

Strukturne i mehaničke karakteristike livenih lemnih legura u sistemu Sn–Zn–Bi

Srba A. Mladenović¹, Desimir D. Marković¹, Ljubica S. Ivanić¹, Svetlana Lj. Ivanov¹, Zagorka S. Aćimović-Pavlović²

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

U radu su prikazani rezultati ispitivanja strukturnih i mehaničkih karakteristika bezolovnih lemnih legura u sistemu kalaj-cink-bizmut. Nakon dobijanja legura u indukcionoj peći sa zaštitnom atmosferom, trostrukim pretapanjem odmerene količine čistih metala, izvršena su ispitivanja strukture tako dobijenih uzoraka legura optičkom i skenirajućom electronskom mikroskopijom (SEM). Energetskom disperzivnom spektroskopijom (EDS) određen je hemijski sastav faza prisutnih u strukturi legura. Izvršena su merenja tvrdoće, i zatezne čvrstoće ispitivanih legura. Sva istraživanja su sprovedena sa ciljem boljeg upoznavanja osobina legura u sistemu Sn-Zn-Bi, koji se smatra odgovarajućom zamenom olovnih lemnih legura.

Ključne reči: bezolovne legure; Sn–Zn lemne legure; Sn–Zn–Bi legure.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Poslednjih godina istraživači u mnogim zemljama rade na razvoju novih sistema bezolovnih lemnih legura. Razlog tih istraživanja je pravna regulativa, donešena u mnogim zemljama, koja zabranjuje upotrebu opasnih supstanci u električnim uređajima i electronskoj opremi. Jedna od tih direktiva, takozvana RoHS direktiva (engl. *Restrictions of the use of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment*) doneta je u Evropskoj uniji [1,2]. Zamena olovnih lemnih legura bezolovnim, veoma je složen zadatak. Novi sistem legura mora posedovati određene karakteristike u pogledu temperature topljenja, kvašljivosti, mehaničkih i električnih osobina [3]. Takođe, sistem mora posedovati dobre korozione osobine u različitim sredinama i na različitim temperaturama. Osim toga, proizvodnja tih legura mora biti jednostavna, tehnika lemljenja ne sme biti bitno drugačija od tehnike lemljenja kalajno-olovnim legurama (tu je pitanje topitelja veoma značajno) i na kraju, ono što je u sadašnje vreme najvažnije, cena legure mora biti tržišno konkurentna [4]. Pored sistema Sn–Ag–Cu, koji se smatra sistemom koji najviše obećava kao zamena za Sn–Pb lemne legure, Sn–Zn sistem, čiji je ravnotežni dijagram stanja prikazan na slici 1, takođe se smatra kao prihvatljiva zamena za olovne lemne legure [5,6]. Eutektički sastav ovog sistema ima za 20 °C nižu temperaturu topljenja od sistema Sn–Ag–Cu kao i nižu cenu koštanja. U odnosu na Sn–Pb eutektikum, njegova temperatura topljenja je za 15 °C viša [7,8].

Prepiska: S. Mladenović, Tehnički fakultet u Boru, VJ 12, 19210 Bor, Srbija.

E-pošta: smladenovic@tf.bor.ac.rs

Rad primljen: 19. decembar, 2011

Rad prihvaćen: 24. februar, 2012

NAUČNI RAD

UDK 669.65.017:621.79

Hem. Ind. 66 (4) 595–600 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111219015M

