Zn-Bi могу наћи у раду Luef и сарадника [30].



Сл.13 Прорачунати тројни дијаграм стања Sn-Zn-Bi[21,22]

Они су одредили ликвидус температуре и температуре тројне еутектичке реакције  $E(L \Leftrightarrow (Bi)+(Sn)+(Zn))$  DSC мерењима на 32 узорка са константним садржајем Zn од 3, 5 и 7at%, жарених на 150°C. Код свих узорака детектована је еутектичка реакција на температури од 135±0,5°C што је за 5°C више него што је вредност коју је одредио Muzaffar [31] и такође се разликује од вредности коју су одредили Malakov, Moelans [32] и њихови сарадници.

### 3.1.5 Преглед других истраживања легура из система Sn-Zn-Bi

Много је радова који су се бавили истраживањима безоловних лемних легура. С обзиром да је систем Sn-Zn препознат као адекватна замена легурама са оловом, истраживачи су своје експерименте базирали на испитивању овог бинарног система.

Највише испитивана легура из система Sn-Zn, која представља полазну основу за истраживање нових безоловних лемних легура, је еутектичка легура из саставног бинарног система Sn-Zn, SnZn<sub>9</sub>. Изучаване су и многе друге под и надеутектичке легуре из тог бинарног система са додатком многих легирајућих елемената. Посебна пажња је посвећена легури SnZn<sub>8</sub>Bi<sub>3</sub>, која представља еутектичку легуру тројног система Sn-Zn-Bi.

Температуру топљења легуре еутектичког састава система Sn-Zn испитивали су Z. Moser и сарадници [33]. Резултати испитивања механичких особина основе Sn-Zn представљени су у радовима [34-41]. У наведеним радовима препознате су слаба квашљивост и озбиљни проблеми оксидације легура са том основом, али су такође презентована и побољшања која се постижу додатком легирајућих елемената.

Утицај легирајућих елемената на квашљивост, површински напон истраживали су Wang [42, 43], Zhou [44], Wu [45], Bukat [46] и њихови сарадници. Ту можемо поменути и X. Wu-a који је поред квашљивости истраживао и оксидациону отпорност легура из система Sn-Zn [47].

У раду Moser-a [48], експериментално су одређене вредности за површински напон чистог бизмута и легура из система Sn-Bi. Перспективе лемних легура из система Sn-Zn анализирао је Wang са сарадницима, док је S. Wu са сарадницима израдио студију о утицају легирања на систем Sn-Zn.

Утицај легирања ретким земљама на особине легура, као и оксидациона отпорност и утицај хемијског састава и брзине хлађења на микроструктуру и механичке особине Sn-Zn-Bi легура истраживали су Zhou [49], Wang [50] и Kim [51], респективно.

Поузданост Sn-Zn-Bi лемних спојева и утицај метализације субстрата на међуфазне реакције истраживали су Sharif и Chan и то су презентовали у свом

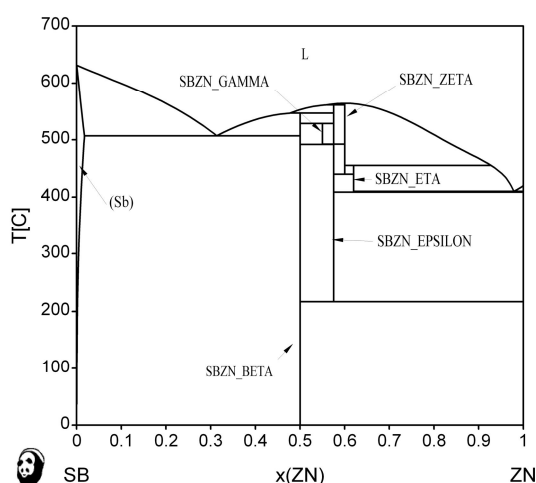
раду објављеном у часопису "Journal of Alloys and Compounds" [52]. Zhou и сарадници [53, 54] су проучавали особине ниско топивих Sn-Zn-Bi лемова.

Рад [55] представља преглед сазнања везаних за особине легура из система Sn-Zn, а нарочито тројне легуре Sn-Zn-Bi. Даје нам информације о микроструктури легура из тог тројног система, утицају количине бизмута на механичке особине, микроструктуру легура, међуфазне реакције и корозиону постојаност легура у влажној средини.

Поред претходно поменутих, можемо истаћи и Yu и сараднике [56] који су истраживали понашање SnZn<sub>9</sub> легуре на бакарном субстрату са променом параметара лемљења. Das и сарадници [57] су истраживали утицај Al и Zn, на механичке особине и структуру легуре SnZn<sub>9</sub>, док су Kim [58] и Ren [59] и њихови сарадници истраживали утицај легирајућих елемената на високотемпературну оксидациону отпорност и оксидационо понашање у условима влаге, нискотемпературних безоловних лемних система.

### 3.2 Систем Sn-Zn-Sb

На сликама 14 и 15 приказани су прорачунати дијаграми стања бинарних система Sb-Zn и Sn-Sb, који поред система Sn-Zn приказаног на слици 10, представљају основне бинарне системе тројног система Sn-Zn-Sb

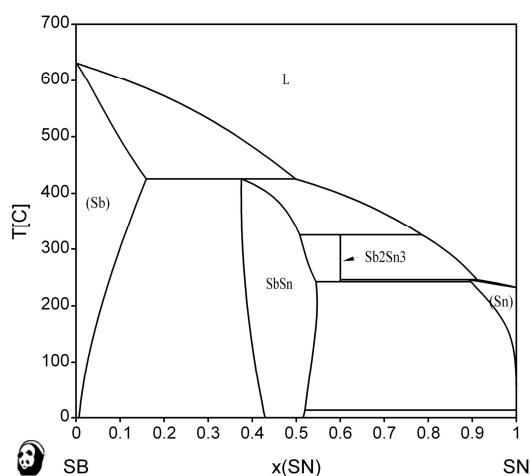


Сл.14 Прорачунати дијаграм стања Sb-Zn [21,22]



Фазни дијаграм Sb-Zn проучаван је од стране многих аутора и више од 10 референци могуће је наћи у раду из 2006. године [60]. Скорашње експерименталне и теоретске студије су објављене од стране Liu [61], Izard [62], Adjadj [63], Li [64] и њихових сарадника. Стварни равнотежни дијаграм стања може бити одређен пажљивим проучавањем, узимајући у обзир неке разлике присутне у претходним радовима [65].

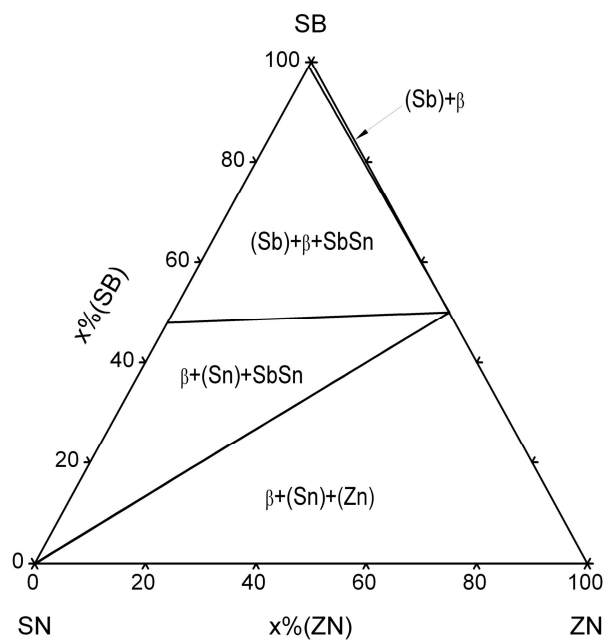
Бинарни систем је експериментално одређен и прорачунат одређеним термодинамичким моделима [66, 67]. Поред раствора и две крајње чврсте фазе овај систем има и два интерметална једињења SbSn и Sb<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>. Обе интерметалне фазе као и Sn фаза, добијају се перитектичком реакцијом. Перитектичка реакција којом се добија Sn фаза, одвија се на температури од 250°C. Две доступне термодинамичке процене [68,69] су базиране на експерименталним радовима Predel i Schwermann [70].



Сл.15 Прорачунати дијаграм стања Sb-Sn[21,22]

Не постоје, нама доступни, подаци о термодинамичким карактеристикама тројног система, Sn-Zn-Sb. На слици 16 је приказан изотермијски пресек (25°C)

прорачунатог равнотежног дијаграма стања. Дијаграм је добијен применом CALPHAD методе, на основу познатих термодинамичких података саставних бинарних система.



Сл.16. Прорачунати тројни дијаграм стања Sn-Zn-Sb [21,22]

## 4 Експеримент

### 4.1 Материјал

Сва експериментална истраживања чији се резултати презентују у овом раду, вршена су са калајем, цинком, бизмутом и антимоном чистоте 99,9 мас%. У табели 2. дате су основне физичко-хемијске особине коришћених метала.

Табела 2. Особине калаја, цинка, бизмута и антимона на 300К

Елемент-редни број	Sn-калај-50	Zn-цинк	Bi-бизмут-83	Sb-антимон-51
Атомска маса (g/mol)	118.71	65.38	208.98	121.75
Оксидациони број	4,2,	2,1,0	3.5	+/-3,5
Температура кључања (К)	2876	1180	1837	1860
Температура топљења(К)	505.12	692.68	544.59	903.91
Густина (g/cm <sup>3</sup> )	7.31	7.14g/cm <sup>3</sup>	9.75	6.69
Киселе/базне особине	амфотерне	амфотерне	киселе	киселе
Кристална структура	Тетрагонална	Хесагонална	ромбоедарска	ромбоедарска
Топлота испаравања (kJ/mol)	290.37	123.6	179	67.97
Топлота топљења (kJ/mol)	7.20	7.32	11.0	19.83
Електрична отпорност (nΩm)	115	59	1.29	417
Топлотна проводљивост (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	66.6	116	7.87	24.3
Атомски радијус (pm)	140	134	1.70	1.59
Тврдоћа, Brinell	51	412	94.2	294
Young-ov modul (Gpa)	50	108	32	55

### 4.2 Ток експеримента

Експеримент се одвијао по фазама приказаним на слици 17. Претапање прорачунатих количина полазних компоненти, обављено је у Лабораторији за ливарство на Техничком факултету у Бору. Ливење одливака је обављено у графитним кокилама израђеним у Лабораторији за ливарство. Тако добијени одливци су даље претапани у индукционој пећи са заштитном атмосфером ради боље хомогенизације. Додатно претапање је обављено на Институту за металургију и рударство.

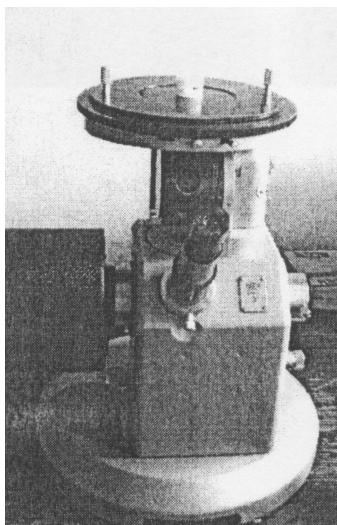


Слика 17. Шематски приказ тока експеримента

### 4.3 Коришћене методе и уређаји

#### 4.3.1 Оптичка микроскопија

Испитивања оптичком микроскопијом обављена су у Лабораторији за физичку металургију на Техничком факултету у Бору. За металографску анализу ливених лемних легура система Sn-Zn-Me ( Me = Bi, Sb), исечени су узорци легура пречника 17mm и висине 7mm. Они су брушени и на крају полирани са 0,05 $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прахом. Полирање је обављено на полирној машини са ротирајућим диском на коме се налази тканина за полирање. Серија легура са бизмутом је нагризана реагенсом састава: 5cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> и 95cm<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH док су легуре са антимоном нагризане реагенсом састава: 10% FeCl<sub>3</sub>, 2cm<sup>3</sup>HCl и 95cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>O. Помоћу оптичког микроскопа ЕРУ ТИР 2 приказаног на слици 18, и дигиталног фото апарата, добијене су слике микроструктуре сваког од узорака.



Сл.18 Оптички микроскоп ЕРУ ТИР 2

#### 4.3.2 Скенирајућа електронска микроскопија са EDS детектором

У раду је коришћен скенирајући електронски микроскоп модел: JOEL JSM-6610LV произвођача JOEL USA (сл.19). У табели 3. приказане су основне карактеристике микроскопа. Овај скенирајући електронски микроскоп постиже високу резолуцију слике са увећањима до 100.000 пута. Микроскоп може да ради у условима ниског и високог вакума, а као извор електрона (катоде) користи

волфрамно влакно или кристал  $\text{LaB}_6$ . Поред детектора за секундарне (SE) и повратне-расуте електроне (BSE) којим су опремљени скоро сви електронски микроскопи, овај микроскоп је опремљен и савременим енергетско-дисперзивним спектрометром (EDS) као и детектором за катодолуминисценцију (CL).



Слика 19 SEM модел: JOEL JSM-6610LV (1-јонска пумпа, 2-електронски топ, 3-колона, 4-EDS детектор 5- CL детектор, 6-комора за узорке)

Табела 3 Основне карактеристике SEM-а модел: JOEL JSM-6610LV

<b>увeћање</b>	<b>x 5-30 000</b>
<b>Електронски сноп</b>	Извор електрона: Wжица, $\text{LaB}_6$ Напон: 0,3-30 kV
<b>Вакум систем</b>	Ротациона пумпа+турбомолекуларна пумпа (укључене у основну конфигурацију микроскопа) Јонска пумпа (користи се за $\text{LaB}_6$ ) Ротациона пумпа за рад у ниском вакууму (10-270 Pa)
<b>Детектори</b>	SE детектор; BSE детектор; CL детектор EDS детектор (модел: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCAEnergy 350 Microanalysis System); детекција елемената $Z>5$ ; граница детекције ~ 0,1 мас %, резолуција 126 eV
<b>Комора за узорке</b>	Померање узорка: 5-оса (X, Y, Z, T-нагиб, R-ротација) Максимална величина узорка: 20 cm (ширина), 8 cm (висина), 1 kg (маса) Две инфрацрвене камере

С обзиром да се анализа материјала врши под електронским снопом, потребно је да испитивани материјал буде електро проводан, како не би дошло до нагомилавања наелектрисања (charging) и загревања узорка. Узорци легура

испитивани на SEM-у имају одређену проводљивост тако да их није било потребно посебно припремати.

Узорке за SEM треба најпре очистити од честица прашине, слабо везаних честица у узорку, замашћених делова, отисака прстију и слично. Узорци се чисте урањањем у етанол или петрол-бензин у ултразвучној кади у трајању од три минута. Након ултразвучног чишћења узорци се суше под обичном лампом. Након чишћења узорци се не смеју додиривати рукама, тј. обавезна је употреба рукавица. Чишћење узорака је неопходно како не би дошло до контаминације микроскопа замашћеним деловима или невезаним честицама узорака с обзиром да микроскоп ради у високом вакууму који може да ”усиса” невезане честице или узрокује евапорацију масти.

Сигнали са узорка се преко детектора који су постављени у комори за узорке, преносе електронским путем на два рачунара (сл.20). Монитор са леве стране преноси снимак секундарних електрона, повратно расутих електрона и катодолуминисценције, при чему је могуће истовремено посматрање два снимка. На монитору су истовремено приказани BSE снимак (лево) на којем се виде фазе које се разликују по хемијском саставу и хемијска зоналност кристала, као и SE снимак (десно) на којем се види морфологија узорка. Рачунар на десној страни користи се само за EDS анализе и представља део енергетско-дисперзивног система. Такође, снимак BSE или SE електрона може бити пренет на рачунар за EDS анализе и на тај начин могуће је бирати места за анализу директно на снимку, а анализе се могу радити у једној тачки, на одабраној површини (четвороугао или неправилни облик) или дуж одабране линије – профилна анализа.



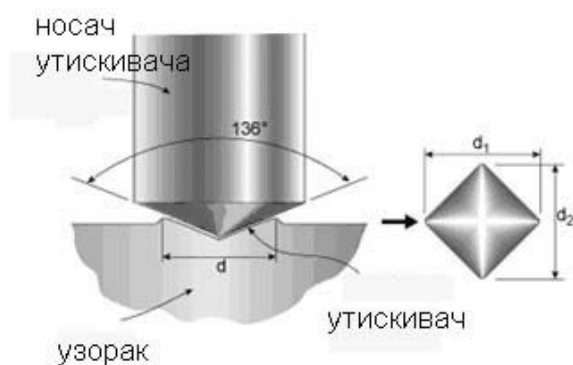
Слика 20 Систем за EDS анализе

У доњем делу монитора приказан је EDS спектар. Апсциса на спектру представља енергију рендгенског зрачења изражену у килоелектронволтима (keV), а на основу положаја пикова утврђује се присуство хемијских елемената, тј. добија се квалитативна хемијска анализа. Ордината на спектру представља интензитет неког пика изражен у бројевима импулса (counts), који зависи од концентрације елемената, што представља основу за добијање квантитативне хемијске анализе.

### 4.3.3 Испитивање тврдоће

За мерење тврдоће коришћена је Викерсова метода утискивања дијамантског врха облика пирамиде у испитиване узорке (сл.21). Испитивање је вршено у Лабораторији за испитивање метала на Техничком факултету у Бору на уређају за мерење тврдоће Викерсовом методом.

Отисак који оставља утискивач има облик правоугаоника чије се дијагоналне мере и узима се средња вредност. Тврдоћа по Vickers–u се дефинише као количник силе утискивања  $F[N]$  и површине отиска  $S [mm^2]$  коју оствари утискивач на површини испитиваног материјала. Утискивач је дијамантски у облику правилне пирамиде са квадратном основом.



Сл.21 Шематски приказ испитивања тврдоће

Тврдоћа, по методи Vickers, се може израчунати према датом изразу (5)

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (5)$$



где је:

$F$  - сила утискивања

$d$  - средња вредност дијагонале отиска

или директно прочитати из табела.

#### 4.3.4 Испитивање микротврдоће

Испитивање микротврдоће обављено је на Техничком факултету у Бору на апарату за мерење микротврдоће типа ПМТ – 3 (сл.22).



Слика 22 Апарат за мерење микротврдоће

Узорци припремљени као за металографска испитивања постављају се на постоље апарата где се под микроскопом бира тачно место где се жели измерити микротврдоћа. Узорак се затим, захваљујући ротационом постољу, поставља испод утискивача. Онда се утискивач, који на врху има дијамантску пирамиду са квадратном основом, оптерећује теговима одређене масе и поставља се у слободан положај (5-7s) при чему се врши утискивање у узорак. Маса коришћеног тега је 100g. Затим се узорак поново ротира до микроскопа где се, помоћу скале изгравиране на објективу, читава величина дијагонале у мерним подеоцима. Да би се добила вредност величине дијагонале у дужним јединицама, прочитана вредност у мерним подеоцима се убацује у формулу (6):

$$d = \text{о} \check{c} . \text{vrednost} \cdot 0,308 (\mu\text{m}) \quad (6)$$

Вредност за микротврдоћу се добија коришћењем формуле (7):

$$HV_{\mu} = \frac{1854 \cdot \text{optereć.}(g)}{d^2(\mu m^2)} \quad (7)$$

или се вредност може очитати из табела.

#### 4.3.5 Испитивање затезне чврстоће

Затезна чврстоћа испитиваних легура испитивана је на Техничком факултету у Бору у Лабораторији за испитивање метала. Испитивања су вршена на кидалици која је приказана слици 23.



Слика 23 Чeљyст кидалице марке MFL-Pruf-und Mebsysteme GmbH, model D-6800 Mannheim

Узорци за испитивање затезне чврстоће добијени су вакуум ливењем у лабораторији за ливарство, на Техничком факултету у Бору. Испитиване легуре су претопљене у електроотпорној пећи а затим су ручном вакум пумпом са кварцном цевчицом, приказаном на слици 24, изливени узорци у облику жице пречника 1,9mm и минималне дужине 15cm.

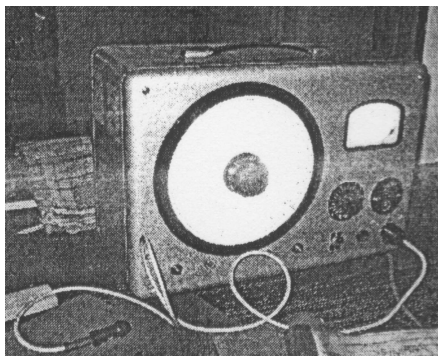


Слика 24 Ручна вакум пумпа са кварцном цевчицом

#### 4.3.6 Испитивање електричне проводљивости

Мерење електропроводљивости вршено је на два начина:

- На уређају за мерење електропроводљивости за вредности веће од  $5\text{MS/m}$  (сл.25)



Слика 25 Уређај за мерење електропроводљивости

- Уз помоћ Винстоновог моста за вредности мање од  $5\text{MS/m}$  (сл.26).

