

УДК 532; 536; 537  
PACS 65.20.+w; 66.20.+d; 72.15.Cz

## ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОТРІЙНИХ РОЗПЛАВІВ $Ag - Sb - Sn$ ТА $Bi - Cu - Sn$

Ю. Плевачук<sup>1</sup>, В. Склярчук<sup>1</sup>, А. Якимович<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua

<sup>2</sup> Віденський університет  
Верінґерштрассе, 42, 1090 Відень, Австрія  
e-mail: andriy.yakymovych@univie.ac.at

У широкому температурному діапазоні проведено експериментальні дослідження питомого електроопору, термоЕРС та в'язкості розплавів потрійних систем  $Bi - Cu - Sn$  та  $Ag - Sb - Sn$ , що є перспективними матеріалами для виготовлення безсвинцевих припоїв.

**Ключові слова:** безсвинцеві припої, фазові переходи, питомий опір, термоЕРС, в'язкість

### 1 Вступ

Припої, що містять свинець, шкідливо впливають на здоров'я і навколишнє середовище, оскільки нагромадження свинцю в організмі є причиною виникнення різноманітних захворювань. Згідно з директивами Європейського Союзу [1], основною умовою розробки нових систем та приладів є зменшення цього впливу, тому різні галузі промисловості зацікавлені в якнайширшому використанні безсвинцевих припоїв, у першу чергу в електронному обладнанні. Виходячи з промислових та економічних факторів, найкращими матеріалами для заміни традиційних припоїв  $Pb - Sn$  є бінарні сплави евтектичних та біляевтектичних концентрацій на основі  $Sn$ , що зумовлено їхніми невисокими температурами плавлення, добрими механічними властивостями і низькою ціною.

Додавання до таких сплавів третіх елементів ( $Ag$ ,  $Bi$ ,  $Sb$ ) суттєво покращує механічні, адгезивні, термомеханічні та технологічні характеристики припоїв, такі як змочуваність, повзучість, напруження. Такі домішки стабілізують кристалічну структуру розплаву, що зазнає суттєвих модифікацій під час кристалізації під дією зовнішніх впливів (електричні і магнітні поля, температурні градієнти, швидкості

оохолодження, вібрації), а також запобігають утворенню тріщин, втомлюваності та розповзанню контактів, знижують зернистість.

Високотемпературні припої з температурами плавлення понад 500 К широко використовуються в електронній індустрії. У технології виготовлення електронних модулів (змонтованих друкованих плат) використовується ряд однотипних припоїв з різними температурами плавлення (до 620 К). Припої на базі  $Sn$  з домішками  $Sb$  можуть замінити широко використовувані токсичні високотемпературні припої  $Pb-Sn$  ( $> 85$  wt.%  $Pb$ ) завдяки покращенню змочування, термічної втомлюваності та межі текучості. Припої  $Sb-Sn$  різного хімічного складу з добрими електричними властивостями та різними температурами плавлення використовуються в технології поетапного паяння під час виготовлення плат. Розплави  $Ag-Sb-Sn$  важливі не тільки з точки зору заміни припоїв з низькими температурами кристалізації і високою міцністю, але й через опірність термічній втомлюваності [2].

Система  $Bi-Cu-Sn$  має нижчу температуру плавлення внаслідок додавання  $Bi$  і нижчу вартість, оскільки не містить срібла. Крім того, нетипова термічна поведінка вісмуту, а саме, здатність розширюватися при охолодженні та стискатися при нагріванні надає припоям кращого термічного опору і, отже, кращої стійкості. Однак за кімнатної температури розчинність  $Bi$  в олові невисока, а його надлишок осаджується, що призводить до погіршення механічних властивостей. Тому досліджень сплавів з вмістом  $Bi$ , що перевищує декілька відсотків, небагато [3, 4].

Нові технології, що базуються на методі швидкого охолодження розплаву в атмосфері азоту і запобігають сегрегації, дозволили отримати порошкоподібні сплави  $Bi-Cu-Sn$  з більшим вмістом вісмуту [3]. Зокрема, дослідження сплаву  $Bi_{17}Cu_{0,5}Sn_{82,5}$  виявило високу міцність на зсув паяних з'єднань з мідною підкладкою, що еквівалентна цьому показнику в  $Ag_{3,5}Cu_{0,5}Sn_{96}$  і перевищує його у  $Pb_{37}Sn_{63}$ ,  $Bi_{58}Sn_{42}$  або  $Cu_{0,7}Sn_{99,3}$ . Температурний інтервал плавлення між 463 К та 473 К, що трохи вище, ніж у  $Pb_{37}Sn_{63}$ , дозволяє поверхневий монтаж в таких самих умовах. Крім того, змочуваність є кращою, ніж бінарних  $Bi-Sn$ ,  $Cu-Sn$  і потрійних  $Ag-Cu-Sn$ . Таким чином, дослідження теплофізичних характеристик сплавів на  $Bi-Cu-Sn$  є дуже актуальним. Надійну інформацію про структурну неоднорідність розплаву можна отримати з даних електропровідності та в'язкості. В'язкість, зокрема, важлива при встановленні зв'язку між конвекцією та кристалізацією. Експериментальні літературні дані з цих властивостей нечисленні та суперечливі. Такі розбіжності в результатах, різні температурні діапазони досліджень, часто невелика кількість вимірних точок вимагають нових точних вимірювань для отримання температурних та концентраційних залежностей цих характеристик у широкому температурному інтервалі, а особливо під час плавлення-кристалізації.