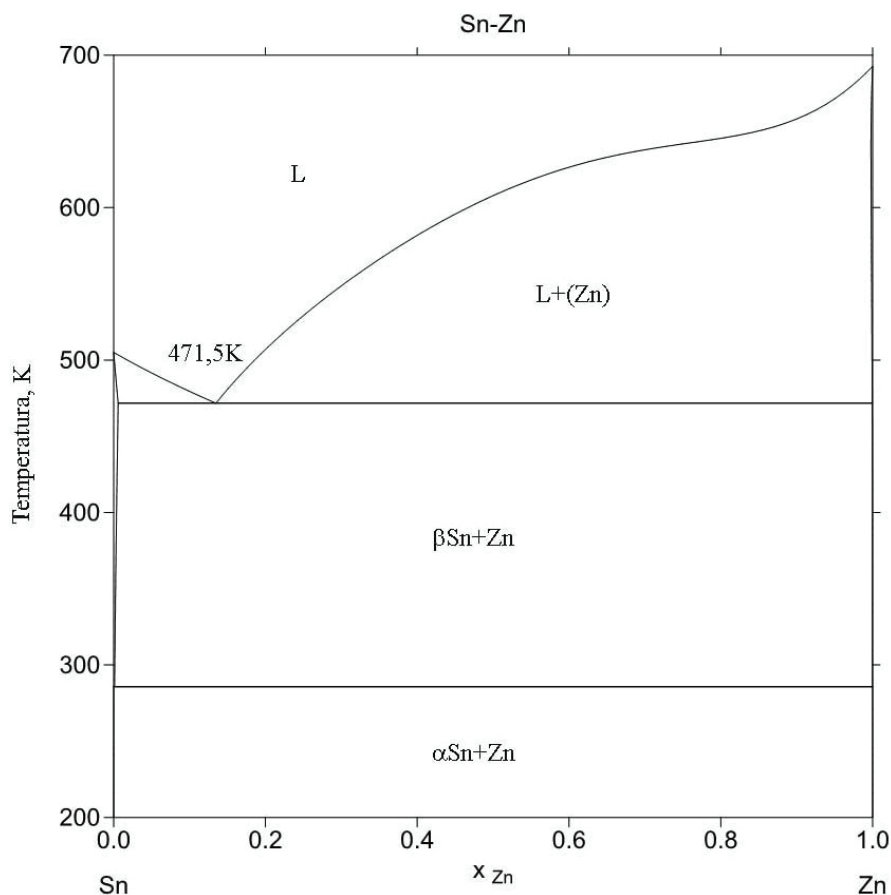
Međutim, jedan od nedostataka sistema Sn–Zn je slaba kvašljivost i oksidaciona postojanost u vlažnim i radnim visoko-temperaturnim uslovima, i to je problem koji treba rešiti. Dodatak i uticaj trećeg legirajućeg elementa na mehaničke osobine, kvašljivost i oksidacionu postojanost predstavlja zadatak istraživanja velikog broja naučnika. Zbog toga su u toku mnogobrojna istraživanja uticaja Bi, Ag, Al, Ga, In, Cr, Cu, Sb, Ni, Ge i retkih zemalja na osobine sistema Sn–Zn, kako bi se prevazišli nedostaci tog sistema u pogledu oksidacione postojanosti i slabe plastičnosti, odnosno pojave krtosti u materijalu [9].

Ovaj rad se bavi strukturnom karakterizacijom i ispitivanjem mehaničkih osobina u sistemu kalaj–cink–bizmut i predstavlja doprinos istraživanju navedenog sistema legura.

EKSPERIMENT

Legure različitog hemijskog sastava (at%): Sn₁₆Zn₄Bi, Sn₁₂Zn₈Bi, Sn₁₀Zn₁₀Bi, Sn₈Zn₁₂Bi, Sn₆Zn₁₄Bi i Sn₂Zn₁₈Bi dobijene su topljenjem čistih polaznih metala (čistoće 99,9 mas.%) u indukcionoj peći pod zaštitnom atmosferom argona. Homogenizacija legure urađena je trostrukim pretapanjem polaznih komponenti i izlivanjem legure u grafitnu kokilu čime su dobijeni uzorci cilindričnog oblika, prečnika 17 mm. Uzorci su hlađeni na vazduhu.

Za ispitivanje mikrostrukture livenih lemnih legura, isečeni su uzorci legura prečnika 17 mm i visine 7 mm. Oni su brušeni i na kraju polirani sa 0,05 μm Al₂O₃ prahom i nekoliko sekundi nagrizani su rastvorom 5% HNO₃ i 95% C₂H₅OH. Opšta morfologija uzoraka je ispitivana na optičkom mikroskopu EPYTIP 2, pri uvećanju



Slika 1. Dijagram stanja sistema Sn–Zn [5].

Figure 1. Phase diagram of the Sn–Zn system [5].

200×, i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM, model: JEOL JSM – 6610LV).

Energetsko disperzivni spektrometar (EDS) korišćen je za određivanje hemijskog sastava livenih lemnih legura i faza prisutnih u sistemu Sn–Zn–Bi.