Уређај, са слике 25 за мерење електропроводљивости има мерну скалу која се доводи на нулти положај помоћу два еталона који имају различите вредности електропроводљивости.

Винстонов мост (сл. 26) служи за мерење ниских вредности које не можемо прочитати на претходно описаном уређају. Овде постоји могућност додавања спољашњег извора струје, при чему можемо прочитати вредност напона.



Слика 26 Апаратура за мерење електропроводљивости методом Винстоновог моста

Помоћу познатих вредности за струју и напон рачуна се отпорност према формули [8] а затим израчунава и специфична проводљивост према формули [9].

$$R = \frac{U}{I} [\Omega] \quad (8)$$

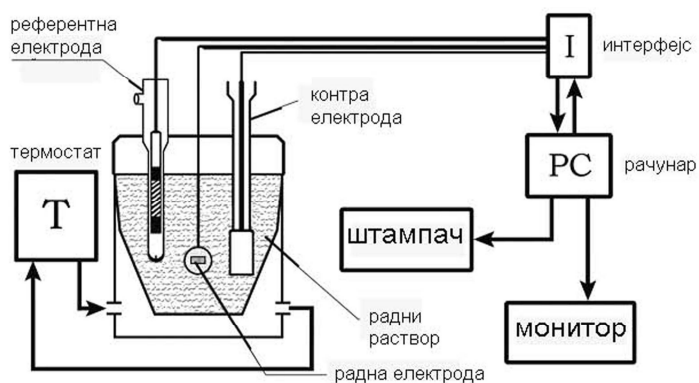
$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} [MS/m] \quad (9)$$

#### 4.3.7 Електрохемијска испитивања

Електрохемијска испитивања легура обављена су у Лабораторији за електрохемију на Техничком факултету у Бору.

##### 4.3.7.1 Апаратура и електрохемијска ћелија

За електрохемијску карактеризацију ливених лемних легура из система Sn-Zn-Me (Me=Bi, Sb) коришћена је апаратура приказана на слици 27.



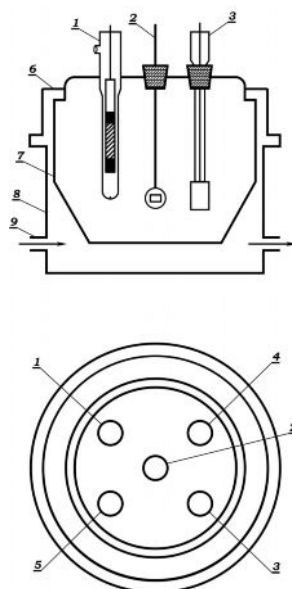
Слика 27 Шематски приказ апаратуре за електрохемијско испитивање

Као што се са слике види, експериментални систем се састоји од:

- Електрохемијске ћелије са три електроде (радна, референтна и контра)
- Хардвера (PC, AD/DA конвертор, PCI – 20428 произведен од стране Витг – Вгown и аналогни интерфејс развијен на Техничком факултету у Бору)
- Софтвера за мерење и управљање (LabVIEW 8.2 платформа и специјално развијена апликација за електрохемијска мерења), и
- Термостата (ултратермостат, модел U1) за одржавање константне радне температуре.

Електрохемијска ћелија, која је коришћена за електрохемијску анализу, приказана је на слици 28 и састоји се од: тела ћелије, поклопца ћелије, радне електроде, референтне електроде (засићена каломелова електрода – ЗКЕ) и контра електроде (платински лим димензија 10 x 20мм).

Тело електрохемијске ћелије је од ватросталног пирекс стакла, облика зарубљене купе. У случају потребе између зидова може циркулисати течност за термостатирање. На горњем делу налазе се навоји за спајање поклопца и тела ћелије. На поклопцу ћелије налази се пет отвора, кроз које се у ћелију постављају електроде, термометар и цевчица за увођење гасова [71].



Слика 28 Електрохемијска ћелија

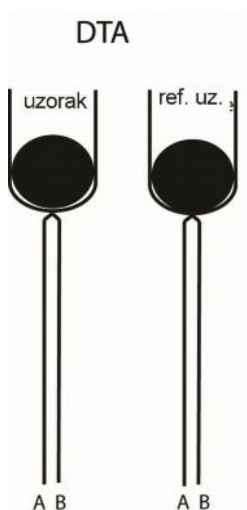
Елементи електрохемијске ћелије су:

1. референтна електрода
2. радна електрода
3. контра електрода
4. термометар
5. довод и одвод гасова и проток воде
6. поклопац ћелије
7. тело електрохемијске ћелије
8. термостатска облога
9. прикључци за регулацију температуре

#### 4.3.8 ДТА испитивања

Одређивања карактеристичних температура фазних трансформација легура испитиваног система вршена су применом ДТА методе. Испитивања су вршена на Факултету техничких наука у Косовској Митровици.

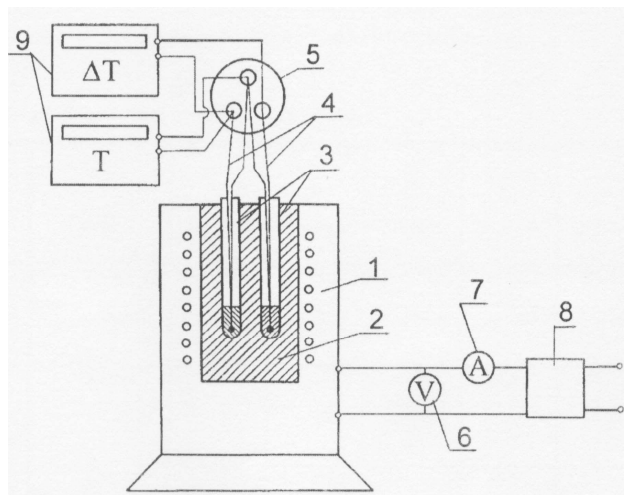
ДТА уређај садржи једну пећ и два крусибла са термопаровима (сл.29). Један крусибл је за узорак који се испитује а други за референтни материјал, често алуминијумски прах. Температуре испитиваног и референтног узорка су дате као разлика у напону између крајева А и Б термопарова за сваки суд.



Слика 29 Шематски приказ ДТА

Контрола брзине загревања врши се стављањем термопара унутар пећи. На тај начин, контролор дозира неопходну снагу пећи како би загревање узорка било линеарног карактера.

DTA испитивања су извођена на апаратури шематски приказаној на слици 30.



Слика 30. Шема DTA апаратуре

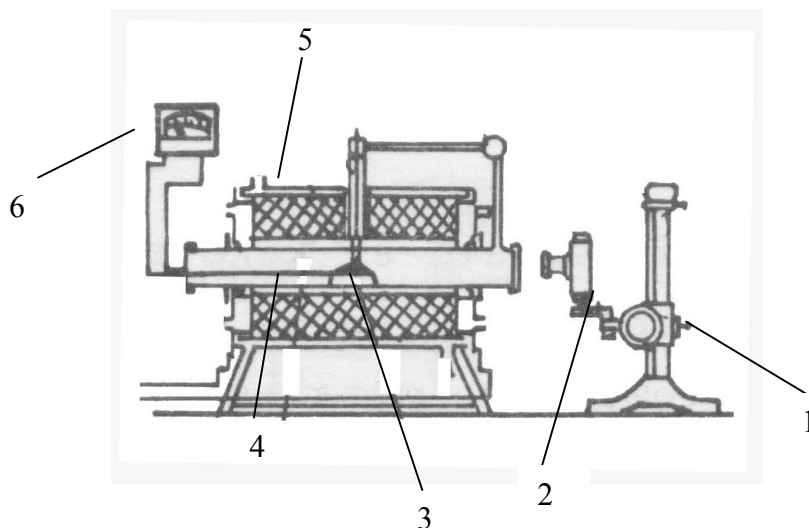
Основне компоненте апаратуре су:

1. електроотпорна пећ,
2. графитни уложак,
3. кварцне епрувете за узорак и референтни материјал,
4. термоелемент Ni-NiCr,
5. термостат са ледом,
6. волтметар,
7. амперметар,
8. променљиви трансформатор,
9. рачунар.

Експерименти су вршени у атмосфери ваздуха уз константну брзину загревања од 10K/min., подешавану уз помоћ променљивог трансформатора. Као референтни материјал коришћен је  $Al_2O_3$ .

#### 4.3.9 Испитивање квашљивости

Квашљивост легура система Sn-Zn-Me (Me=Bi, Sb), испитивана је на Техничком факултету у Бору у Лабораторији за ливарство. Коришћена је метода лежеће капи (Sessile drop technique), а апаратура је шематски приказана на слици 31. Узорак се поставља на бакарни субстрат и затим ставља у пећ. Температура у пећи контролише се уређајем за мерење температуре. Након достизања температуре испитивања, узорак је истопљен и има облик дефинисан условима равнотеже сила теже и површинског напона [72]. Свака кап растопа снимљена је дигиталним фотоапаратом. Све су слике обрађене у компјутеру помоћу Adobe Photoshop 7.0 софтвера. Додирни угао је измерен помоћу Image J<sup>®</sup> софтвера.



Слика 31. Шема апаратуре за одређивање угла квашења  
1. Сталак, 2. Дигитални фото апарат, 3. Постоље, 4. Термопар,  
5. Електроотпорна пећ, 6. Мерач температуре



## 5 Резултати и дискусија

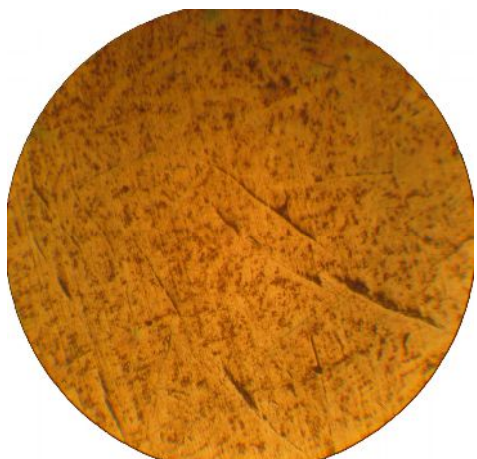
### 5.1 Резултати испитивања микроструктуре оптичком и електронском микроскопијом

Микроструктура узорака легура, система Sn-Zn-Bi: SnZn16Bi4, SnZn12Bi8, SnZn10Bi10, SnZn8Bi12, SnZn6Bi14 и SnZn2Bi18 (at%), као и узорака легура система Sn-Zn-Sb: SnZn16Sb4, SnZn12Sb8, SnZn10Sb10, SnZn8Sb12, SnZn6Sb14 и SnZn2Sb18 (at%), испитивана је оптичком и електронском микроскопијом. На сликама које су добијене помоћу оптичког микроскопа са увећањем од 200x, може се видети структура легура које су хлађене на ваздуху и дистрибуција различито нијансираних фаза и основе легура. Различито нијансирање фаза и основе легура последица су њиховог различитог реаговања са средством за нагризање.

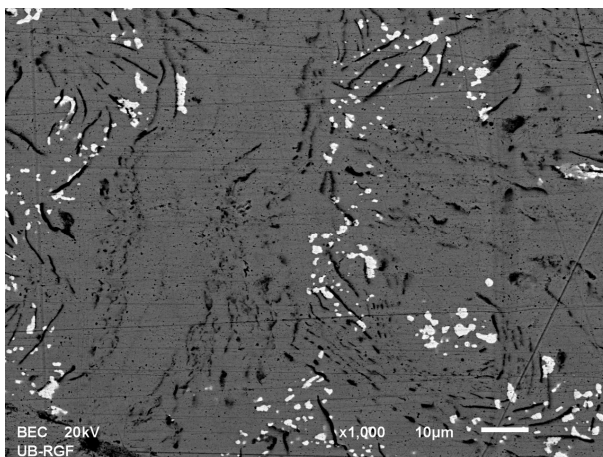
Сликама микроструктуре добијене на скенирајућем електронском микроскопу са већим увећањем (1000x), можемо сагледати морфологију фаза узорака, односно изглед присутних фаза у легури и њихов међусобни распоред.

#### 5.1.1 Серија узорака легура система Sn-Bi-Zn

На сликама 32 и 33 једна поред друге, приказана је микроструктура легуре SnZn16Bi4 добијена оптичком и електронском микроскопијом респективно. Можемо видети са слике 32 да је присутна дендритна кристализација легуре. Било је сасвим довољно времена да се формирају дендритни кристали с обзиром да брзина одвођења топлоте није била велика. На слици 33, можемо видети дистрибуцију присутних фаза у легури.



Слика 32 Микроструктура легуре SnZn16Bi4 (оптичка микроскопија)

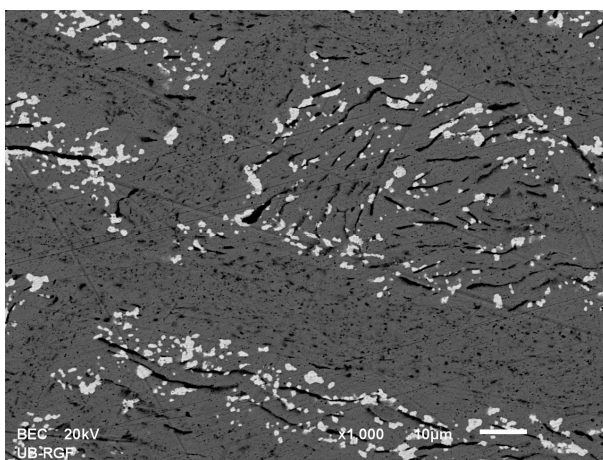


Слика 33 Микроструктура легуре SnZn16Bi4 (SEM)

На сликама 34 и 35 које представљају структуру легуре SnZn12Bi8, можемо видети не тако јасно изражену дендритну структуру. На овим сликама може се јасно уочити сегрегација присутне беле фазе, и то како по ободу црне тако и дуж сиве фазе. Сегрегација црне и беле фазе присутна је и код претходне легуре, SnZn16Bi4.



Слика 34 Микроструктура легуре SnZn12Bi8 (оптичка микроскопија)

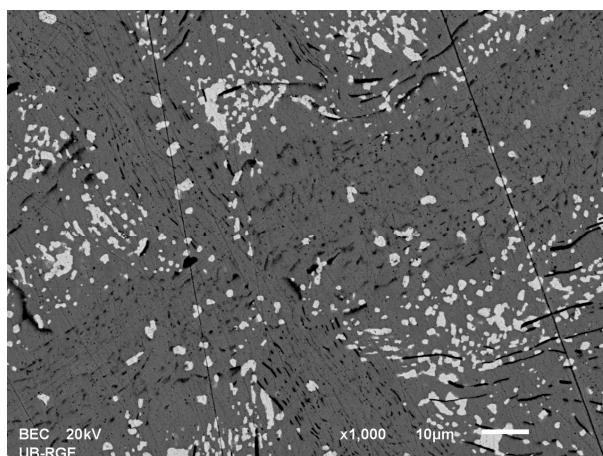


Слика 35 Микроструктура легуре SnZn12Bi8 (SEM)

Микроструктура и морфологија легуре SnZn10Bi10 приказана је на сликама 36 и 37 респективно. Не постоји велико одступање у микроструктури у односу на претходне легуре, са том разликом што је евидентно веће присуство беле и мања заступљеност црне фазе. С обзиром да у систему преовладава калај можемо са слика микроструктуре добијених SEM-ом закључити да је калај уствари сива фаза а да су преостале две фазе присутне у легури фазе са већим садржајем цинка и бизмута. Сегрегација беле фазе је присутна и код ове легуре.



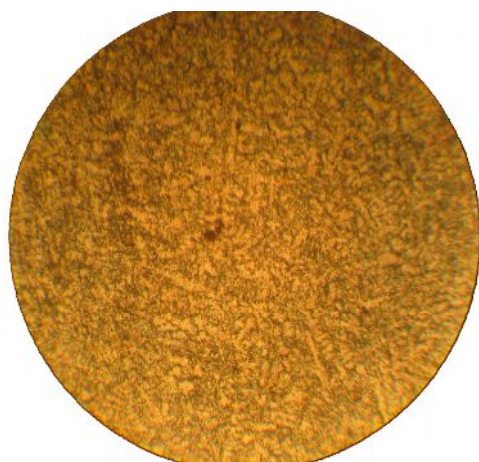
Слика 36 Микроструктура легуре SnZn10Bi10 (оптичка микроскопија)



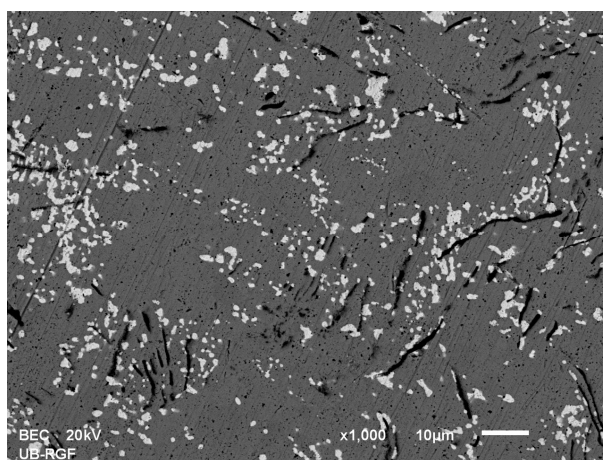
Слика 37 Микроструктура легуре SnZn10Bi10 (SEM)

Количина беле фазе код легуре SnZn8Bi12 чија је микроструктура приказана на сликама 38 и 39 расте па се може претпоставити, с обзиром да је код ове легуре већи садржај бизмута у односу на претходне легуре, да бела фаза садржи одређену количину бизмута. Код ове легуре можемо видети да је присутна бела фаза равномерније распоређена по испитиваној површини узорка односно, да сегрегација беле фазе није значајно заступљена.

Не можемо на основу металографских испитивања знати саставе присутних фаза. Одговоре на ова питања добићемо у следећем поглављу овога рада када буду презентовани резултати испитивања узорка легура EDS анализом.



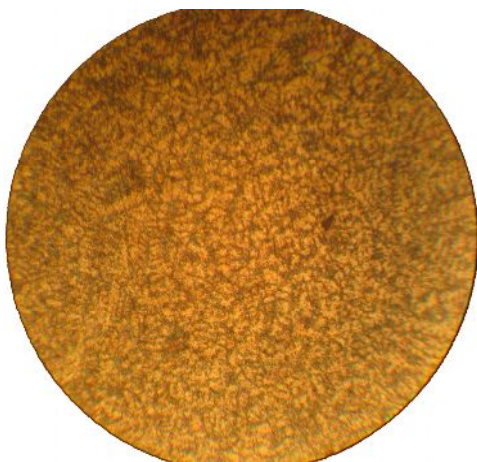
Слика 38 Микроструктура легуре SnZn8Bi12 (оптичка микроскопија)



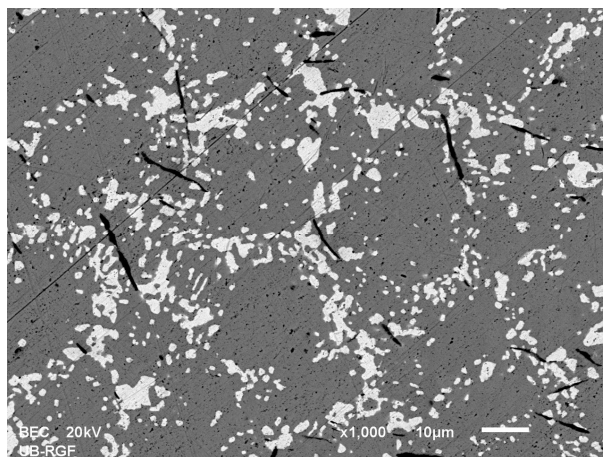
Слика 39 Микроструктура легуре SnZn8Bi12 (SEM)



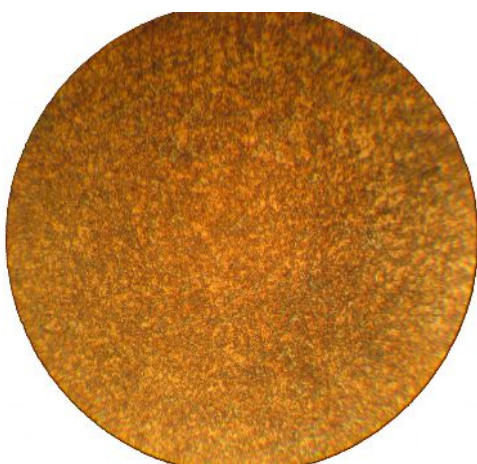
Присуство пахуљасте беле фазе је све израженије, док је игличасте црне фазе све мање. То се може закључити посматрајући слике од 40 до 43, које представљају микроструктуру легуре SnZn6Bi14 и SnZn2Bi18 респективно



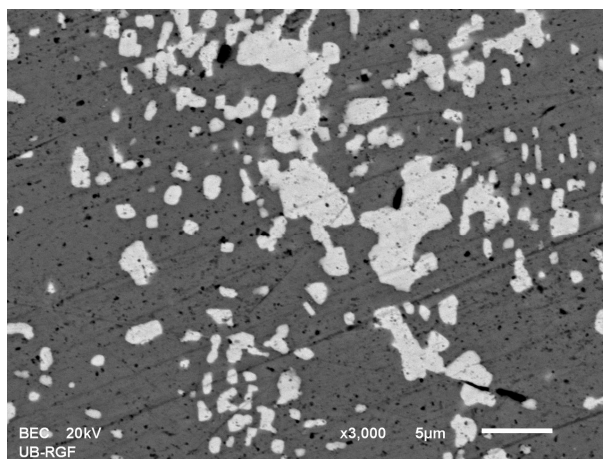
Слика 40 Микроструктура легуре SnZn6Bi14 (оптичка микроскопија)



Слика 41 Микроструктура легуре SnZn6Bi14 (SEM)



Слика 42 Микроструктура легуре SnZn2Bi18 (оптичка микроскопија)

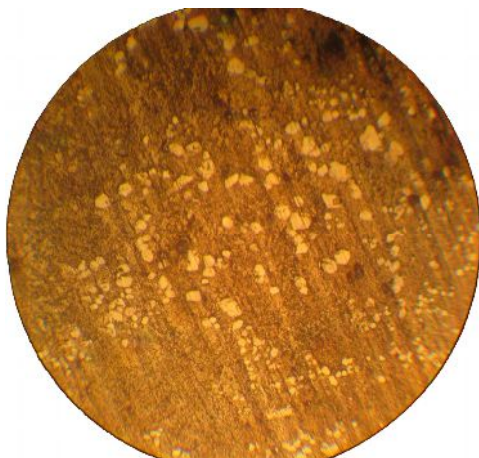


Слика 43 Микроструктура легуре SnZn2Bi18 (SEM)

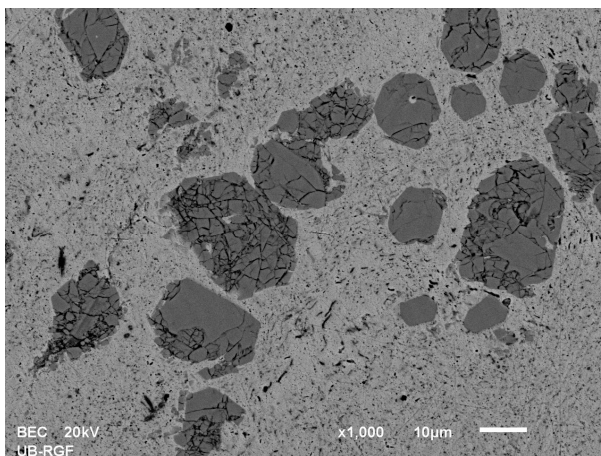
Резултати испитивања микроструктуре система Sn-Zn-Bi саопштени су у часопису *Хемијска индустрија* [73].