## 2 Експериментальна частина

Температурну залежність питомого електроопору  $\rho(T)$  та термоЕРС  $S(T)$  ми вимірювали під тиском аргону (до 10 МПа) контактним методом за 4-х точковою схемою. Використано вимірювальні комірки з пресованого нітриду бору у формі вертикальних контейнерів висотою 60 мм та діаметром 3 мм. Вимірювання термоЕРС проводили за відомою методикою з контрольованим градієнтом температури в

10–15 К. Зразки виготовляли з чистих компонентів (CHEMPUR, Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, 99,999%), наважених з точністю до  $10^{-4}$  г. Експериментальна установка і процедура вимірювань описані в [5]. Похибка визначення питомого електроопору не перевищувала 2%, а термоЕРС – 5%.

Дослідження в'язкості проводили на керованому комп'ютером віскозиметрі з поворотним тиглем [6]. Вимірювальні комірки виготовляли з графіту у формі циліндричного контейнера з внутрішнім діаметром 14 мм та висотою 30 мм. Період і логарифмічний декремент загасання коливань визначали за допомогою оптичної системи. В'язкість розраховували за модифікованим рівнянням Роско для зразків циліндричної форми з відкритою поверхнею [7]. Експерименти проводили в атмосфері 90 %Ar + 10 %H<sub>2</sub>. У камері підтримували гомогенне температурне поле 0,5 К в діапазоні до 1000 К. Температуру вимірювали за допомогою WRe-5/20 термопари, розташованої під контейнером. Похибка вимірювань в'язкості не перевищувала 4 %.

### 3 Результати та обговорення

Результати температурної залежності питомого електроопору  $\rho(T)$  розплавів Ag – Sb – Sn наведено на рис. 1а. Для порівняння наведено також значення  $\rho(T)$  чистого олова, дослідженого нами раніше [8]. Питомий електроопір усіх досліджених розплавів зростає майже лінійно під час нагрівання в усьому температурному інтервалі. Простежується добре узгодження між кривими нагріву та охолодження. Розплави нагрівались і охолоджувались декілька разів з різною швидкістю (200 та 100 К/год). Така значна зміна швидкості охолодження не впливала помітно на питомий електроопір. У вузькому температурному інтервалі між  $T_L$  та  $T_L + 30$  К, де  $T_L$  – температура ліквідусу, виміри проводили з меншою швидкістю нагріву-охолодження (20 К/год) та звуженим температурним кроком (1-2 К).

Як видно з рис. 1а, збільшення вмісту стибію від 10 ат.% до 20 ат.% зумовлює зростання електроопору відповідних розплавів відносно чистого олова. Подібна поведінка спостерігалася у досліджених раніше бінарних сплавах Sn – Sb [9]. У той же час, питомий електроопір розплаву Ag<sub>6</sub>Sb<sub>6</sub>Sn<sub>88</sub> має нижчі значення, ніж електроопір олова.

Як показано в роботі [8], домішки срібла у невеликих кількостях, проникаючи в рихлу упаковку Sn розчиняються, ущільнюючи ближній порядок розплаву і таким чином симетризуючи розміщення розсіюючих центрів. Це обумовлює збільшення рухливості носіїв і, відповідно, зменшення питомого електроопору, а також достатньо малі за абсолютною величиною значення термоЕРС. При збільшенні концентрації Ag, вакансії Sn вже заповнені, і домішкові атоми формують області з власною структурою ближнього порядку в Sn. Цим вони порушують структурну симетрію розплаву і питомий електроопір зростає. Це зростання також підсилюється збільшенням вмісту Sb.

У рідкому стані залежність питомого електроопору від температури добре описується лінійним рівнянням:

$$\rho = \rho_0 + \frac{d\rho}{dT}(T - T_m) \quad (1)$$

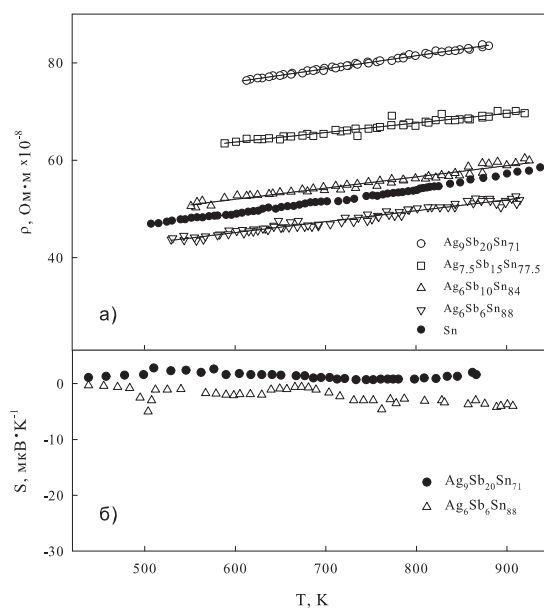


Рис. 1: Температурна залежність питомого електроопору та термоЕРС сплавів системи  $Ag - Sb - Sn$

де  $\rho_0(T)$  – значення електричного опору при температурі плавлення  $T_m$ , а  $\frac{d\rho}{dT}$  – температурний коефіцієнт електричного опору.