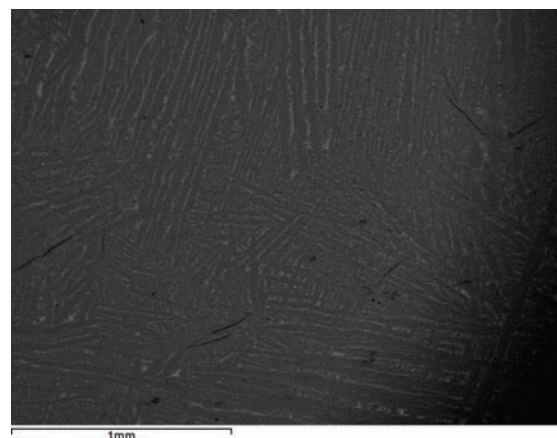
Merenje tvrdoće, pri opterećenju od 50 N, izvršeno je na uređaju za merenje tvrdoće po Vickers-u u tri tačke uzimajući srednju vrednost. Epruvete za merenje zatezne čvrstoće dobijene su pretapanjem legura u peći uz prisustvo pokrivnih topitelja, a onda su uzorci u obliku žice prečnika 1,9 mm dobijeni postupkom vakuum livenja. Ispitivanje krajnje zatezne čvrstoće izvršeno je na kidalici marke MFL-Pruf-und Mebsysteme GmbH, model D-6800 Mannheim. Izmerene su tri vrednosti za čvrstoću, pri čemu je uzeta njihova srednja vrednost.

PRIKAZ REZULTATA

Na slikama 2 i 3 prikazana je mikrostruktura livene legure Sn12Zn8Bi. Slike su dobijene na SEM-u i na optičkom mikroskopu.

Zbog kraćih vremena očvršćavanja, usled bržeg hlađenja i pothlađenja koje ono izaziva kod odlivaka u kobilama jasno se vidi izražena usmerenost i manja krupnoća zrna. Morfologija strukture ispitivanih legura pri-

kazana je na slikama 4 i 5. Prikazane su mikrofotografije legura Sn16Zn4Bi i Sn2Zn18Bi, odnosno legura sa najmanjim i najvećim sadržajem Bi, redom. Različite nijanse sive boje ukazuju na prisustvo različitih faza.

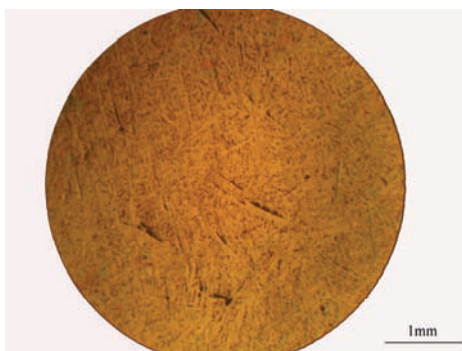


Slika 2. SEM snimak mikrostrukture livene legure Sn12Zn8Bi.
Figure 2. SEM Micrograph of as-cast Sn12Zn8Bi alloy.

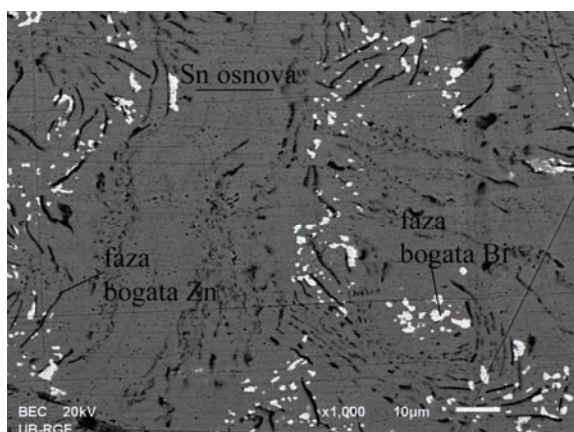
Hemijski sastav svih ispitivanih legura urađen je EDS analizom i prikazan je u tabeli 1.

Spektri prisutnih faza, kod ispitivanog sistema legura, prikazani su na slici 6. Utvrđeno je prisustvo sledećih faza: Sn-bogata faza, Zn-bogata faza i Bi-bogata faza.