### 5.1.2 Серија узорака легура система Sn-Zn-Sb

На сликама 44 и 45 приказана је микроструктура легуре SnZn16Sb4 добијена оптичком (200x) и електронском микроскопијом (1000x). Нагризање легура из овог система раствором: 10%FeCl<sub>3</sub> + 2cm<sup>3</sup>HCl + 95cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>O, довело је до различитог обојења присутних фаза у легурама.

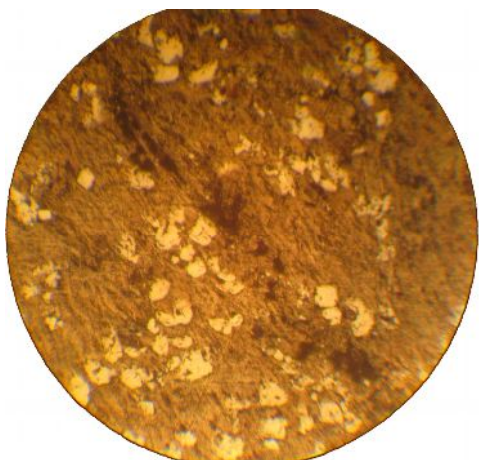


Слика 44 Микроструктура легуре SnZn16Sb4 (оптичка микроскопија)

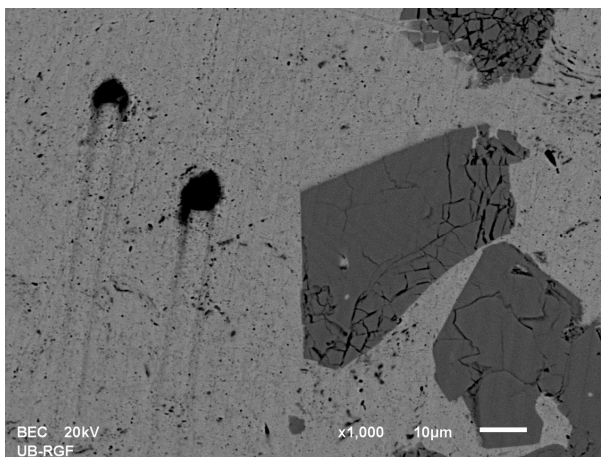


Слика 45 Микроструктура легуре SnZn16Sb4 (SEM)

Фазе су на сликама оптичке микроскопије обојене различитом нијансом жуте боје док су на сликама микроструктуре добијене електронском микроскопијом фазе обојене различитим нијансама сиве боје, што такође моћемо видети на сликама 46 и 47 које приказују микроструктуру легуре SnZn12Sb8.



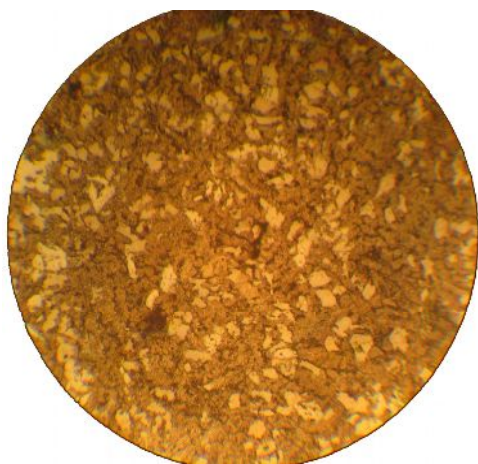
Слика 46 Микроструктура легуре SnZn12Sb8 (оптичка микроскопија)



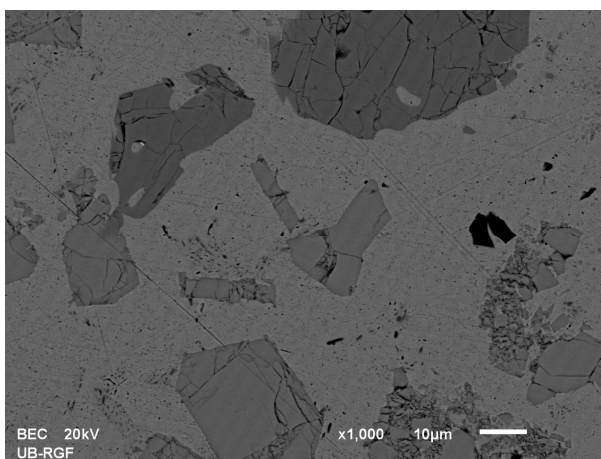
Слика 47 Микроструктура легуре SnZn12Sb8 (SEM)



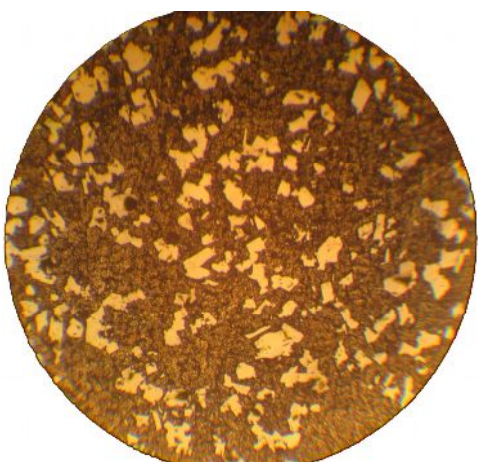
Код легура SnZn10Sb10 и SnZn8Sb12, чија је микроструктура приказана на сликама од 48 до 51, као и код претходних легура, присутне фазе су релативно хомогено распоређене у металној основи.



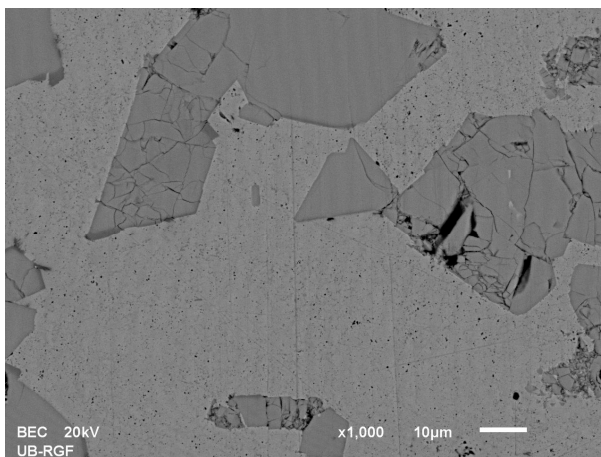
Слика 48 Микроструктура легуре SnZn10Sb10 (оптичка микроскопија)



Слика 49 Микроструктура легуре SnZn10Sb10 (SEM)

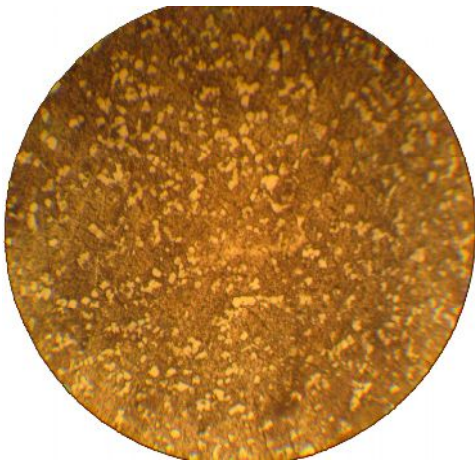


Слика 50 Микроструктура легуре SnZn8Sb12 (оптичка микроскопија)

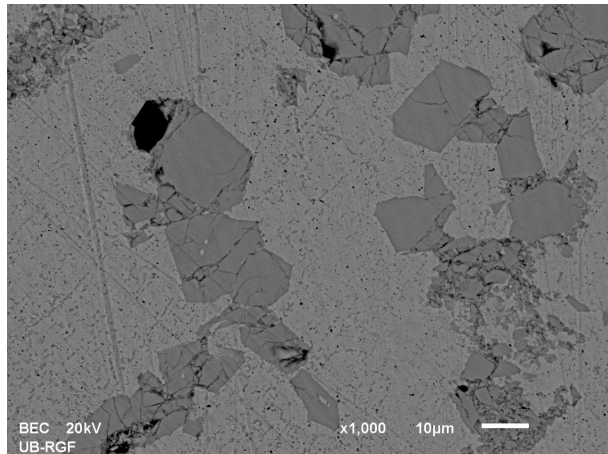


Слика 51 Микроструктура легуре SnZn8Sb12 (SEM)

Посматрајући слике микроструктуре легура из овог система можемо видети да су присутне фазе оштрих ивица. То можемо видети и на слици 53 на којој је приказана микроструктура легуре SnZn6Sb14 добијена електронском микроскопијом. Полигонални облик присутних фаза имаће значајан утицај на вредност механичких особина испитиваних легура.

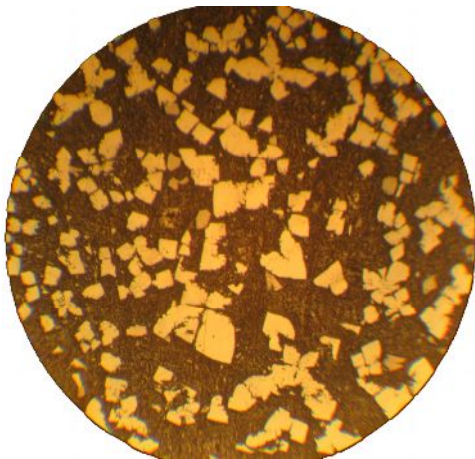


Слика 52 Микроструктура легуре SnZn6Sb14 (оптичка микроскопија)

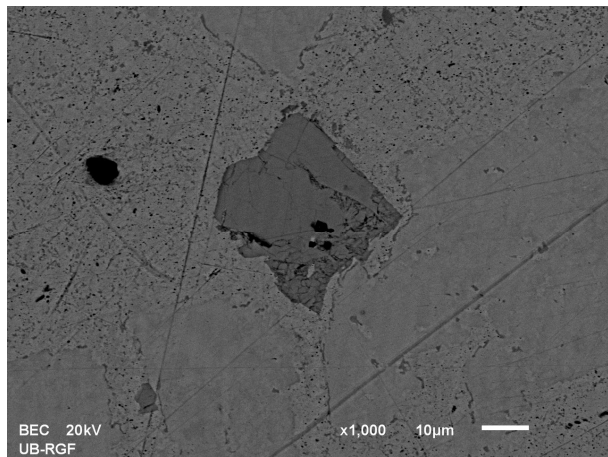


Слика 53 Микроструктура легуре SnZn6Sb14 (SEM)

Слике 54 и 55 приказују микроструктуру легуре SnZn2Sb18. Слика 54 добијена је помоћу оптичког микроскопа са увећањем од 500x и то је разлог зашто ова слика изгледа другачије од претходних слика добијених на оптичком микроскопу.



Слика 54 Микроструктура легуре Sn2Zn18Sb (оптичка микроскопија, 500x)



Слика 55 Микроструктура легуре Sn2Zn18Sb (SEM)

Резултати испитивања микроструктуре система Sn-Zn-Sb саопштени су у часопису *Metalurgia international* [74].

## 5.2 Резултати испитивања легура EDS анализом

### 5.2.1 Резултати испитивања система Sn-Zn-Bi

Енергетско-дисперзионом спектрометријом утврђен је просечан хемијски састав свих испитиваних легура и он је приказан у табели 4.

Табела 4. Просечан хемијски састав легура система Sn-Zn-Bi

легура	Укупан састав (at.%)		
	Sn	Zn	Bi
<b>SnZn16Bi4</b>	81,4±0,6	14,8±1,0	3,8±0,4
<b>SnZn12Bi8</b>	80,8±0,5	11,9±1,1	7,3±0,4
<b>SnZn10Bi10</b>	80,7±0,7	9,6±0,8	9,7±0,5
<b>SnZn8Bi12</b>	80,3±0,6	7,8±0,7	11,9±0,4
<b>SnZn6Bi14</b>	80,2±0,6	5,5±0,8	14,3±0,5
<b>SnZn2Bi18</b>	80,2±0,6	2,8±1,0	17,0±0,3

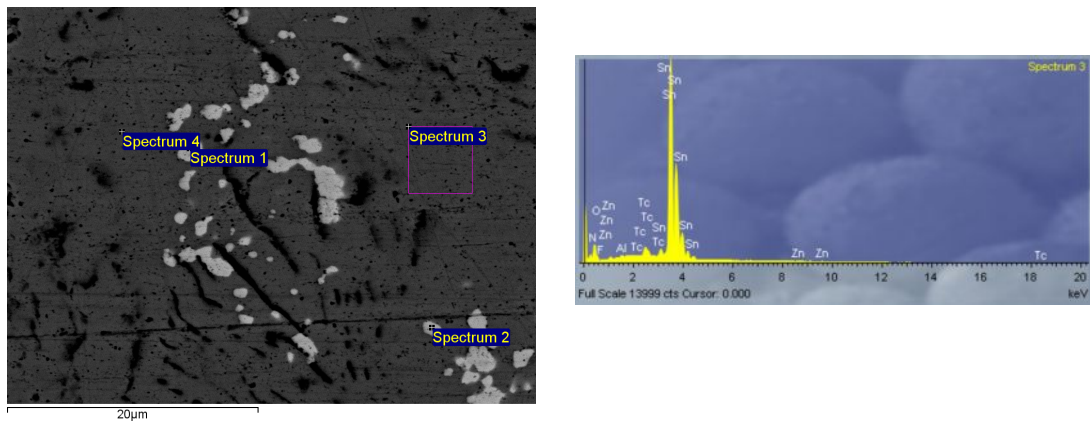
Поред тога, овом анализом детектоване су све присутне фазе у легурама и одређен је њихов хемијски састав. Детекција присутних фаза обављена је на тај начин што EDS техника омогућава различито обојење површина узорака легура (добивање BSE снимака), уколико се оне разликују по хемијском саставу. Урађена је хемијска анализа на више места на узорку, односно свака од присутних фаза, различито обојена, анализирана је више пута. То је омогућило да се у табели 5. прикаже просечан хемијски састав карактеристичних, присутних фаза

Табела 5 Просечан хемијски састав фаза присутних у легурама система Sn-Zn-Bi

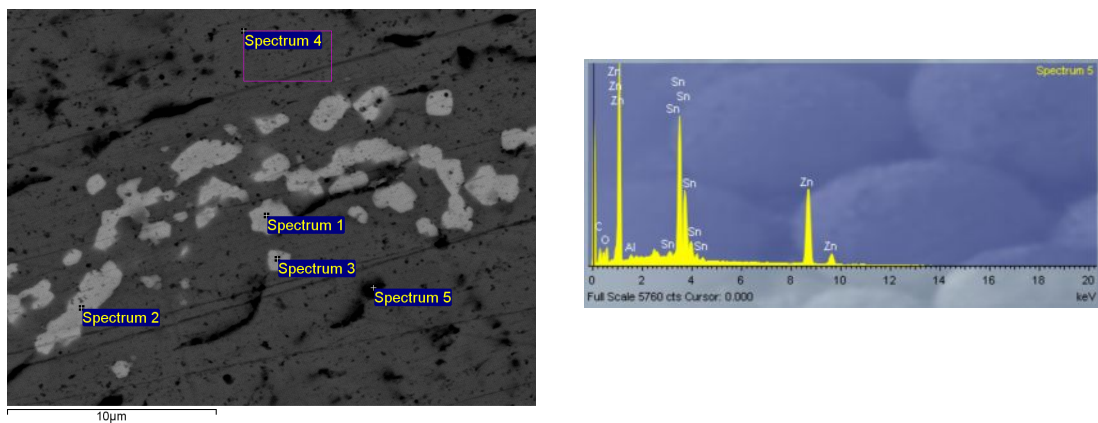
легура	сива фаза (at.%)			бела фаза (at.%)			црна фаза (at.%)		
	Sn	Zn	Bi	Sn	Zn	Bi	Sn	Zn	Bi
<b>SnZn16Bi4</b>	97.40	1.40	1.20	1.50	0.4	98.10	2.50	97.0	0.50
<b>SnZn12Bi8</b>	97.60	1.20	1.20	1.50	0.5	98.00	2.95	96.5	0.55
<b>SnZn10Bi10</b>	97.40	1.00	1.60	1.60	0.2	98.20	3.11	96.3	0.59
<b>SnZn8Bi12</b>	97.30	0.90	1.80	2.00	0	98.00	3.17	96.2	0.63
<b>SnZn6Bi14</b>	97.80	0.40	1.80	1.70	0	98.30	3.56	95.8	0.64
<b>SnZn2Bi18</b>	97.50	0	2.50	2.00	0	98.00	3.93	95.4	0.67

На сликама од 56 до 61 дати су BSE снимци легура из система Sn-Zn-Bi. На сликама се виде различито обојене присутне фазе као и места на узорцима легура која су била подвргнута EDS анализи. Поред сваке BSE слике дата је EDS анализа испитиваног дела (тачка или правоугаона површина на слици) узорка, у облику спектра. Приказани су карактеристични спектри и то само по један за сваку од легура.

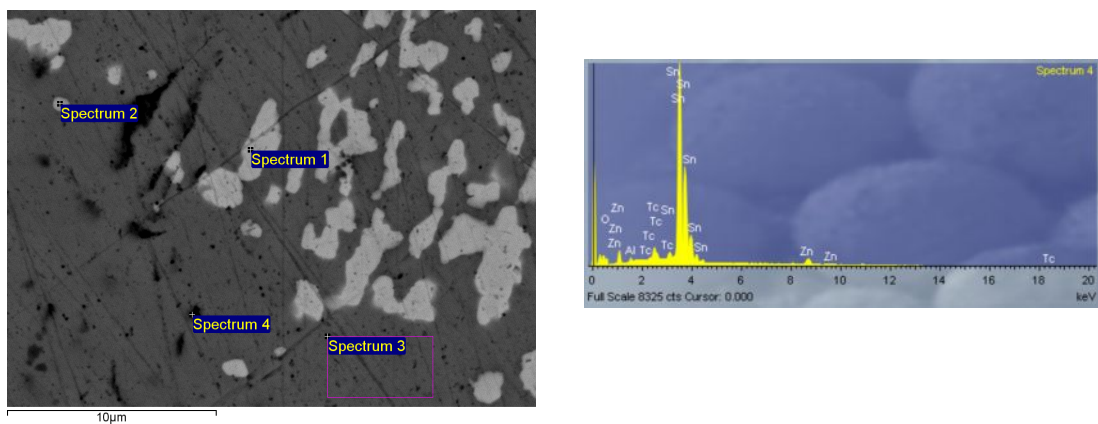




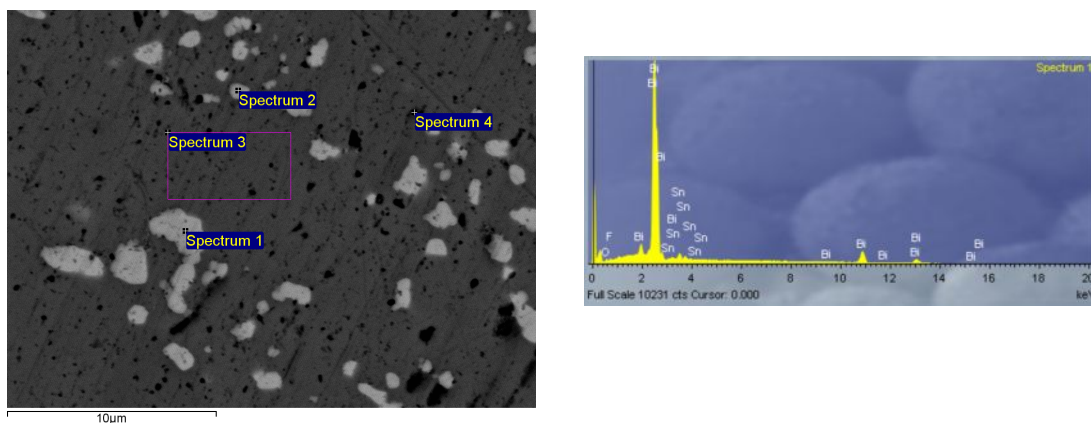
Слика 56 BSE снимак легуре SnZn16Bi4 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 3



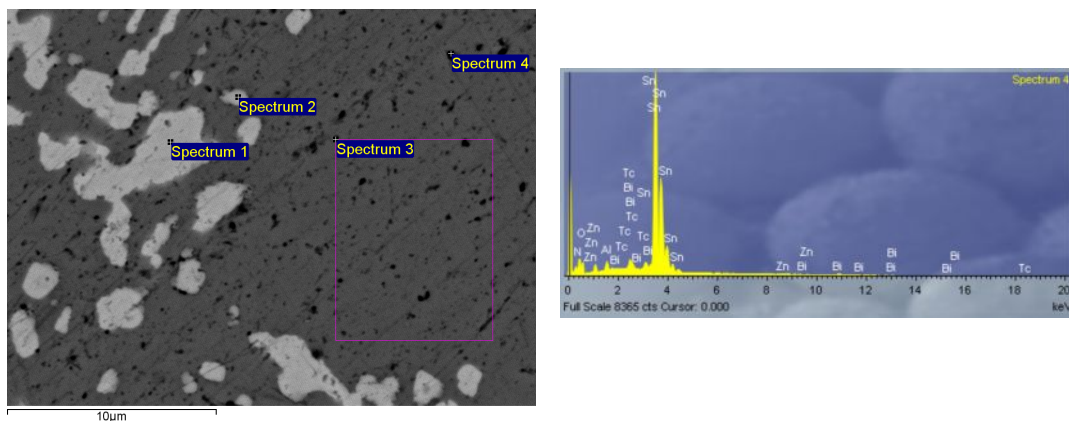
Слика 57 BSE снимак легуре SnZn12Bi8 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 5



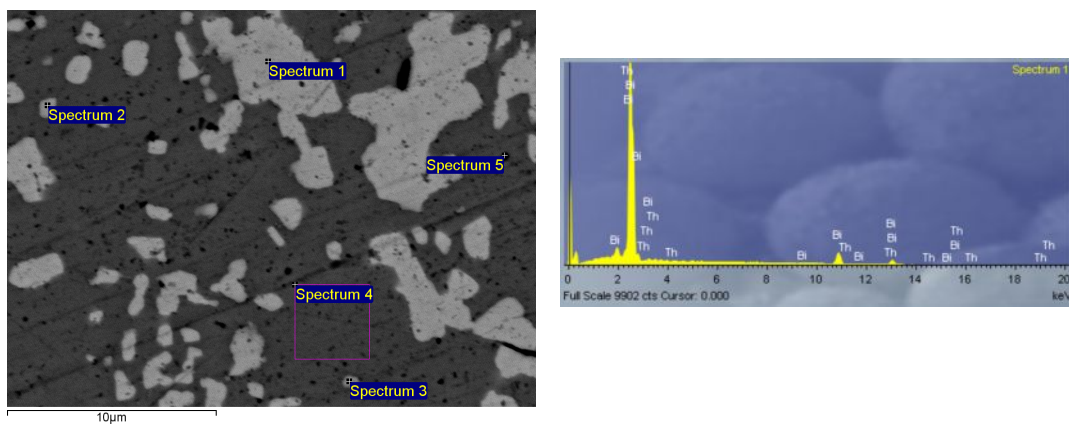
Слика 58 BSE снимак легуре SnZn10Bi10 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 5



Слика 59 BSE снимак легуре SnZn8Bi12 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 1



Слика 60 BSE снимак легуре SnZn6Bi14 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 4



Слика 61 BSE снимак легуре SnZn2Bi18 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 3

Енергетско-дисперзиона спектрометрија испитиваних легура из система Sn-Zn-Vi и резултати оптичке и електронске микроскопије показују следеће:

- Укупан хемијски састав легура има мало, дозвољено, одступање од пројектованог састава. Повећано испаравање цинка при претапању шарже као и присутна грешка приликом одређивања хемијског састава су разлози који објашњавају ово мало одступање.
- На свим BSE сликама присутне су три различито обојене површине (сива, бела и црна површина)
- EDS анализом утврђено је да је:
  1. сива површина, фаза богата калајем,
  2. бела површина, фаза богата бизмутом
  3. црна површина, фаза богата цинком
- Посматрајући податке у табели 5, видимо да се састави фаза у свим испитиваним легурама међусобно мало разликују
- Фаза богата:
  - калајем раствара мале количине цинка и бизмута
  - цинком раствара мале количине калаја и бизмута
  - бизмутом раствара мале количине калаја и цинка
- Ови резултати су у доброј сагласности са аналитички одређеним равнотежним тројним дијаграмом стања приказаним на слици 13. По њему, у испитиваном концентрацијском подручју присутна је еутектичка мешавина калајне основе, Zn-фазе и Vi-фазе.

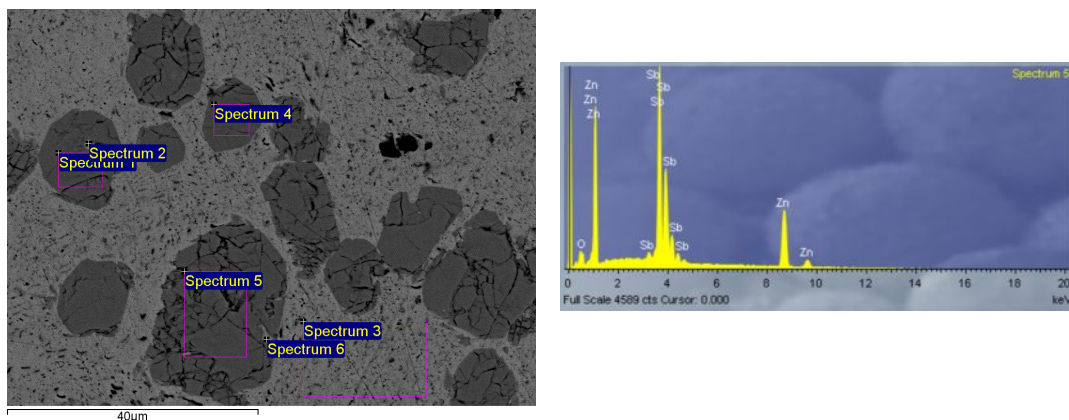
### 5.2.2 Резултати испитивања система Sn-Zn-Sb

У табели 6 дат је просечан хемијски састав испитиваних легура из система Sn-Zn-Sb добијен EDS анализом. И код овог система легура присутно је благо одступање хемијског састава од жељеног.

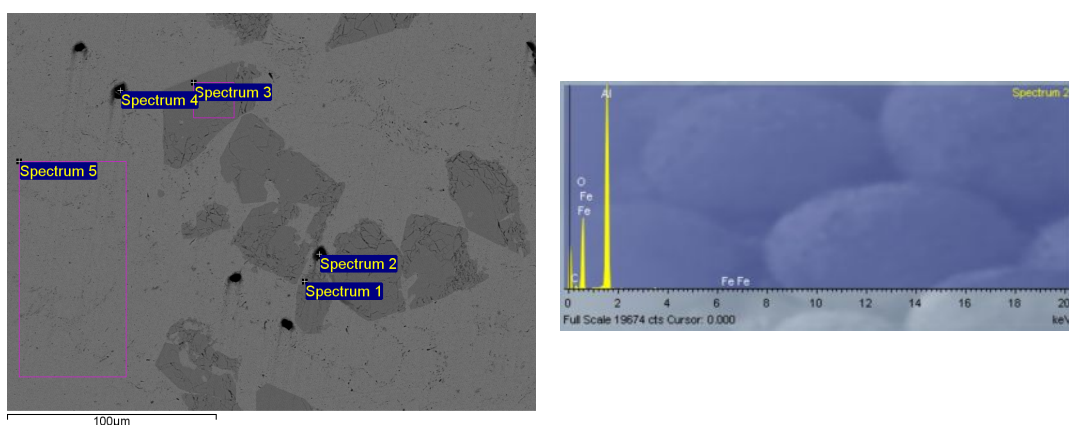
Табела 6. Просечан хемијски састав  
легура система Sn-Zn-Sb

легура	Укупан састав (at.%)		
	Sn	Zn	Sb
<b>SnZn16Sb4</b>	80.08	15.95	3.97
<b>SnZn12Sb8</b>	80.31	11.72	7.97
<b>SnZn10Sb10</b>	80.39	9.57	10.04
<b>SnZn8Sb12</b>	80.37	7.93	11.70
<b>SnZn6Sb14</b>	80.38	5.49	14.13
<b>SnZn2 Sb18</b>	80.52	1.91	17.57

На сликама од 62 до 67 дати су BSE снимци легура из система Sn-Zn-Sb. Поред сваког BSE снимка легуре дат је по један карактеристичан EDS спектар испитиваног дела легуре. Оно што је карактеристично за овај систем и што га разликује од претходног је присуство већег броја фаза. Такође, поједине фазе се јављају само при концентрацијском саставу легура са већим садржајем антимона.

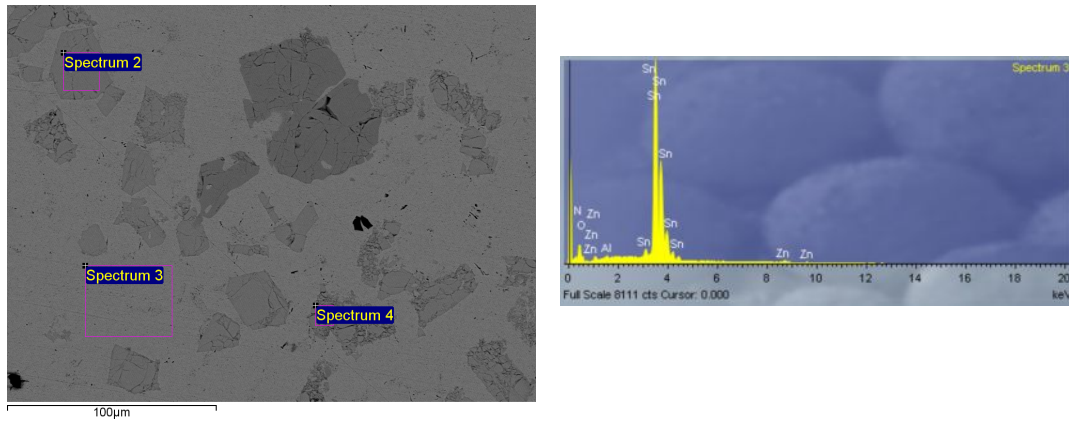


Слика 62 BSE снимак легуре SnZn16Sb4 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 5

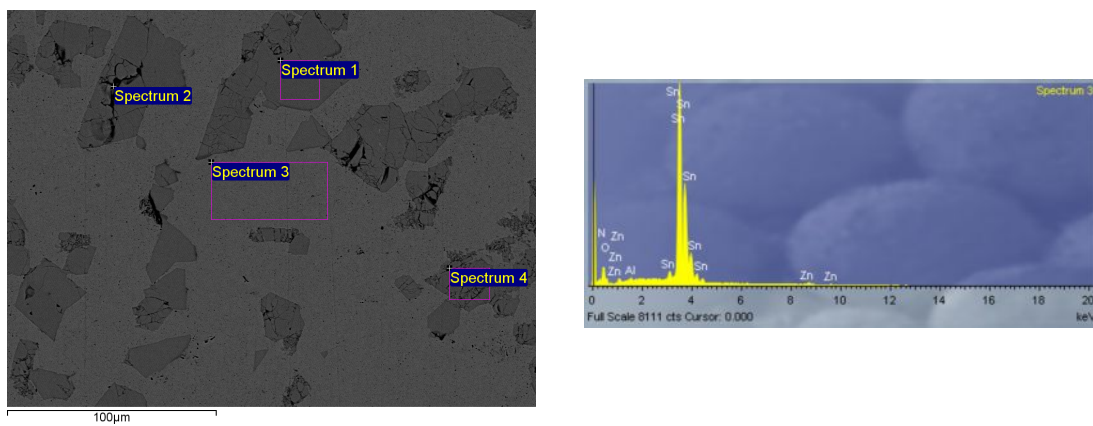


Слика 63 BSE снимак легуре SnZn12Sb8 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 5

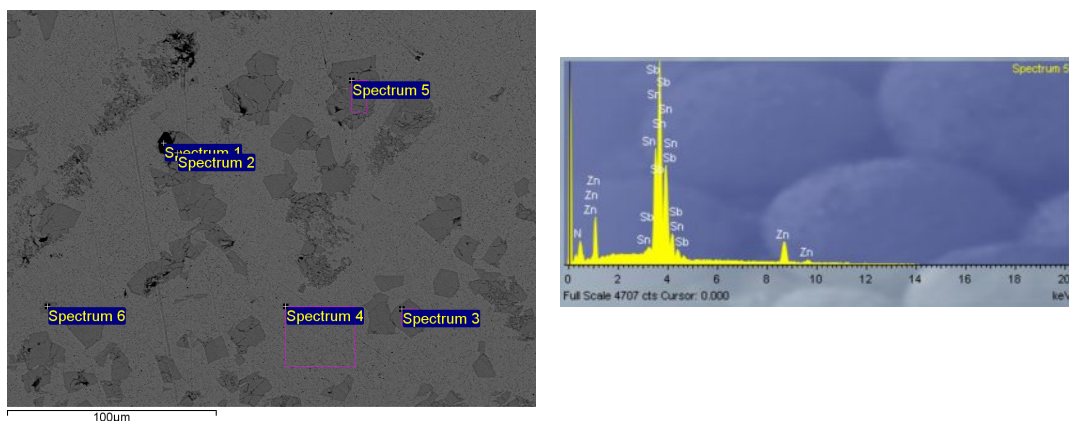




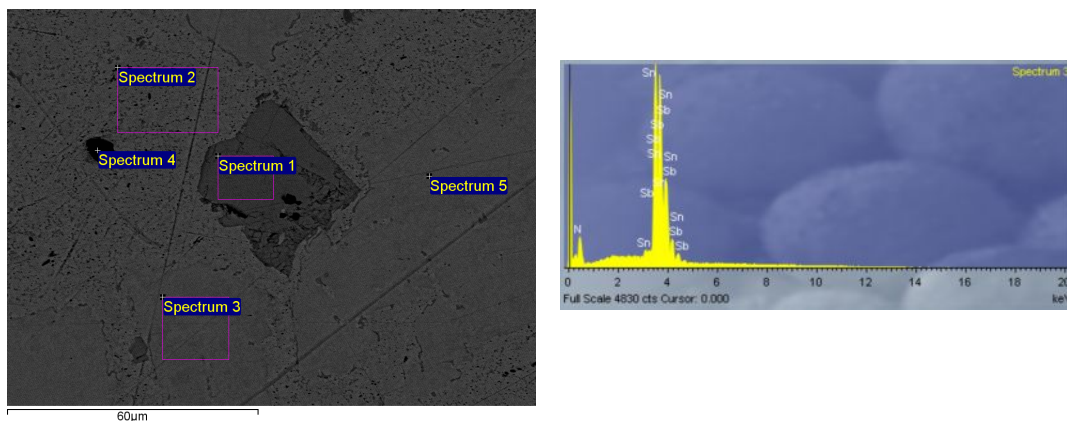
Слика 64 BSE снимак легуре SnZn10Sb10 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 3



Слика 65 BSE снимак легуре SnZn8Sb12 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 3



Слика 66 BSE снимак легуре SnZn6Sb14 (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 5



Слика 67 BSE снимак легуре SnZn<sub>2</sub>Sb<sub>18</sub> (at%) са припадајућим EDS спектром површине означене на слици као Spectrum 3

Енергетско-дисперзивна спектрометрија испитиваних легура из система Sn-Zn-Sb показала је следеће:

- Код прве испитиване легуре из овог система, SnZn<sub>16</sub>Sb<sub>4</sub>, EDS спектри испитиваних, различито обојених места на површини узорка, утврдили су присуство две различите фазе. Прва фаза је претежно састављена од цинка и антимона. Ова фаза има веома мало раствореног калаја у себи и спектар те фазе приказан је на слици 62. Друга фаза је на истој слици одређена спектром 3 и она је састављена претежно од калаја. То се може видети из табеле 7 која приказује хемијски састав испитиваних подручја узорка легуре.

Табела 7 Хемијски састав испитиваних фаза легуре SnZn<sub>16</sub>Sb<sub>4</sub>

Спектар	Zn(mas%)	Sn(mas%)	Sb(mas%)
Спектар 1	38.96	1.40	59.64
Спектар 2	8.58	76.91	14.51
Спектар 3	6.89	92.54	0.57
Спектар 4	38.77	1.44	59.79
Спектар 5	38.57	1.04	60.39
Спектар 6	36.21	7.42	56.37

- Код легуре SnZn<sub>12</sub>Sb<sub>8</sub>, чији је састав присутних фаза приказан у табели 8. присутне су исте фазе, са приближно истим хемијским саставом, као и код претходне легуре. Спектри 2 и 4 испитиване легуре показују присуство алуминијума и кисеоника у легури. Њихово присуство може се објаснити претходном металографском припремом узорака легура. Наиме узорци легуре су полирани на полир машини Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прахом. С обзиром да су

легури изразито меке (испитивања тврдоће ће то показати) честице полирног праха су контаминирале узорак.

Табела 8 Хемијски састав испитиваних фаза легуре SnZn12Sb8

Спектар	O(mas%)	Al(mas%)	Zn(mas%)	Sn(mas%)	Sb(mas%)
Спектар 1			37.69	2.71	59.59
Спектар 2	50.98	49.02			
Спектар 3			37.72	2.27	60.01
Спектар 4	50.08	49.92			
Спектар 5			2.40	95.02	2.58

- У табели 9 дати су резултати хемијске анализе испитиваних фаза легуре SnZn10Sb10. Спектри 2 и 4 показују присуство нове фазе у легури, односно показују фазу која има другачији хемијски састав од фаза присутних у претходним легурама.

Табела 9 Хемијски састав испитиваних фаза легуре Sn10Zn10Sb

Спектар	Zn (mas%)	Sn (mas%)	Sb (mas%)
Спектар 2	14,42	30,60	54,97
Спектар 3	1,70	94,13	4,17
Спектар 4	15,28	33,15	51,57

- Код легура SnZn8Sb12 и SnZn6Sb14 чији су састави присутних фаза приказани у табелама 10 и 11 респективно, присутне су две фазе. Прва фаза је богата калајем и она је присутна код свих претходних легура. Спектар те фазе приказан је на слици 65. Друга фаза има приближно исти хемијски састав као и фаза са спектрима 2 и 4 код легуре SnZn10Sb10.

Табела 10 Хемијски састав испитиваних фаза легуре SnZn8Sb12

Спектар	Zn(mas%)	Sn(mas%)	Sb(mas%)
Спектар 1	14.58	29.53	55.89
Спектар 2	15.10	30.00	54.91
Спектар 3	1.57	94.09	4.34
Спектар 4	14.85	30.20	54.95

Табела 11 Хемијски састав испитиваних фаза легуре SnZn6Sb14

Спектар	Zn(mas%)	Sn(mas%)	Sb(mas%)
Спектар 2	13.70	32.23	54.06
Спектар 3	14.37	30.82	54.81
Спектар 4	0.99	92.16	6.85
Спектар 5	14.55	29.90	55.55
Спектар 6	13.66	30.76	55.58

- У табели 12 дати су резултати хемијске анализе легуре SnZn2Sb18. Код ове легуре спектри 3 и 5 показују хемијски састав фазе која не постоји ни код једне од претходно испитиваних легура. И код ове легуре спектар 4 показује присуство алуминијума и кисеоника у легури.