Na trojnom, ravnotežnom dijagramu stanja ispitivanog sistema legura, koji je proračunat za presek koji odgovara temperaturi od 25 °C, takođe su prisutne napred pomenute faze. Dijagram je proračunat CALPHAD metodom koristeći COST 531 termodinamičku bazu za bezolovne lemne legure [10,11] i prikazan je na slici 7.



Slika 3. Mikrostruktura livene legure Sn12Zn8Bi dobijena optičkim mikroskopom.
Figure 3. Optical micrograph of as-cast Sn12Zn8Bi alloy.



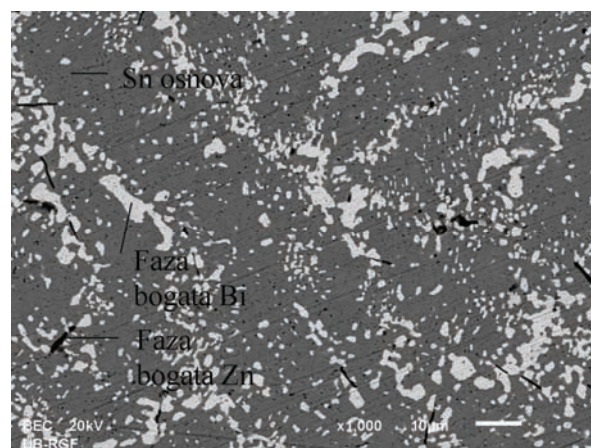
Slika 4. Morfologija uzorka legure Sn16Zn4Bi.
Figure 4. Morphology of Sn16Zn4Bi alloy.

U tabeli 2 date su vrednosti za tvrdoću a na slici 8 grafički su prikazane vrednosti zatezne čvrstoće ispitivanih legura. Iz ovih rezultata proizilazi da sa smanjenjem sadržaja cinka, a porastom sadržaja bizmuta opadaju tvrdoća kao i zatezna čvrstoća.

DISKUSIJA REZULTATA

Svi uzorci legura dobijeni su livenjem u grafitnoj kokili i hlađenjem na vazduhu, pa stoga imaju izraženu dendritnu strukturu. Livena dendritna struktura, prikazana na slikama 1 i 2, obeležena je nehomogenošću sastava po zapremini kristalnog zrna zbog kratkog vremena očvršćavanja usled bržeg hlađenja i pothlađenja.

Naime, u osi dendrita sadržaj kalaja niži je od onog u međudendritnim prostorima. Zbog smanjene difuzije kalaja javljaju se znatne segregacije prisutnih faza u zrnu i po granicama zrna. Faze bogate cinkom i bizmutom dispergovane su u kalajnoj osnovi. Faza bogata cinkom ima igličast oblik, dok je faza bogata bizmutom sfernog oblika. Bizmut i cink, imaju zanemarljivu rastvorljivost u kalaju i ono što se može videti sa mikrofotografija jeste izrazita segregacija prisutnih faza na granicama i unutar primarnih zrna. Kako udeo cinka u leguri opada sve je više bizmuta koncentrisano po granicama zrna u vidu uključaka sferoidnog oblika. Slična zapažanja zabeležena su u radovima koji su se bavili ovom problematikom [12,13].

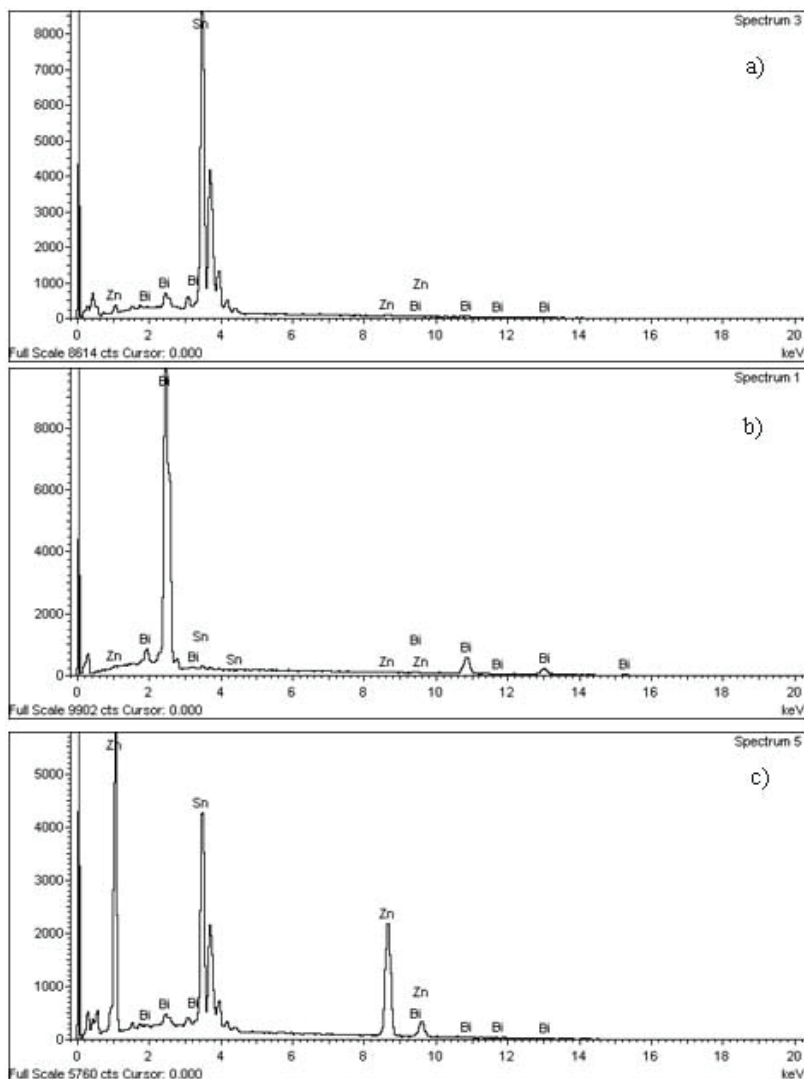


Slika 5. Morfologija uzorka legure Sn2Zn18Bi.
Figure 5. Morphology of Sn2Zn18Bi alloy.

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivanih legura (at.%)
Table 1. Chemical composition of investigated alloys (at%)

Legura	Sn	Zn	Bi
Sn16Zn4Bi	80,08	15,95	3,97
Sn12Zn8Bi	80,31	11,72	7,97
Sn10Zn10Bi	80,39	9,57	10,04
Sn8Zn12Bi	80,37	7,93	11,70
Sn6Zn14Bi	80,38	5,49	14,13
Sn2Zn 18Bi	80,52	1,91	17,57

Snimanjem EDS spektara prikazanih na slici 6 određeni su hemijski sastavi prisutnih faza, kao i hemijski sastavi osnove. EDS analiza je potvrdila prisustvo faza bogatih Bi, Zn i Sn. Upoređivanje njihovog hemijskog sastava sa sastavom faza po ravnotežnom trojnom dijagramu stanja sa slike 7 utvrđeno je da se oni razlikuju. Ova pojava može se objasniti načinom na koji su legure dobijene, odnosno neravnotežnim uslovima kristalizacije. Legure su hlađene na vazduhu što je dovelo do ubrzane kristalizacije legura i smanjene brzine difuzije prisutnih elemenata legura. Takođe, EDS analizom proveren je hemijski sastav legura ispitivanog sistema. Utvrđeno je blago, dozvoljeno, odstupanje hemijskog sastava, koje se može objasniti povećanim isparava-



Slika 6. EDS spektri sistema Sn–Zn–Bi (a – Sn faza, b – Bi bogata faza i c – Zn bogata faza).

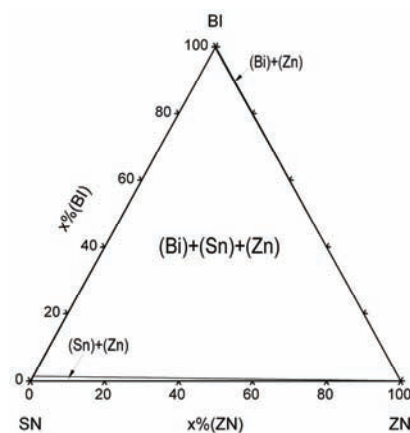
Figure 6. EDS Spectra of different phases in Sn–Zn–Bi system (a – Sn matrix, b – Bi rich phase and c – Zn rich phase).