Табела 12 Хемијски састав испитиваних фаза легуре SnZn<sub>2</sub>Sb<sub>18</sub>

Спектар	O(mas%)	Al(mas%)	Zn(mas%)	Sn(mas%)	Sb(mas%)
Спектар 1			13.37	33.80	52.82
Спектар 2			1.10	91.62	7.28
Спектар 3			0.47	55.56	43.97
Спектар 4	52.58	47.42			
Спектар 5			0.35	63.41	36.24

EDS резултати за систем Sn-Zn-Sb су у доброј сагласности са аналитички одређеним равнотежним тројним дијаграмом стања приказаним на слици 16. По њему у испитиваном концентрацијском подручју присутне су следеће фазе:

- Sn фаза и SbZn фаза при садржају антимона од 4 до 16 ат% и садржају цинка од 16 до 4ат%.
- Sn, SbZn и SbSn фазе код легуре SnZn<sub>2</sub>Sb<sub>18</sub>

Све ове фазе одређене су EDS анализом (спектар 1, код легуре SnZn<sub>16</sub>Sb<sub>4</sub> највероватније представља спектар SbZn-фазе а спектар 3 код исте легуре највероватније представља спектар Sn-фазе. Спектар 3 и спектар 5 код легуре SnZn<sub>2</sub>Sb<sub>18</sub> највероватније представљају спектре SbSn-фазе итд.). Да ли су то заиста те фазе може се утврдити само додатним експерименталним истраживањем (метода рендгенске дифракције).

### 5.3 Резултати мерења механичких особина и електропроводљивости

#### 5.3.1 Резултати мерења тврдоће и микротврдоће

Резултати испитивања тврдоће и микротврдоће ливених лемних легура система Sn-Zn-Me (Me=Bi, Sb), приказани су у табелама 13 и 14. Викерсовом методом **испитиване** су по три вредности за тврдоћу и микротврдоћу, за сваку од легура, при чему су у табели приказане средње вредности.

Код легура система Sn-Zn-Bi, вредности за тврдоћу и микротврдоћу опадају са порастом садржаја бизмута у легури.

Табела 13 Резултати испитивања тврдоће и микротврдоће легура из система Sn-Zn-Bi

легура	Тврдоћа (HV/5)	Микротврдоћа H <sub>μ100</sub>
SnZn <sub>16</sub> Bi <sub>4</sub>	30.33	3.62
SnZn <sub>12</sub> Bi <sub>8</sub>	27.87	3.21
SnZn <sub>10</sub> Bi <sub>10</sub>	27.03	3.18
SnZn <sub>8</sub> Bi <sub>12</sub>	24.6	2.90
SnZn <sub>6</sub> Bi <sub>14</sub>	24.6	2.79
SnZn <sub>2</sub> Bi <sub>18</sub>	23.6	2.72



Код легура система Sn-Zn-Sb вредности за тврдоћу расту са порастом садржаја антимона у легури. Слично се понашају и вредности за микротврдоћу.

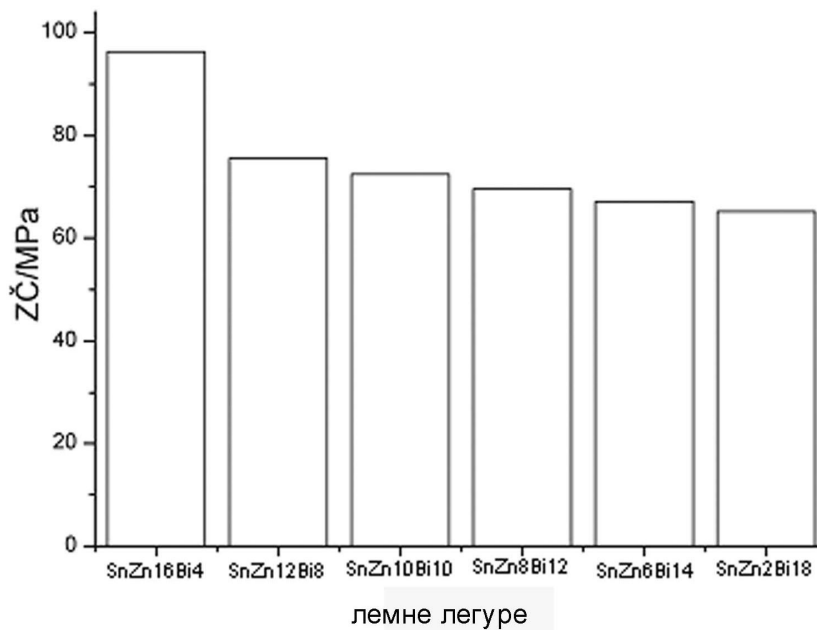
Табела 14 Резултати испитивања тврдоће и микротврдоће легура из система Sn-Zn-Sb

легура	Тврдоћа (HV/5)	Микротврдоћа $H_{\mu 100}$
SnZn16Sb4	20.6	2.24
SnZn12Sb8	22.8	2.41
SnZn10Sb10	24.3	2.57
SnZn8Sb12	25.8	2.67
SnZn6Sb14	26.4	3.0
SnZn2Sb18	29.9	3.34

### 5.3.2 Резултати мерења затезне чврстоће

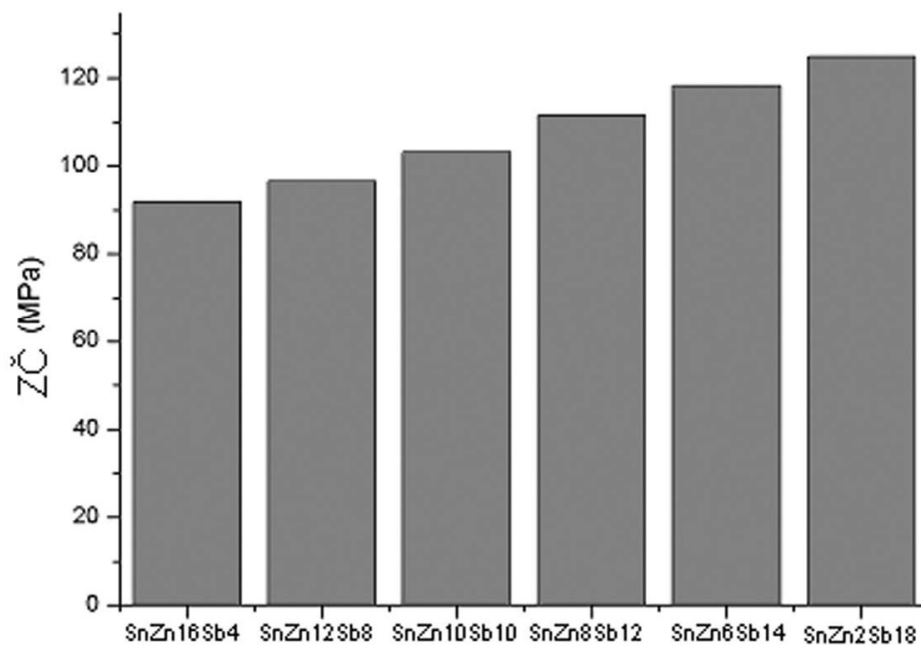
На дијаграмима са слика 68 и 69 приказане су вредности за затезну чврстоћу узорка легура из система Sn-Zn-Bi и Sn-Zn-Sb респективно. Испитивање је обављено на узорцима легура у облику жице пречника 1,9mm.

Резултати показују да код система Sn-Zn-Bi затезна чврстоћа опада са порастом удела бизмута у легурама.



Слика 68 Затезна чврстоћа легура из система Sn-Zn-Bi

Код легура из система Sn-Zn-Sb са порастом удела антимона у легурама долази до пораста вредности затезне чврстоће. Вредности за затезну чврстоћу ливених лемних легура испитиваног система понашају се исто као и вредности за тврдоћу и микротврдоћу



Слика 69 Затезна чврстоћа легура из система Sn-Zn-Sb

### 5.3.3 Резултати мерења електропроводљивости

Резултати мерења електропроводљивости легура из система Sn-Zn-Me(Bi, Sb), приказани су у табели 15.

Табела 15 Електропроводљивост испитиваних легура

Легура (at%)	Величина	Вредност
Узорак 1 SnZn16Bi4	$\sigma$ [MS/m]	7,1
Узорак 2 SnZn12Bi8	$\sigma$ [MS/m]	6,5
Узорак 3 SnZn10Bi10	$\sigma$ [MS/m]	6,1
Узорак 4 SnZn8Bi12	$\sigma$ [MS/m]	5,9
Узорак 5 SnZn6Bi14	$\sigma$ [MS/m]	5,7
Узорак 6 SnZn2Bi18	$\sigma$ [MS/m]	5,2
Узорак 7 Sn Zn16Sb4	$\sigma$ [MS/m]	6,1
Узорак 8 SnZn12Sb8	$\sigma$ [MS/m]	5,8
Узорак 9 SnZn10Sb10	$\sigma$ [MS/m]	5,3
Узорак 10 SnZn8Sb12	L [mm]	50
	U [mV]	2,94
	I [mA]	1
	R [ $\Omega$ ]	2,94
	S [mm <sup>2</sup> ]	2,83
	$\sigma$ [MS/m]	6
Узорак 11 SnZn6Sb14	L [mm]	50
	U [mV]	3,01
	I [mA]	1
	R [ $\Omega$ ]	3,01
	S [mm <sup>2</sup> ]	2,83
	$\sigma$ [MS/m]	5,8
Узорак 12 SnZn2Sb18	L [mm]	50
	U [mV]	3,33
	I [mA]	1
	R [ $\Omega$ ]	3,33
	S [mm <sup>2</sup> ]	2,83
	$\sigma$ [MS/m]	5,3

Узорци легура SnZn8Sb12, SnZn6Sb14 и SnZn2Sb18 испитивани су помоћу Винстоновог моста.

Можемо видети да вредности за електропроводљивост код система Sn-Zn-Bi опадају са порастом удела бизмута. Код другог испитиваног система не постоји тенденција раста или опадања са порастом удела антимиона у легурама.

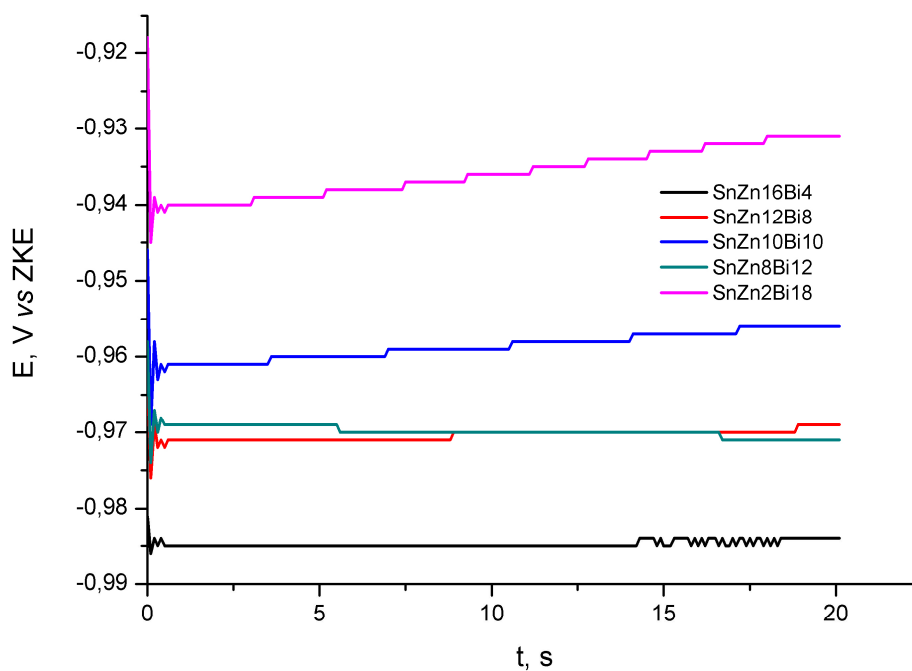
## 5.4 Електрохемијска испитивања без спољне поларизационе струје

У тексту који следи, дати су резултати електрохемијских испитивања на узорцима легура из система Sn-Zn-Bi и Sn-Zn-Sb. Узорци су испитивани при једнаким радним параметрима у киселој и базној средини.

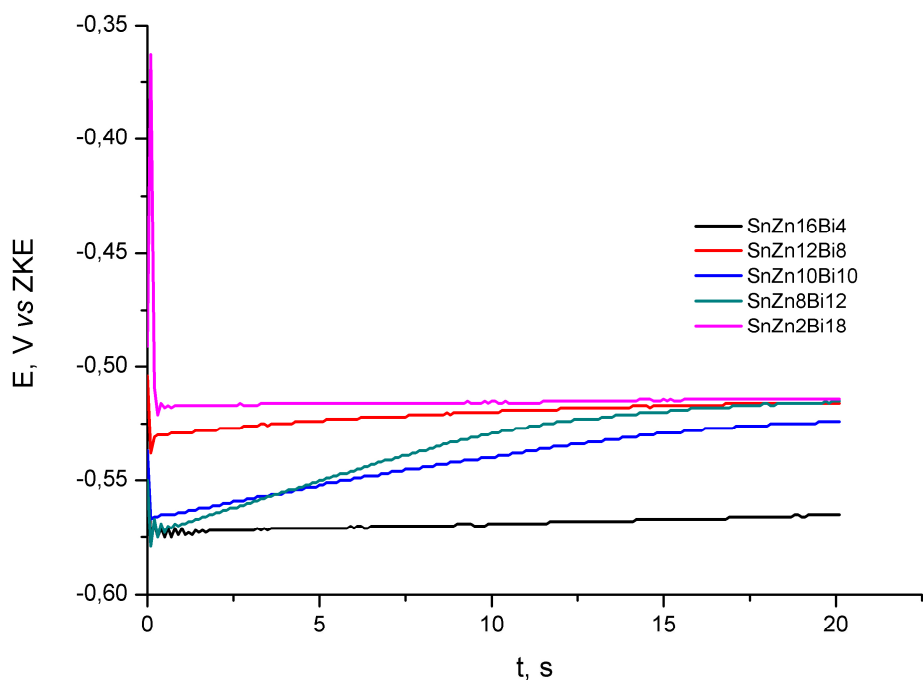
### 5.4.1 Испитивање легура из система Sn-Zn-Bi

На сликама 70 и 71 приказани су дијаграми измерених потенцијала отвореног кола ливених узорака легура SnZn16Bi4, SnZn12Bi8, SnZn10Bi10, SnZn8Bi12 и SnZn2Bi18. Легуре су испитиване у 0,1M раствору H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и 0,01M раствору NaOH на температури од 25±0,5°C. Мерењем pH вредности електролита установљено је да:

- раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> има вредност pH = 1,
- раствор NaOH има вредност pH = 11



Слика 70. Потенцијали отвореног кола ливених узорака легура система Sn-Zn-Bi у 0,1MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и на температури 25±0,5°C



Слика 71. Потенцијали отвореног кола ливених узоака легура система Sn-Zn-Bi у 0,01M NaOH и на температури 25±0,5°

Јасно се разликују три сегмента на свим кривама потенцијал-време. Први сегмент наступа одмах након урањања легуре у електролит и отпочињања мерења. Други сегмент представља период успостављања равнотежног корозионог потенцијала и на крају трећи сегмент представља хоризонтални део криве, што је знак да је успостављен равнотежни корозиони потенцијал.

Код свих испитиваних легура први период реакције легуре и електролита траје веома кратко. Са дијаграма на сликама 70 и 71 може се видети да он траје не више од 1-2s. Након завршетка тог периода легуре имају најнижу вредност мешовитог потенцијала.

У другом сегменту настаје период током кога долази до кретања потенцијала легура ка позитивнијим вредностима. Неке од легура имају веома благ раст вредности потенцијала, док се код неких легура равнотежни корозиони потенцијал успоставља веома брзо након урањања легуре у електролит и код њих изостаје трећи сегмент криве јер се равнотежни потенцијал успоставља скоро одмах након завршетка првог периода реакције легуре и електролита.

Када је у питању крајња вредност корозионог потенцијала може се рећи да:

- легура са најмањим садржајем цинка има најпозитивнију вредност потенцијала у свим испитиваним електролитима
- легура са највећим садржајем цинка има најнегативнију вредност потенцијала у свим испитиваним електролитима

Извесно је, с обзиром на претходно изнете чињенице, да цинк има пресудан утицај на вредност корозионог потенцијала испитиваних легура.

Испитан је и утицај различитих концентрација цинкових јона у раствору електролита на вредност корозионог потенцијала. Резултати експеримента су приказани у табели 16.

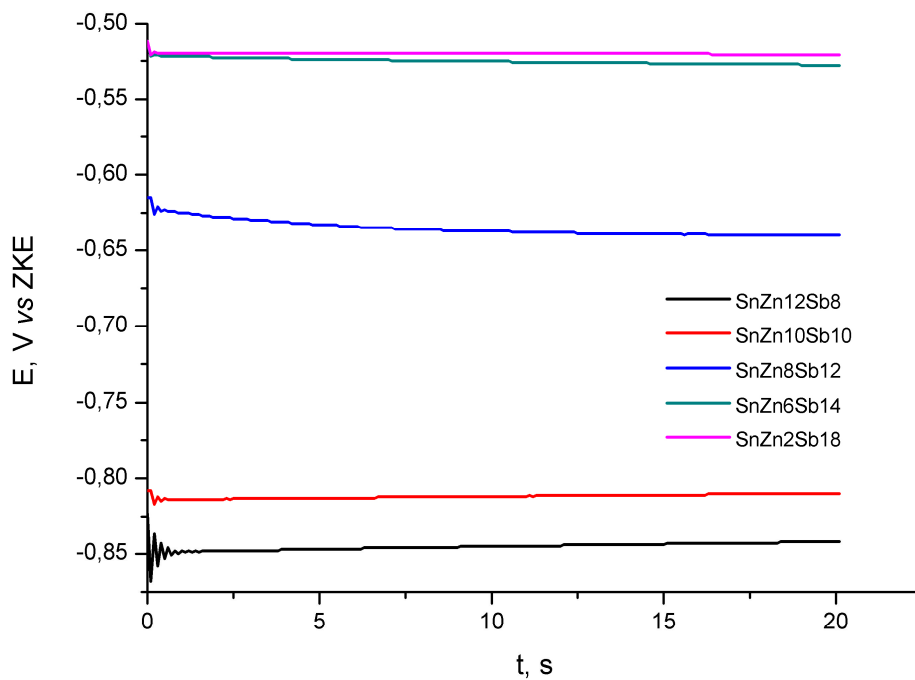
Табела 16 Вредност корозионог потенцијала легура из система Sn-Zn-Bi при различитим концентрацијама Zn јона

легура	средина	$E_{kor}$ , V vs ZKE
<b>SnZn16Bi4</b>	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.971
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.001MZnSO <sub>4</sub>	-0.989
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.005MZnSO <sub>4</sub>	-0.982
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01MZnSO <sub>4</sub>	-0.998
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05MZnSO <sub>4</sub>	-0.987
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1MZnSO <sub>4</sub>	-0.978
<b>SnZn2Bi18</b>	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.955
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.001MZnSO <sub>4</sub>	-0.915
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.005MZnSO <sub>4</sub>	-0.952
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01MZnSO <sub>4</sub>	-0.959
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05MZnSO <sub>4</sub>	-0.831
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1MZnSO <sub>4</sub>	-0.974

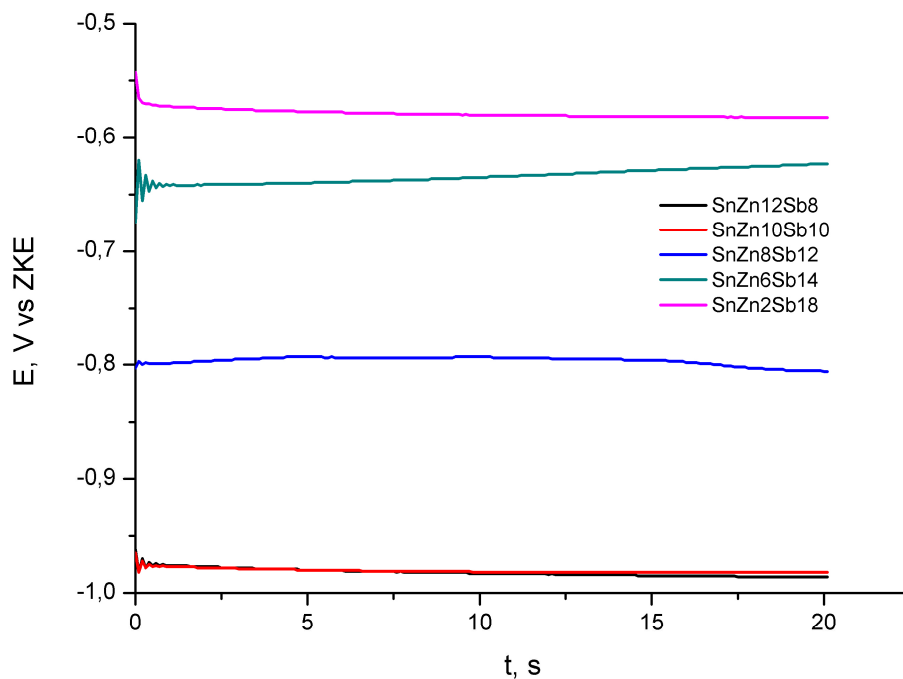
Може се видети, посматрајући резултате из табеле 16, да је веома мали утицај различите концентрације Zn јона у радном електролиту на крајњу вредност корозионог потенцијала испитиваних легура.

#### 5.4.2 Испитивање легура из система Sn-Zn-Sb

На сликама 72 и 73 приказани су дијаграми измерених потенцијала отвореног кола ливених узорак легура SnZn12Sb8, SnZn10Bi10, SnZn8Sb12, SnZn6Sb14 и SnZn2Sb18. Легуре су испитиване у 0,1M раствору H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и 0,01M раствору NaOH на температури од 25±0,5°C.



Слика 72 Потенцијали отвореног кола ливених узорака легура система Sn-Zn-Sb у  $0,1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$  и на температури  $25\pm 0,5^\circ\text{C}$



Слика 73 Потенцијали отвореног кола ливених узорака легура система Sn-Zn-Sb у  $0,01\text{M}\text{NaOH}$  и на температури  $25\pm 0,5^\circ$

Код легура из овог система готово да се не може детектовати први сегмент кривих потенцијал-време. Равнотежни корозиони потенцијал испитиваних легура успоставља се у веома кратком временском интервалу. И код легура из система Sn-Zn-Sb може се видети, посматрајући дијаграме на сликама 72 и 73, да легура са најмањим садржајем цинка има најпозитивније вредности потенцијала, док легура са највећим садржајем цинка има најнегативнију вредност потенцијала.

Као и код претходног система легура и код система Sn-Zn-Sb испитиван је утицај различите концентрације Zn јона у електролиту на вредност корозионог потенцијала. Резултати тог испитивања представљени су у табели 17.

Табела 17 Вредност корозионог потенцијала легура из система Sn-Zn-Sb при различитим концентрацијама Zn јона

легура	средина	$E_{kor}$ , V vs ZKE
<b>SnZn12Sb8</b>	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.842
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.001MZnSO <sub>4</sub>	-0.844
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.005MZnSO <sub>4</sub>	-0.830
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01MZnSO <sub>4</sub>	-0.915
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05MZnSO <sub>4</sub>	-0.816
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1MZnSO <sub>4</sub>	-0.841
<b>SnZn2Sb18</b>	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.521
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.001MZnSO <sub>4</sub>	-0.515
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.005MZnSO <sub>4</sub>	-0.515
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01MZnSO <sub>4</sub>	-0.53
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05MZnSO <sub>4</sub>	-0.507
	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1MZnSO <sub>4</sub>	-0.514

Може се закључити посматрајући резултате из табеле 17 да је утицај додатне концентрације Zn јона у електролиту на вредност корозионог потенцијала веома мала.

Упоређујући резултате испитивања вредности корозионог потенцијала за оба система легура, при чему се легуре разликују само по томе што је у првом систему присутан бизмут, а у другом антимон, могу се констатовати следеће чињенице:

1. Код оба истраживана система крива потенцијал-време има сличан изглед. Први сегмент криве траје кратко, након чега легуре у веома кратком временском интервалу успостављају равнотежни корозиони потенцијал.



2. Крајње вредности потенцијала отвореног кола код легура из система Sn-Zn-Bi у киселој средини међусобно се веома мало разликују што није случај код легура из система Sn-Zn-Sb код којих се вредности корозионог потенцијала крећу од -0,54 па до -0,85.
3. Код испитивања у киселој средини легуре из система Sn-Zn-Bi са истим садржајем калаја и цинка као и легуре из система Sn-Zn-Sb, имају негативније вредности корозионог потенцијала.

## 5.5 DTA резултати

### 5.5.1 DTA резултати испитивања легура у систему Sn-Zn-Bi

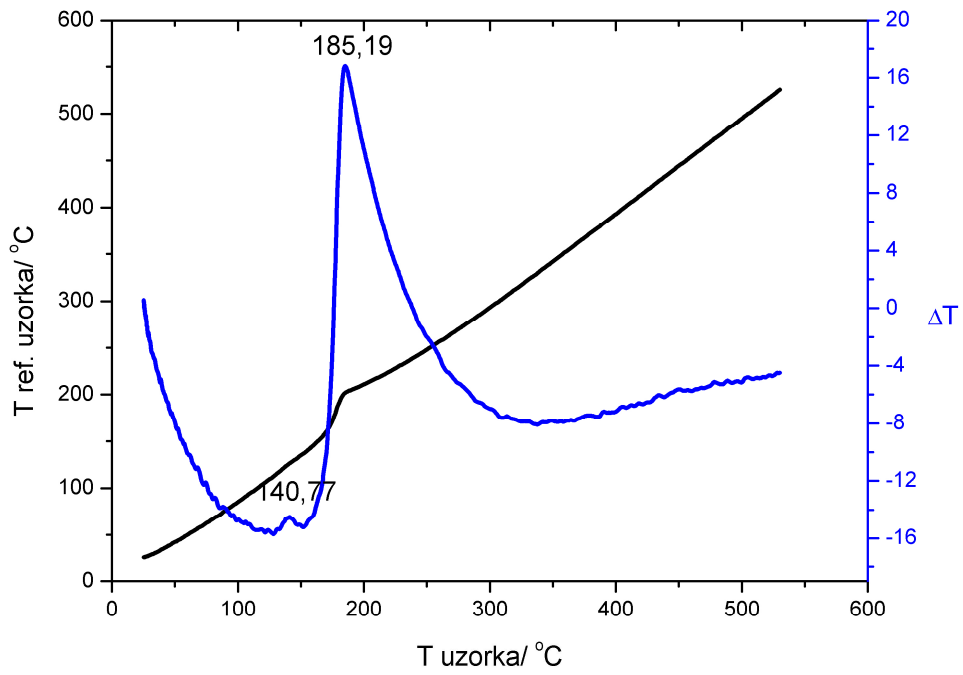
У табели 18 су приказани DTA резултати за испитиване узорке у Sn-Zn-Bi систему.

Табела 18 DTA резултати за испитиване узорке Sn-Zn-Bi система

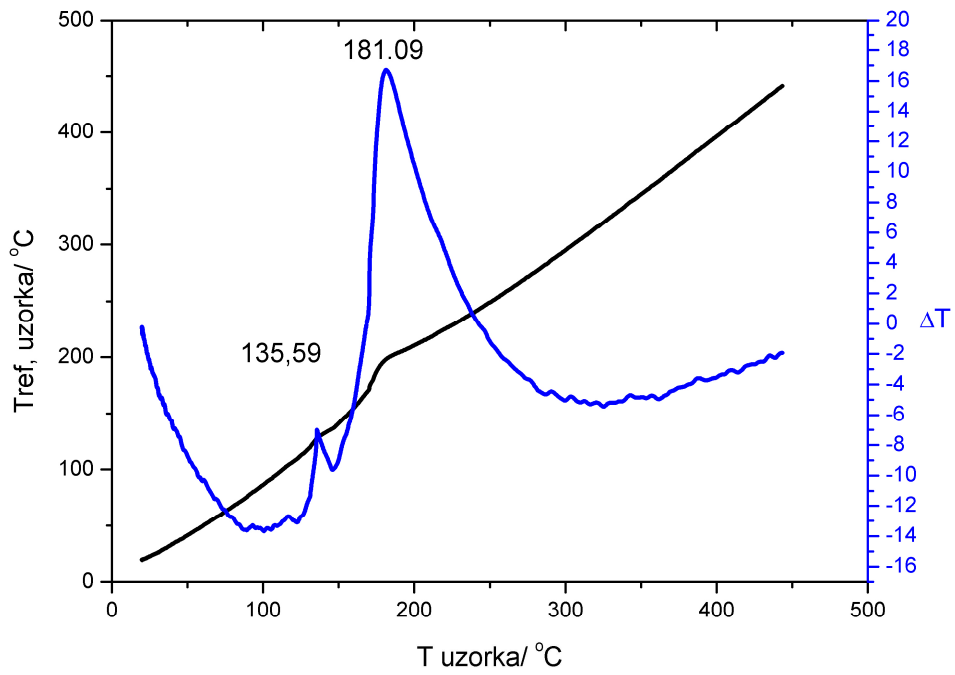
Састав узорка (at%)	Температуре DTA пикова (°C)	
	Ликвидус температура	Температуре осталих пикова
<b>SnZn16Bi4</b>	192	
<b>SnZn12Bi8</b>	185	140
<b>SnZn10Bi10</b>	186	143, 215
<b>SnZn8Bi12</b>	181	135
<b>SnZn6Bi14</b>	176	137
<b>SnZn2Bi18</b>	189	142

DTA снимци појединих испитиваних узорака су приказани на слици 74.

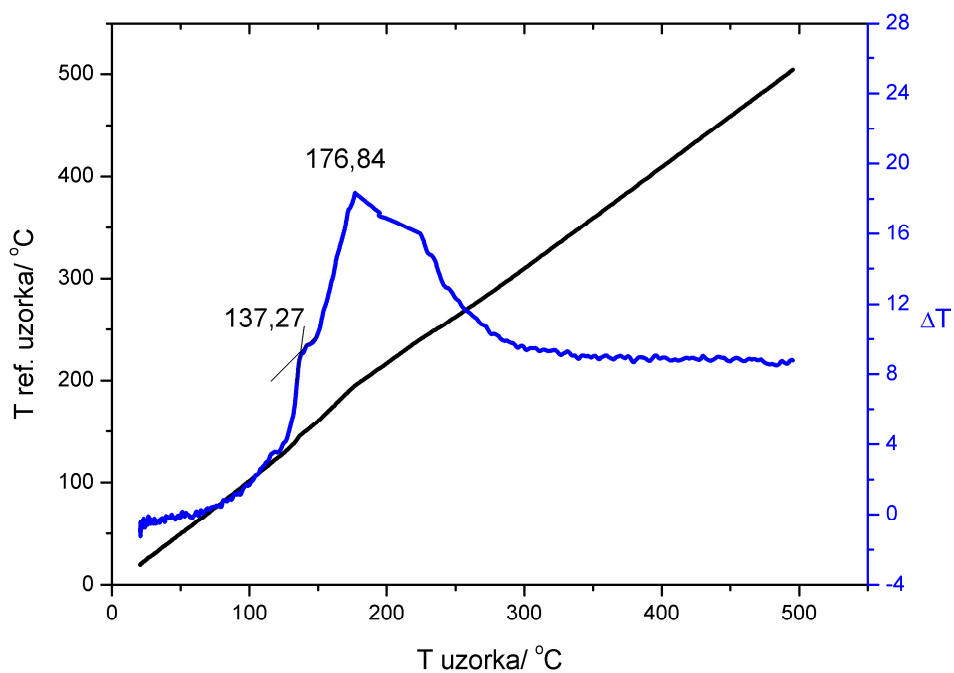
a)



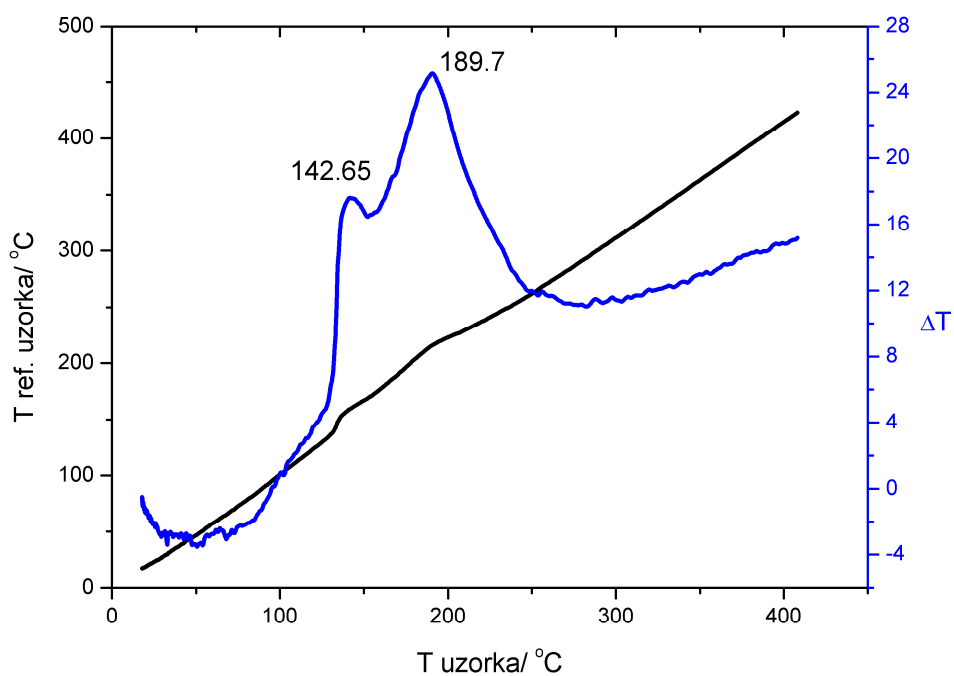
b)



в)



г)

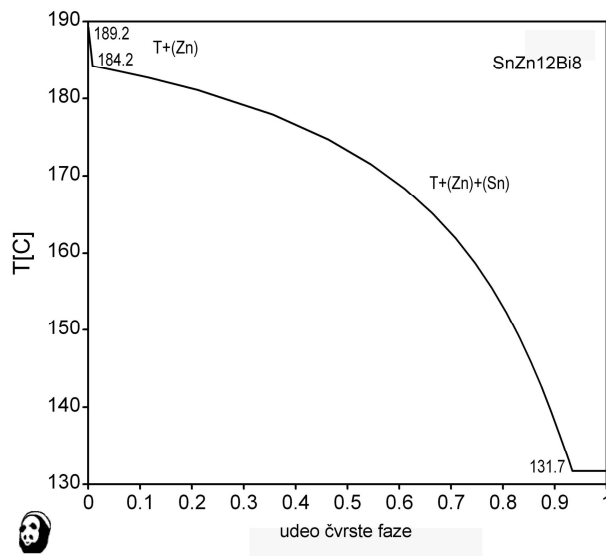


Слика 74 Карактеристични DTA снимци за испитиване узорке у Sn-Zn-Bi систему:  
 а)  $\text{SnZn}_{12}\text{Bi}_8$ ; б)  $\text{SnZn}_8\text{Bi}_{12}$ ; в)  $\text{SnZn}_6\text{Bi}_{14}$ ; г)  $\text{SnZn}_2\text{Bi}_{18}$

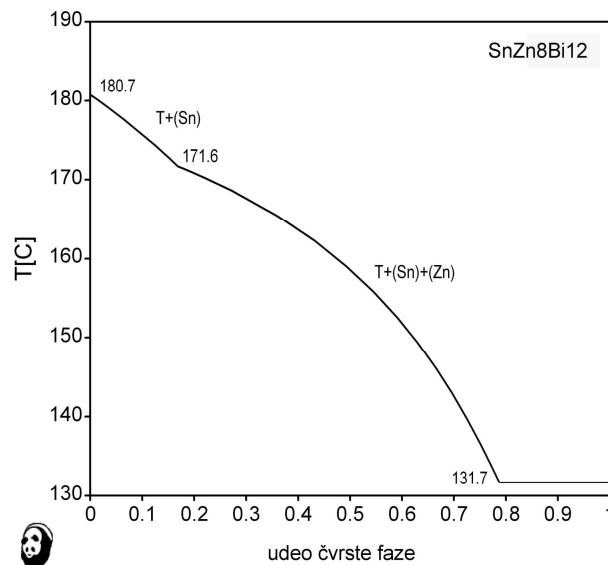
### 5.5.2 Аналитичке криве хлађења легура система Sn-Zn-Bi

За сваку од легура из система Sn-Zn-Bi применом CALPHAD методе и коришћењем података из COST 531 базе података прорачunate су криве хлађења. Карактеристичне криве хлађења за неке од испитиваних легура приказане су на слици 75.

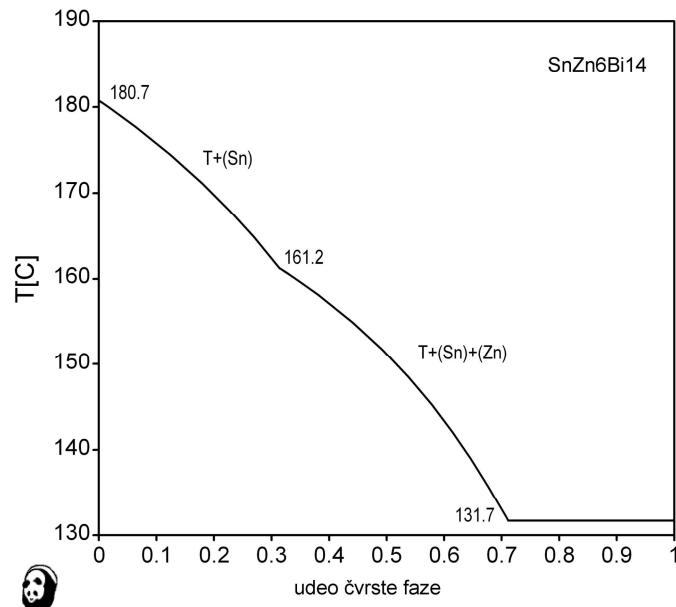
а)



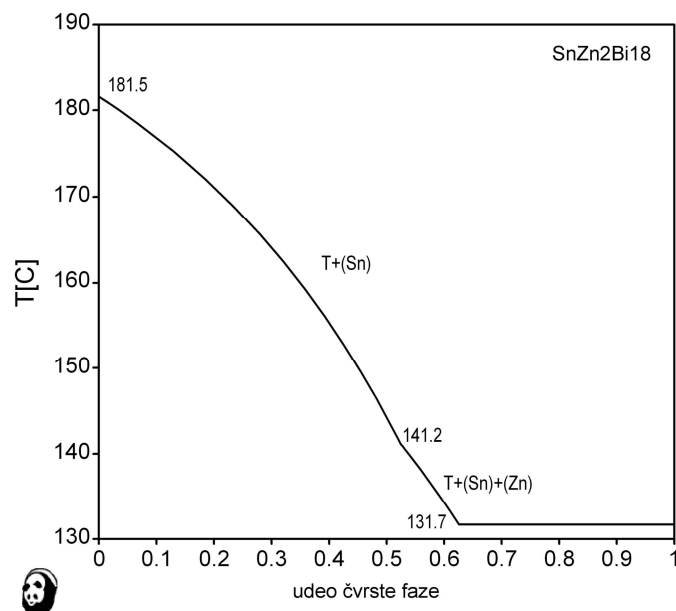
б)



в)



г)



Слика 75 Карактеристичне прорачунате криве хлађења за испитиване узорке у Sn-Zn-Bi систему:  
 а) SnZn12Bi8; б) SnZn8Bi12; в) SnZn6Bi14; г) SnZn2Bi18

Карактеристичне температуре са прорачунатих кривих хлађења за испитиване узорке у Sn-Zn-Bi систему приказане су у табели 19.