Slika 8. Zatezna čvrstoća legura u sistemu Sn–Zn–Bi.

Figure 8. Tensile strength Sn–Zn–Bi alloys.

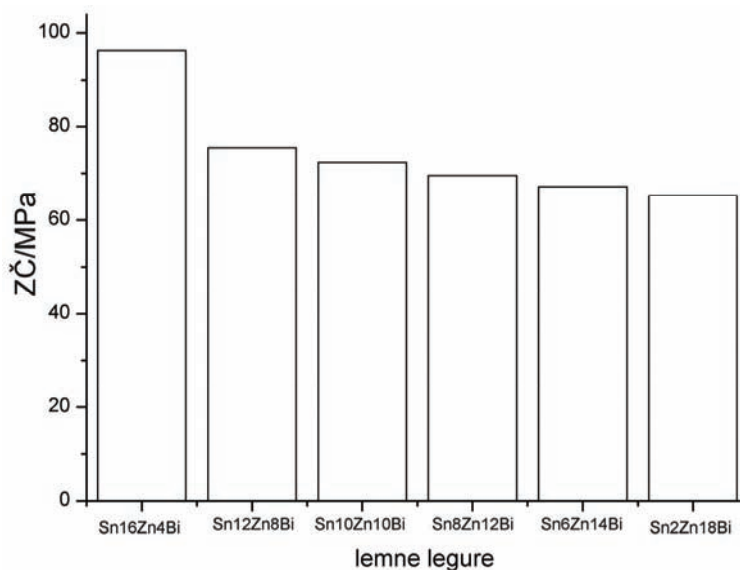
njem cinka u fazi pretapanja šarže kod dobijanja legura kao i eksperimentalnom greškom određivanja hemijskog sastava.

Tvrdoća legura ispitivanog sistema opada sa porastom udela bizmuta, odnosno smanjenjem udela cinka što prikazuju rezultati prikazani u tabeli 1. Faza bogata cinkom je igličasto raspoređena u osnovi kalaja i tvrđa je od faze bogate bizmutom, koja je sferoidnog oblika, što kao krajnji rezultat ima smanjenje tvrdoće legura ispitivanog sistema sa porastom udela bizmutom bogate faze, odnosno smanjenjem udela faze cinka. Vrednosti zatezne čvrstoće ispitivanih legura prate pravilo, tj. da ako opada tvrdoća dolazi do opadanja i zatezne čvrstoće imajući u vidu promenu hemijskog sastava legura i ta tendencija opadanja zatezne čvrstoće vidi se na slici 8.



Slika 7. Proračunati presek sistema Sn–Zn–Bi na sobnoj temperaturi [10,11].

Figure 7. The calculated room temperature isothermal section of the Sn–Zn–Bi system [10,11].



Slika 8. Zatezna čvrstoća legura u sistemu Sn–Zn–Bi.

Figure 8. Tensile strength Sn–Zn–Bi alloys.

Tabela 2. Tvrdoća ispitivanih legura po Vickers-u
Table 2. Vickers hardness of investigated alloys

Legura	Tvrdoća (HV/5)
Sn16Zn4Bi	30,33
Sn12Zn8Bi	27,87
Sn10Zn10Bi	27,03
Sn8Zn12Bi	24,6
Sn6Zn14Bi	24,6
Sn2Zn18Bi	23,6

ZAKLJUČAK

Mikrostruktura sistema Sn–Zn–Bi nije preterano kompleksna s obzirom na to da se radi o trojnom sistemu i sastoji se od faza bogatih Bi i Zn koje su raspoređene u osnovi kalaja. Udeo tvrđe faze igličastog oblika bogate cinkom opada sa porastom udela sferne faze bogate bizmutom, pa se tako i vrednosti tvrdoće i zatezne čvrstoće legura ispitivanog sistema smanjuju.