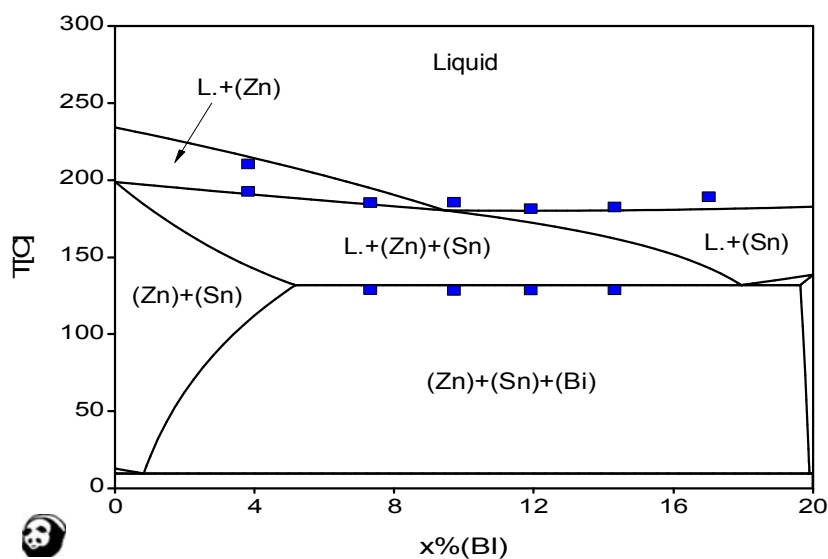
Табела 19 Прорачунате вредности карактеристичних температура за испитиване узорке Sn-Zn-Bi система

Састав узорка (at%)	Температуре ДТА пикова (°C)	
	Ликвидус температура	Температуре осталих пикова
<b>SnZn16Bi4</b>	202	143, 190
<b>SnZn12Bi8</b>	190	132, 184
<b>SnZn10Bi10</b>	182	132, 178
<b>SnZn8Bi12</b>	181	132, 172
<b>SnZn6Bi14</b>	181	132, 161
<b>SnZn2Bi18</b>	181	131, 141

Упоредјујући резултате ДТА испитивања легура система Sn-Zn-Bi са резултатима добијеним из прорачунатих кривих хлађења легура из поменутог система могу се извести следеће чињенице:

1. Ликвидус температуре ливених лемних легура система Sn-Zn-Bi одређене ДТА експерименталном техником у доброј су сагласности са ликвидус температурама са прорачунатих кривих хлађења.
2. Највишу вредност ликвидус температуре има легура SnZn16Bi4 и то показују и ДТА испитивања и прорачунате криве хлађења.
3. Посматрајући криве хлађења испитиваних легура може се видети да са порастом садржаја бизмута у легури до 10at% опада вредност ликвидус температуре, а да са даљим повећањем садржаја бизмута она има константну вредност. ДТА испитивања показују да се ликвидус температура смањује са повећањем бизмута у легури до 8at%, а да након тога она варира око вредности од 181°C. Слична запажања изнета су и у раду Young Sun Kima и сарадника [48]. Изузетак је легура SnZn2Bi18 чија ликвидус температура износи 189°C.
4. Температуре осталих пикова одређених ДТА испитивањима највероватније представљају солидус температуре и њихове вредности показују извесно одступање од солидус температура одређених прорачунатим кривама хлађења.

На слици 76 дат је аналитички одређен дијаграм стања за испитивано концентracијско подручје система Sn-Zn-Bi при константном уделу калаја од 80ат%. На њему су нанесене тачке које представљају трансформације легура одређене DTA анализом. Присутно је добро поклапање DTA резултата са вредностима ликвидус температура са прорачунатог равнотежног дијаграма стања.



Сл.76 Пресек тројног дијаграма стања система Sn-Zn-Bi при 80 (ат%) калаја са унетим DTA одређеним температурама

### 5.5.3 DTA резултати испитивања легура у систему Sn-Zn-Sb

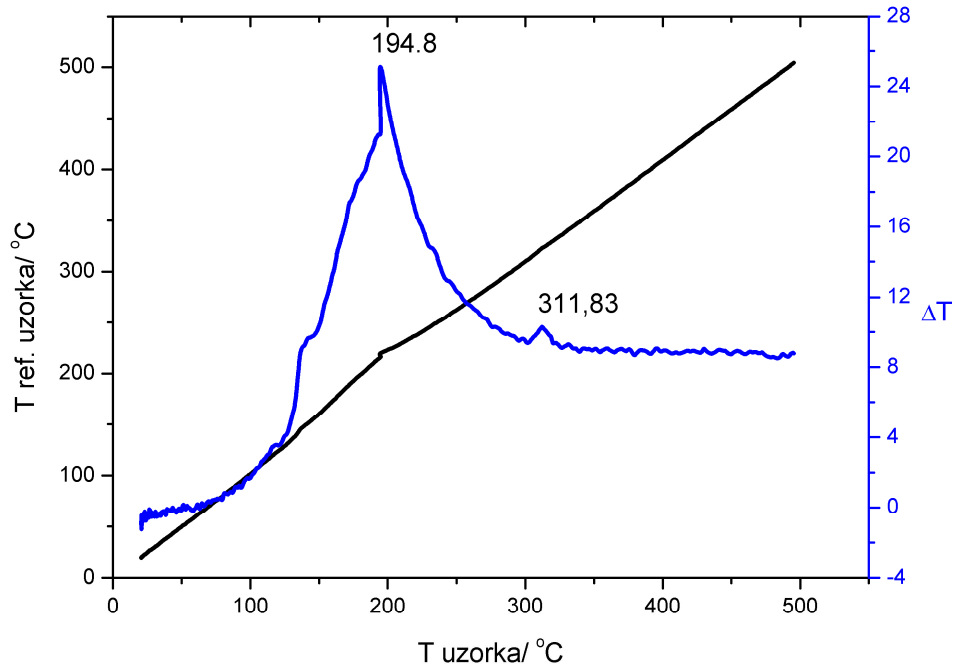
У табели 20. су приказани DTA резултати за испитиване узорке у Sn-Zn-Sb систему.

Табела 20 DTA резултати за испитиване узорке Sn-Zn-Sb система

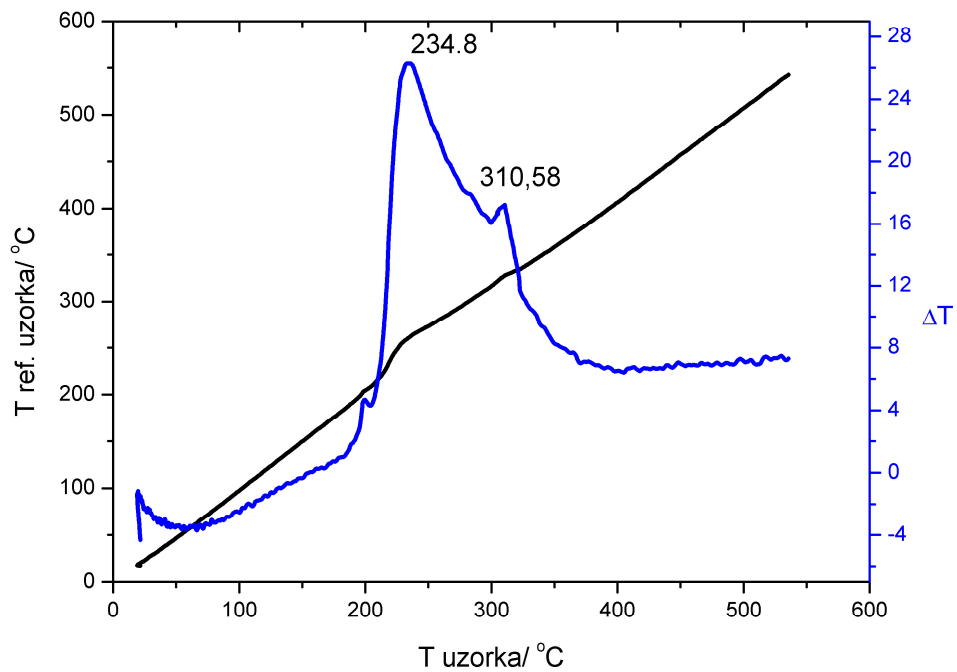
Састав узорка (ат%)	Температуре DTA пикова (°C)	
	Ликвидус температура	Температуре осталих пикова
<b>SnZn16Sb4</b>	291	192
<b>SnZn12Sb8</b>	308	199
<b>SnZn10Sb10</b>	312	195
<b>SnZn8Sb12</b>	310	235
<b>SnZn6Sb14</b>	307	253
<b>SnZn2Sb18</b>	299	249

DTA снимци појединих испитиваних узорака су приказани на слици 77.

a)

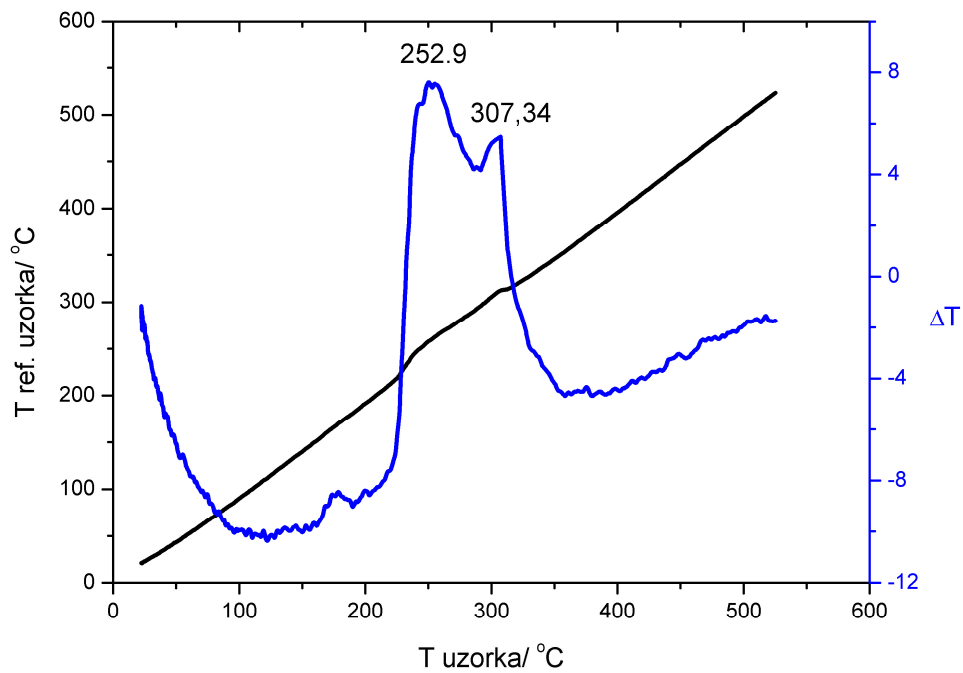


б)

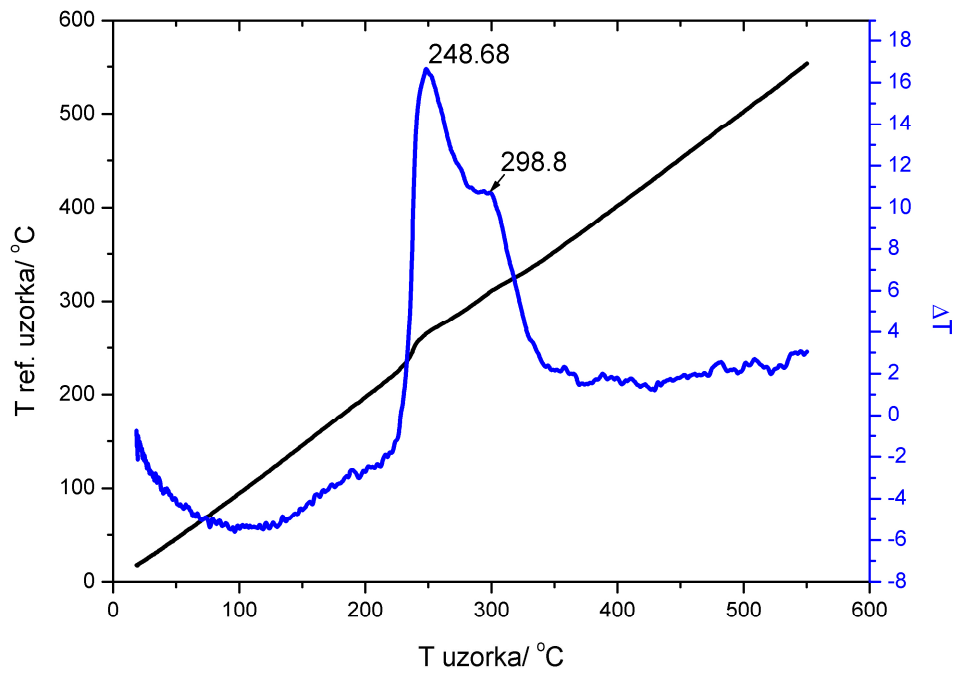




в)



г)

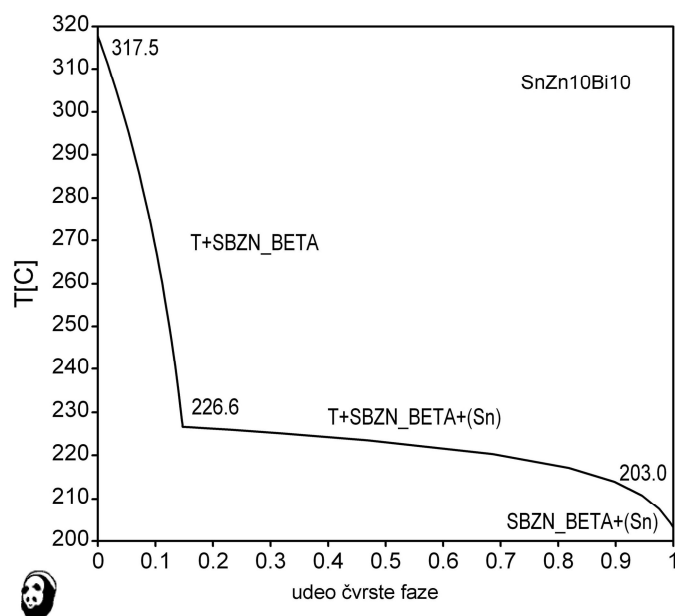


Слика 77 Карактеристични DTA снимци за испитиване легуре у Sn-Zn-Sb систему:  
 а) SnZn10Sb10; б) SnZn8Sb12; в) SnZn6Sb14; г) SnZn2Sb18

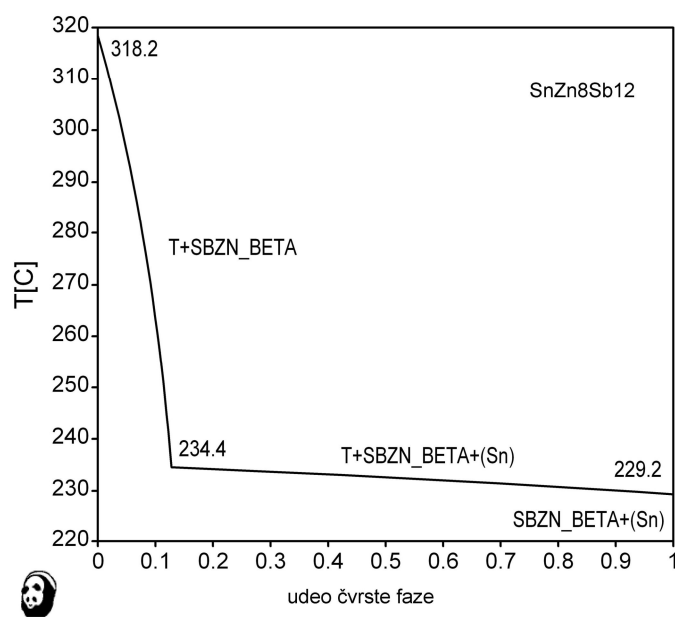
### 5.5.4 Аналитичке криве хлађења легура система Sn-Zn-Sb

За сваку од легура из система Sn-Zn-Bi применом CALPHAD методе и коришћењем података из COST 531 базе података прорачunate су криве хлађења. Карактеристичне криве хлађења за неке од испитиваних легура приказане су на слици 78.

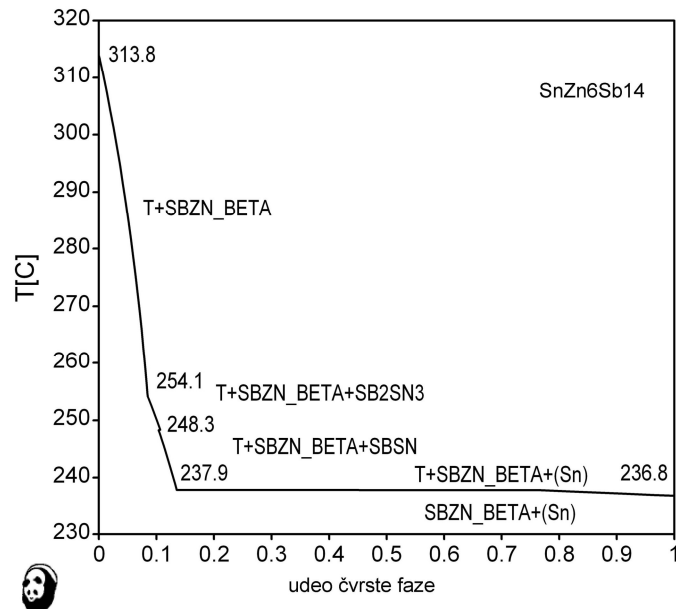
а)



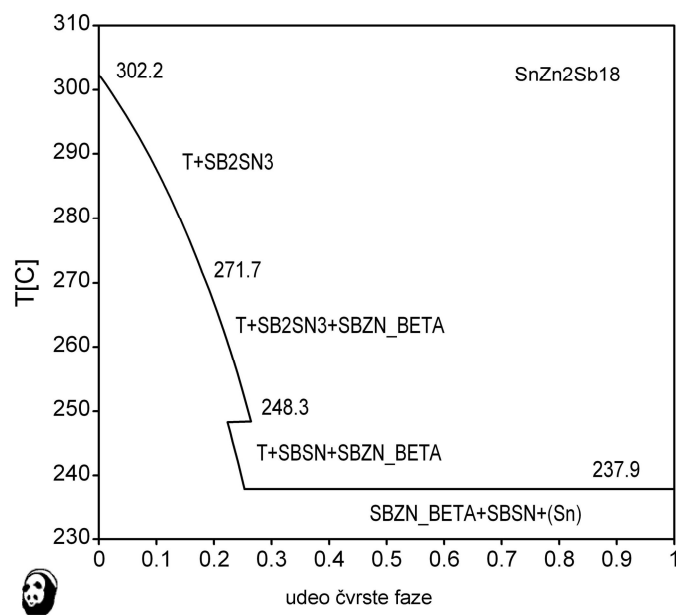
б)



в)



г)



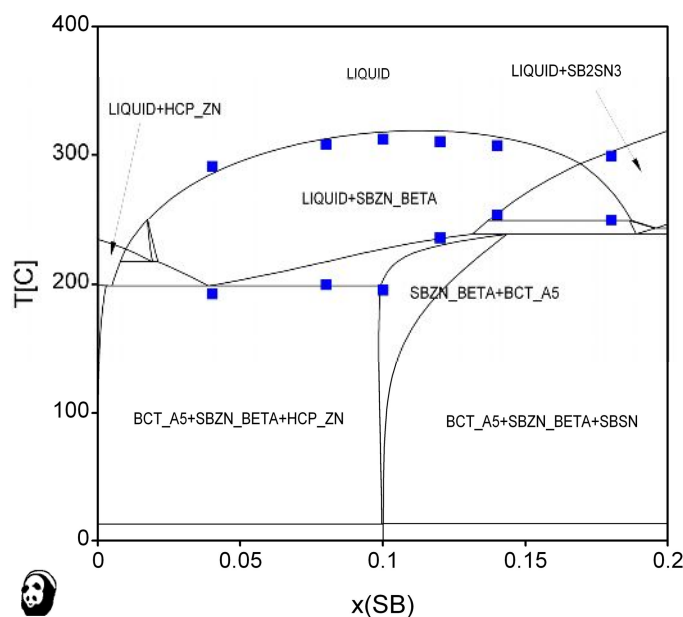
Слика 78 Карактеристичне прорачунате криве хлађења за испитиване легуре у Sn-Zn-Sb систему:  
 а) SnZn10Sb10; б) SnZn8Sb12; в) SnZn6Sb14; г) SnZn2Sb18

Карактеристичне температуре са прорачунатих кривих хлађења за испитиване узорке у Sn-Zn-Sb систему приказане су у табели 21.

Табела 21. Прорачунате вредности карактеристичних температура за испитиване узорке Sn-Zn-Sb система

Састав узорка (at%)	Температуре ДТА пикова (°C)	
	Ликвидус температура	Температуре осталих пикова
<b>SnZn16Sb4</b>	285	198, 199
<b>SnZn12Sb8</b>	312	198, 216
<b>SnZn10Sb10</b>	317	203, 226
<b>SnZn8Sb12</b>	318	229, 234
<b>SnZn6Sb14</b>	314	237, 238, 248, 254
<b>SnZn2Sb18</b>	302	238, 248, 272

На слици 79 дат је аналитички одређен дијаграм стања за испитивано концентрацијско подручје система Sn-Zn-Sb при константном уделу калаја од 80at%. На њему су нанесене тачке које представљају трансформације легура одређене ДТА анализом. Присутно је добро поклапање ДТА резултата са вредностима ликвидус и солидус температура са прорачунатог равнотежног дијаграма стања.



Сл.79 Пресек тројног дијаграма стања система Sn-Zn-Sb при 80 (at%) калаја са унетим ДТА одређеним температурама

Упоредјујући резултате DTA испитивања легура система Sn-Zn-Sb са резултатима добијеним из прорачунатих кривих хлађења легура из поменутог система могу се констатовати следеће чињенице:

1. Постоји прилично добро слагање између вредности ликвидус температура добијених DTA испитивањима и оних које су очитане са прорачунатих кривих хлађења.
2. Код легура из овог система у испитиваном концентрацијском подручју не постоји утицај садржаја антимона на растући или опадајући тренд вредности ликвидус температура.
3. Вредности ликвидус температура крећу се у опсегу од 285°C до 318°C по DTA испитивањима, односно од 291°C до 312°C очитаних са кривих хлађења, што показује да се легуре из испитиваног система могу сврстати у потенцицијалне високо температурне лемне легуре. Наравно ово запажање узима у обзир само вредност ликвидус температуре.
4. Када су у питању температуре осталих одређених пикова на DTA кривама можемо са приличном сигурношћу да тврдимо да оне представљају солидус температуре испитиваних легура. И код њих су слагања задовољавајућа, осим код легуре SnZn6Sb14 код које постоји знатније одступање.

### **5.6 Резултати одређивања угла квашења методом лежеће капи**

Одређивање угла квашења (контактног угла) методом лежеће капи обављено је на узорцима испитиваних легура масе 4gr. Узорак легуре је постављен на бакарни субстрат (бакарни лим дебљине 0,8mm). Бакарни лим је одмашћиван у 5% раствору NaOH на собној температури око 15s, а затим опран етил алкохолом ради бржег сушења. Након тога обављено је претапање тако припремљеног узорка у електроотпорној пећи на температурама 50°C и 100°C изнад ликвидус температура испитиваних легура.

Свака очврсла кап метала је затим снимана високорезолутним дигиталним фото апаратом и анализирана софтвером за математичку обраду слика (Adobe

Photoshop 7 и Image J<sup>®</sup>). Исту експерименталну процедуру су спровели Leonardo Garcia и његови сарадници [75].

На слици 80 приказана је формирана кап испитиване легуре у електроотпорној пећи.



Слика 80 Формирана кап узорка легуре SnZn10Sb10 у електроотпорној пећи

Дигитални запис слике је пребачен у комјутер где је слика софтверски и математички обрађена и то је приказано на слици 81.



Слика 81 Аналитичко одређивање угла квашења легуре SnZn10Sb10 и бакарног субстрата на температури од 100°C изнад температуре ликвидуса

Кап метала је сликана из два различита угла при чему су у табели 22 дате просечне вредности угла квашења испитиваног система Sn-Zn-Me (Me=Bi, Sb).

Табела 22 Угао квашења легура и бакарног субстрата на различитим температурама прегревања изнад ликвидус температуре

легура	Угао квашења $\theta$ [°]	
	50°C изнад ликвидус температуре	100°C изнад ликвидус температуре
<b>SnZn16Bi4</b>	148	141
<b>SnZn12Bi8</b>	150	141
<b>SnZn10Bi10</b>	145	143
<b>SnZn8Bi12</b>	138	130
<b>SnZn6Bi14</b>	140	136
<b>SnZn2Bi18</b>	138	136
<b>SnZn16Sb4</b>	143	130
<b>SnZn12Sb8</b>	137	126
<b>SnZn10Sb10</b>	140	135
<b>SnZn8Sb12</b>	139	133
<b>SnZn6Sb14</b>	138	132
<b>SnZn2Sb18</b>	137	129

Квашљивост бакарног субстрата и испитиваних легура тројног система је веома слаба. Код система Sn-Zn-Bi, легура SnZn2Bi18 има најмању вредност контактног угла и он при температури од 50°C изнад температуре ликвидуса има вредност од 138°. Највишу вредност контактног угла при истој температури прегревања има легура SnZn12Bi8 и он износи 150°.

Најмању вредност контактног угла код система Sn-Zn-Sb при температури од 50°C изнад температуре ликвидуса имају легуре SnZn12Sb8 и SnZn2Sb18, и он код обе легуре износи 137°. Највишу вредност контактног угла (143°) у овом систему при истој температури прегревања растопа има легура SnZn16Sb4.

Повишење температуре прегревања растопа легура изнад температуре ликвидуса код свих легура смањује вредност контактног угла легура и бакарног субстрата. Код неких легура је та појава израженија, као што је то случај са легуром SnZn16Sb4 код које се контактни угао смањио за 13°. Код легуре SnZn2Bi18 при повишењу температуре прегревања легуре изнад температуре ликвидуса са 50 на 100 C°, контактни угао се смањује за само 2°.

## 6 Закључак

У овом раду су испитиване структурне карактеристике легура система Sn-Zn-Me (Me=Bi, Sb) оптичком и електронском микроскопијом као и енергетско дисперзионом спектрометријом. Прорачуном тројних дијаграма стања на собној температури применом CALPHAD методе и коришћењем података из COST 531 базе података, комплетирани су подаци о структури легура из наведеног система. Део резултата ових испитивања представља допринос познавању особина испитиваних легура, с обзиром да је мало података о њиховим структурним особинама присутно у научној литератури.

Испитане су тврдоћа, микротврдоћа, затезна чврстоћа и електропроводљивост ливених безоловних лемних легура из два тројна система .

Корозионо понашање испитиваних лемних легура битно одређује њихову могућност примене у технологији лемљења. У овом раду обављена су мерења потенцијала отвореног кола легура у киселој и базној средини.

Спроведена ДТА испитивања заједно са аналитичким одређивањем криваих хлађења допринела су бољем познавању термијских особина свих испитиваних легура. С обзиром на чињеницу да су те особине веома битне у одређивању могућности за примену ових легура у пракси, значај ових испитивања је велики.

Квашљивост легура испитивана је методом лежеће капи при чему је одређен контактни угао између капи метала и бакарног субстрата, тзв. угао квашења.

### 6.1 Sn-Zn-Bi систем

Испитивањем легура из овог система добијени су резултати из којих се може закључити следеће:

- Структура легура тројног система у целом испитиваном концентрацијском подручју је прилично једноставна и представља мешавину калаја и фаза богатих цинком и бизмутом. С обзиром да



је за потенцијалну ниско температурну лемну легуру пожељна структура без присуства интерметалних једињења може се рећи да наведени систем легура испуњава овај захтев. Слична запажања су присутна и у неким ранијим истраживањима у којима су аутори испитивали легуре Sn-Zn8 са различитим садржајем бизмута.

- Добра су слагања резултата испитивања састава присутних фаза EDS анализом са подацима који су добијени из аналитички одређених кривих хлађења легура. И ови резултати потврђују значај аналитичког одређивања термијских параметара легура. Применом термодинамичких модела за њихово одређивање, у многоме се скраћује време истраживања с обзиром да се сужава област експерименталног одређивања.
- Вредности механичких особина зависе од састава и структуре испитиваних легура. Количина крте Zn фазе се смањује са порастом садржаја бизмута у легурама, што доводи до тога да тврдоћа, микротврдоћа и затезна чврстоћа опадају.
- Испитивања електричне проводљивости су показала да се резултати крећу у границама од 5,2MS/m до 7,1MS/m и да показују благу тенденцију пада са порастом садржаја бизмута у легури.
- Електрохемијска испитивања су показала брзо успостављање равнотежног корозионог потенцијала легура у киселим и базним срединама. Легуре су корозионо постојаније у базним срединама, што је веома битан податак који се мора узети у обзир приликом одабира топитеља.
- Термијска испитивања су показала да се легуре овог система могу назвати ниско температурним лемним легурама. Вредности ликвидус температура крећу се у опсегу од 181°C до 202°C по ДТА истраживањима и у прилично су доброј сагласности са аналитички одређеним ликвидус температурама. Такође, истраживања су показала да температурна разлика између ликвидус и солидус температуре код ових легура износи око 50°C и да се веома мало мења у испитиваном концентрацијском подручју.

- Испитивања квашљивости су потврдила ранија истраживања система са сличним саставом о слабој квашљивости легура и бакарног субстрата. Мора се додатним легирањем потенцијалних лемних легура из овог система утицати на повећање квашљивости легура и бакарног субстрата.

## 6.2 *Sn-Zn-Sb систем*

Испитивањем легура из овог система добијени су резултати на основу којих се може закључити следеће:

- Резултати EDS анализе показују добро слагање са подацима који су добијени из аналитички одређених кривих хлађења. Структура легура је прилично комплексна и састоји се из калајне основе у којој се могу наћи различита интерметална једињења зависно од концентрацијског састава легура.
- Испитивања механичких особина легура из овог система потврђују раније изнету чињеницу која указује на повезаност структуре легура и добијених резултата механичких испитивања. Са порастом садржаја антимона и опадањем садржаја цинка у легурама тврдоћа, микротврдоћа и затезна чврстоћа расту. Узроке треба тражити у појави тврдих интерметалних једињења на бази антимона.
- Испитивања електричне проводљивости су показала да се резултати крећу између 5 и 6MS/m.
- Електрохемијска испитивања су показала скоро тренутно успостављање равнотежног корозионог потенцијала легура у киселим и базним срединама. Очигледно је да је брзина присутних оксидо-редукционих реакција велика што доводи до тога да је време потребно за успостављање равнотежног корозионог потенцијала кратко.
- Термијска испитивања су показала да легуре овог система припадају високо температурним лемним легурама. Вредности ликвидус температура крећу се између 300°C и 320°C по ДТА истраживањима и у прилично су доброј сагласности са аналитички

одређеним ликвидус температурама. Такође, ова истраживања су показала да се температурна разлика између ликвидус и солидус температуре код ових легура креће од 70°C до 100°C

- Квашљивост легура из испитиваног тројног система и бакарног субстрата је веома слаба. Повишењем температуре прегревања растопа легура са 50 на 100°C изнад температуре ликвидуса знатно се умањује вредност контактнoг угла. Међутим, он је и даље веома велики тако да је лоша квашљивост легура из овог система и бакарног субстрата недостатак који треба даље истраживати и наћи адекватно решење.

На основу свега изнетог може се закључити да су и ова истраживања потврдила раније публиковане резултате сличних истраживања о слабој корозионој постојаности и квашљивости испитиваних легура. Потенцијална примена неких од испитиваних легура као безоловних лемних легура повезана је са налажењем адекватног решења за претходно поменуте слабости. Додатним легирањем појединих легура из испитиваног концентрацијског подручја, а ту се пре свега мисли на легуру са 8at% Zn и 12at% Bi (легура блиска по саставу еутектичкој SnZn8Bi3) највероватније може довести до добијања легуре са особинама потребним за једну лемну легуру. Даља испитивања у овом правцу су неопходна.

## 7 Литература

1. M. McCORMACK, S. JIN, Journal of Electronic Materials, 23 7 (1994) 635-640.
2. Sinn-Wen Chen, Chao-Hong Wang, Shih-Kang Lin, Chen-Nan Chiu, Journal of materials science, 18 (2007) 19-37.
3. Sinn-Wen Chen, Po-Yin Chen, Chao-Hong Wan, Journal of Electronic Materials, 35 11 (2006) 1982-1985.
4. Љубица Иванић. Ливарство, Технички факултет у Бору, Бор, 2000.
5. Благоје Кочовски, Теорија ливарства, Технички факултет у Бору, Бор, 1994.
6. Сретен Младеновић, Михаило Петровић, Георгије Риковски, Корозија и заштита материјала, Рад, Београд, 1985.
7. F. L. LaQUE, H. R. Copson, Corrosion Resistance of Metals and Alloys, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963.
8. Десимир Марковић, Докторска дисертација, Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду, Бор, 1988.
9. Херман Шуман, Металографија, Завод за издавање уџбеника, Београд 1962.
10. Бошко Перовић, Физичка металургија, Металуршко-технолошки факултет, Подгорица, 1997.
11. Ђорђе Дробњак, Физичка металургија-физика чврстоће и пластичности I, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 1981.
12. W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing, National Institute of Standards and Technology, Washington, 2006.
13. Саша Марјановић, Докторска дисертација, Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду, Бор, 2009.
14. .Wu, H. Kang, P. Qu, Electron. Process Technol. 29 (2) (2008) 66–70.
15. King Ning Tu, Solder Joint Technology, Materials, Properties and Reliability, Springer Science+Business Media, LLC , New York, 2007.

16. Стојан Ристић, Електронске компоненте, Електронски факултет Ниш, Ниш, 2011.
17. Sinn-Wen Chen, Chao-Hong Wang, Shih-Kang Lin, Chen-Nan Chiu, *J Mater Sci: Mater Electron* 18 (2007) 19–37.
18. Z. Moser, J. Dutkiewicz, W. Gasior, J. Salawa, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 6 (4) (1985) 330-334.
19. B.-J. Lee, *CALPHAD* 20 (1996) 471-480.
20. H. Ohtani, M. Miyashita, K. Ishida, *J. Jpn. Inst. Met.* 63 (1999) 685-694.
21. H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics: CALPHAD method*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
22. A.T. Dinsdale, A. Kroupa, J. Vizdal, J. Vrestal, A. Watson, A. Zemanova: *COST 531 Database for Lead-free Solders*, Ver. 3.0, 2008.
23. H. Okamoto, *Binary Alloy Phase Diagram*, 2nd edn. ASM Metals Park, Ohio, 1990.
24. B.-J. Lee, C.-S. Oh, J.-H. Shim, *J. Electron. Mater.* 25 (6) (1996) 983-981.
25. U.R. Kattner, W.J. Boettinger, *J. Electron. Mater.* 23 (7) (1994) 603-610.
26. M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
27. H. Paul, *Solder. Surf. Mount Technol.* 11 (3) (1999) 46-52.
28. D.V. Malakhov, X.J. Liu, I. Ohnuma, K. Ishida, *J. Phase Equilib.* 21 (6) (2000) 514-520.
29. H. Ipser, H. Flandorfer, Ch. Luef, C. Schmetterer, U. Saeed, *J Mater Sci: Mater Electron* 18 (2007) 3–17.
30. C. Luef, A. Paul, J. Vizdal, A. Kroupa, A. Kodentsov, H. Ipser, *Monatsh. Chem.* 137 (2006) 381-385.
31. S.D. Muzaffar, *J. Chem. Soc.* 123 (1923) 2341-2354.
32. N. Moelans, K.C. Hari Kumar, P. Wollants, *J. Alloys Comp.* 360 (1-2) (2003) 98-106.
33. Z. Moser, M.Kucharski, *Journal of non-crystalline solids*, 156-158 (1) (1993) 369-373.
34. K. Suganuma, K. Niihara, T. Shoutoku, Y. Nakamura, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2859-2865.

35. K.-L. Lin, T.-P. Liu, *Oxid. Met.* 50 (1998) 255-267.
36. Y.C. Chan, M.Y. Chiu, T.H. Chuang, *Z. Metallkd.* 93 (2002) 95-98.
37. I. Shohji, T. Nakamura, F. Mori, S. Fujiuchi, *Mater. Trans.* 43 (2002) 1797-1801.
38. J.-M. Song, K.-L. Lin, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2060-2067.
39. K.-S. Kim, J.-M. Yang, C.-H. Yu, I.-O. Jung, H.-H. Kim, *J. Alloys Compd.* 379 (1-2) (2004) 314-318
40. M. Date, K.N. Tu, T. Shoji, M. Fujiyoshi, K. Sato, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2887-2896.
41. C.-W. Huang, K.-L. Lin, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3560-3568.
42. H. Wang, S.B. Xue, W.X. Chen, J.X. Wang, *Trans. China Weld. Inst.* 28 (8), (2007) 33-36
43. H. Wang, S.B. Xue, Z.J. Han, J.X. Wang, *Weld. Join.* (2), (2007) 31-35.
44. J. Zhou, Y.S. Sun, F. Xue, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* 15 (5) (2005) 1161-1165.
45. C.M.L. Wu, C.M.T. Law, D.Q. Yu, L. Wang, *J. Elec. Materi.* 32 (2) (2003) 63-69
46. K. Bukat, J. Sitek, R. Kisiel, Z. Moser, W. Gasior, *Solder. Surf. Mt. Technol.* 20 (4) (2008) 9-19.
47. G. Xu, *The Research on Oxidation Resistance and Wettability of Sn-Zn System Lead-Free Solder*, Jilin university, Jilin, 2007.
48. Moser Z., Gasior W., Pstruś J. *J. Electron. Mater.*, 30 (2001) 1104-1111.
49. J. Zhou, D. Huang, Y.L. Fang, F. Xue, *J. Alloy. Compd.* 480 (2) (2009) 903-907.
50. C.L. Wang, J. Zhou, Y.S. Sun, L.L. Fang, *J. Southeast Univ.* 38 (4) (2008) 693-697
51. Y.S. Kim, K.S. Kim, C.W. Hwang, K. Suganuma, *J. Alloy. Compd.* 352 (1-2) (2003) 237-245.
52. A. Sharif, Y.C. Chan, *Microelectron. Eng.* 84 (2) (2007) 328-335.
53. J. Zhou, Y.S. Sun, F. Xue, *J. Alloy. Compd.* 397 (1-2) (2005) 260-264.
54. J. Zhou, *Investigation on Low Temperature Sn-Zn Base Lead- Free Solder Alloys*, Southeast University, Nanjing, 2006.

55. Katsuaki Suganuma, Kuen-Soo Kim, *J Mater Sci: Mater Electron* 18 (2007) 121–127.
56. S.P. Yu, H.J. Lin, M.H. Hon, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 11 (6) (2000) 461–471.
57. S.K. Das, A. Sharif, Y.C. Chan, N.B. Wong, W.K.C. Yung *J. Alloy. Compd.* 481 (1–2) (2009) 167–172.
58. K.S. Kim, T. Matsuura, K. Sukanuma, *J. Elec. Materi.* 35 (1) (2006) 41–47.
59. X.X. Ren, M. Li, D.L. Mao, *Electron. Compon. Mater.* 23 (11) (2004) 40–44.
60. F. Adjadj, E. Belbacha, M. Bouharkat, and A. Kerboub, *Crystallographic, J. Alloys Compd.* 419 (1-2) (2006) 267-270.
61. Liu: X.J. Liu, C.P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Phase Equilibria*, 21 (5) (2000) 432-442.
62. Iza: V. Izard, M.C. Record, J.C. Tedenac, and S.G. Fries, *Calphad*, 25 (4) (2000) 567-581.
63. F. Adjadj, E. Belbacha, and M. Bouharkat *J. Alloys Compd.* 430 (1-2) (2007) 85-91.
64. Li: J.B. Li, M.C. Record, and J.C. Tedenac, *J. Alloys Compds.* 438 (1-2) (2007) 171-177.
65. H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 29 3 (2008) 284.
66. H. Ohtani, K. Okuda, and K. Ishida, *J. Phase Equilibria*, 16 (1995) 416–429.
67. B. Jonsson and J. Agren, *Mater. Sci. Technol.* 2 (1986) 913-916.
68. V. Vassiliev, Y. Feutelais, M. Sghaier, and B. Legendre, *J. Alloys Compd.* 314 (1-2) (2001) 198-205.
69. B. Jönsson and J. Ågren, *Mater. Sci. Techn.*, 2 (1986) 913–916.
70. B. Predel and W. Schwermann, *J. Inst. Metals*, 99 (1971) 169–173.
71. В. Фајнишевић, Магистарски рад, Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду, Бор, 2000
72. Б. Кочовки, Практикум из теорије ливарства, Научна књига, Београд 1990
73. Срба Младеновић, Десимир Марковић, Љубица Иванић, Светлана Иванов, Загорка Аћимовић-Павловић, Хемијска индустрија, DOI:10.2298/ NEMIND 111219015M

74. Srba Mladenović, Desimir Marković, Ljubica Ivanić, Svetlana Ivanov, Dragoslav Gusković, *Metalurgia international*, 17 (4) (2012) 34-39.
75. Leonardo Garcia, Wislei Osorio, Leandro Peixoto, Amauri Garcia, , *Journal of Electronic Materials*, 38 (11) (2009), 2405-2414.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Срба Младеновић \_\_\_\_\_

број уписа \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Физичко хемијске, механичке и структурне карактеристике ливених безоловних

лемних легура у систему Sn-Zn-Me (Me = Bi, Sb)

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Бору, 12.03.2012.

  
\_\_\_\_\_

Прилог 2.

### Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Срба Младеновић

Број уписа \_\_\_\_\_

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Физичко-хемијске, механичке и структурне карактеристике  
ливених безоловних лемних легура у систему Sn-Zn-Me ( Me = Bi, Sb)

Ментор проф. др Десимир Марковић

Потписани Срба Младеновић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Бору, 12.03.2012.



Прилог 3.

### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Физичко-хемијске, механичке и структурне карактеристике ливених

---

безоловних лемних легура у систему Sn-Zn-Me ( Me = Bi, Sb)

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Бору, 12.03.2012.

Потпис докторанда



## Биографија

Срба Младеновић, рођен је 15. новембра 1970. године у Бору. Технички факултет у Бору Универзитета у Београду – одсек металургија, уписао је 1990. године, а дипломирао је 1998. године са просечном оценом 8,92. Од октобра 1999. године запослен је на Техничком факултету у Бору у научном звању асистент – приправник и држи вежбе из предмета Ливарство и Теорија ливарства. Исте године на Техничком факултету у Бору уписује магистарске студије – профил магистра техничких наука за прерађивачку металургију, и полаже све предмете предвиђене магистарским студијама са просечном оценом 9,50 (девет педесет), а магистарску тезу, под насловом *Утицај хемијског састава топитеља на кинетичке параметре процеса рафинационог одстрањивања нечистоћа железа и олова из растопе бакра*, одбранио је октобра 2004. године. Ожењен је и има једно дете.