LITERATURA

- [1] R.A. Islam, B.Z. Wu, M.O. Alam, Y.C. Chan, W. Jillek, Investigations on microhardness of Sn-Zn based lead-free solder alloys as replacement of Sn-Pb solder, *J. Alloys Comp.* **392** (2005) 149–158.
- [2] A. Mitkovski, Lj. Balanović, D. Živković, S. Marjanović, B. Marjanović, S. Novaković, Ispitivanje strukturnih i mehaničkih karakteristika nekih bezolovnih lemnih legura na bazi bakar-kalaj sistema, *Hem. ind.* **62** (2008) 160–163.
- [3] C.S. Hsi, C.T. Lin, T.C. Chang, M.C. Wang, M.K. Liang, Interfacial reactions, microstructure and strength of Sn-8Zn-3Bi and Sn-9Zn-Al solder on Cu and Au/Ni (P) pads, *Metall. Mater. Trans., A* **41A** (2010) 275–284.
- [4] S.B. Xue, L. Yhang, L.L. Gao, S.L. Yu, H. Zhu, Current situation and prospect on lead-free solders affected with micro alloying elements, *Weld. Join.* **3** (2009) 24–33.
- [5] B. Kočovski, *Metalurgija legura obojenih metala II*, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 1999.
- [6] K.L. Lin, C.L. Shih, Microstructure and thermal behavior of Sn–Zn–Ag solders, *J. Electron. Mater.* **32** (2003) 1496–1500.
- [7] S. Marjanović, D. Gusković, M. Trucić, B. Marjanović, Investigation of mechanical and structural characteristics of some alloys in Ag-rich corner of Ag-Cu-Sn system, *J. Min. Metall., B* **43** (2007) 177–186.
- [8] S. Marjanović, D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, R. Todorović, Thermal analysis of some alloys in the Ag–Cu–Sn ternary system, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **11** (2009) 175–179.
- [9] X. Wang, Z. Xiu, M. J. Dong, Z. C. Liu, The microstructure and properties of the Sn–xBi–0.9Zn–0.3Ag lead-free solders, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **22** (2011) 592–595.
- [10] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics: CALPHAD method*, Cambridge University Press, Cambridge, UK 2007.
- [11] A.T. Dinsdale, A. Kroupa, J. Vízdal, J. Vrestal, A. Watson, A. Zemanova: COST 531 Database for Lead-free Solders, Ver. 3.0, 2008.
- [12] K. Suganuma, K-S. Kim, Sn-Zn low temperature solder, *J. Mater. Sci: Mater Electron.* **18** (2007) 121–127.
- [13] Y. S. Kim, K. S. Kim, C. W. Hwang, K. Suganuma, Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn–Zn–Bi alloys, *J. Alloys Comp.* **352** (2003) 237–245.

SUMMARY**THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF AS-CAST Sn–Zn–Bi SOLDER ALLOYS**

Srba A. Mladenović¹, Desimir D. Marković¹, Ljubica S. Ivanić¹, Svetlana Lj. Ivanov¹, Zagorka S. Aćimović-Pavlović²

¹*University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Bor, Serbia*

²*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

Research on the lead-free solders has attracted wide attention, mostly as the result of the implementation of the Directive on the Restriction of the Use of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. The Sn–Zn solder alloys have been considered to be one of the most attractive lead-free solders due to its ability to easily replace Sn–Pb eutectic alloy without increasing the soldering temperature. Furthermore, the mechanical properties are comparable or even superior to those of Sn–Pb solder. However, other problems still persist. The solution to overcoming these drawbacks is to add a small amount of alloying elements (Bi, Ag, Cr, Cu and Sb) to the Sn–Zn alloys. Microstructure, tensile strength, and hardness of the selected Sn–Zn–Bi ternary alloys have been investigated in this study. The SEM-EDS was used for the identification of co-existing phases in the samples. The specimens' microstructures are composed of three phases: Sn-rich solid solution as the matrix, Bi-phase and Zn-rich phase. The Bi precipitates are formed around the Sn-dendrit grains as well as around the Zn-rich phase. The amount of Bi segregation increases with the increase of Bi content. The Sn–Zn–Bi alloys exhibit the high tensile strength and hardness, but the values of these mechanical properties decrease with the increase of Bi content, as well as the reduction of Zn content. The results presented in this paper may offer further knowledge of the effects various parameters have on the properties of lead-free Sn–Zn–Bi solders.

Keywords: Lead-free alloys • Sn–Zn solder alloys • Sn–Zn–Bi alloys