У таблиці 1 подано параметри лінійної апроксимації експериментальних даних залежності електричного опору від температури, зображених на рис. 1а.

Табл. 1: Параметри апроксимації експериментальних даних залежності електричного опору від температури, зображених на рис. 1а.

Хімічний склад	$\rho_0$ , Ом·см	$\frac{d\rho}{dT}$ , Ом·см·К <sup>-1</sup>	$T_m$ , К
$Ag_9Sb_{20}Sn_{71}$	59,9	0,0269	606
$Ag_{7,5}Sb_{15}Sn_{77,5}$	51,9	0,0196	582
$Ag_6Sb_{10}Sn_{84}$	38,1648	0,023	540
$Ag_6Sb_6Sn_{88}$	31,667	0,0224	525

На рис. 1б показано температурні залежності термоЕРС,  $S(T)$ , що в межах експериментальної похибки змінюється лінійно зі зміною температури. Криві  $S(T)$  всіх складів виявляють майже однаковий нахил і мають близькі до нуля абсолютні значення в усьому температурному діапазоні. Виявлено, що незначне збільшення вмісту срібла від 6% до 9% зумовлює перехід від від'ємних значень термоЕРС до додатних.

Результати досліджень в'язкості розплавів системи  $Ag - Sb - Sn$  показано на

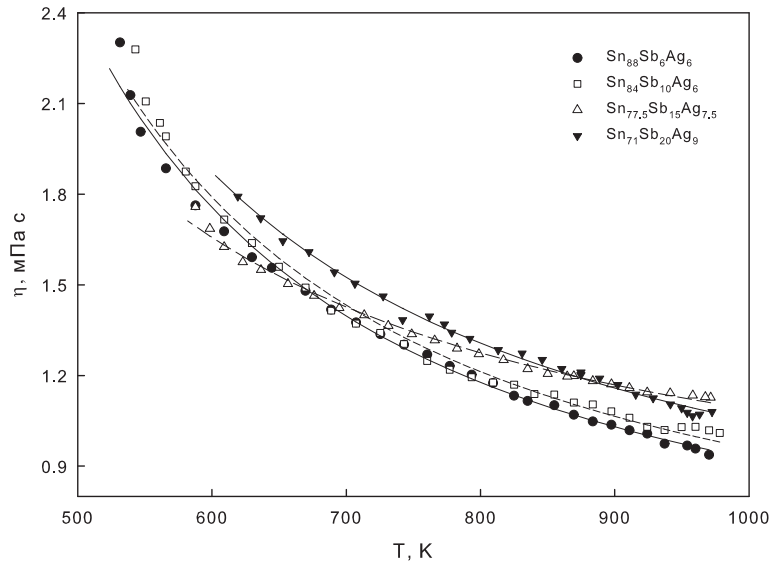


Рис. 2: Температурна залежність в'язкості розплавів системи  $Ag - Sb - Sn$ .

рис. 2. У процесі охолодження в'язкість зростає за законом Ареніуса:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2)$$

де  $\eta_0$  – в'язкість ідеальної рідини, що є константою або слабо залежною від температури величиною,  $E_A$  – енергія активації в'язкого потоку,  $R$  – газова стала. Зазначимо, що криві в'язкості  $\eta(T)$  в усьому діапазоні температур аномалій не виявляють.

У таблиці 2 подано параметри рівняння (2) апроксимації експериментальних даних залежності в'язкості від температури, зображених на рис. 2.

Табл. 2: Параметри апроксимації експериментальних даних залежності в'язкості від температури, зображених на рис. 2.

Хімічний склад	$\eta_0$ , мПа·с	$E_A$ , кДж/моль	$T_m$ , К
$Ag_9Sb_{20}Sn_{71}$	0,443	7,195	606
$Ag_{7,5}Sb_{15}Sn_{77,5}$	0,581	5,226	582
$Ag_6Sb_{10}Sn_{84}$	0,377	7,770	540
$Ag_6Sb_6Sn_{88}$	0,355	7,973	525

Результати питомого електроопору розплавів  $Bi - Cu - Sn$  наведено на рис. 3а. Як і у випадку розплавів  $Ag - Sb - Sn$ , їхній питомий електроопір зростає майже лінійно під час нагрівання в усьому температурному діапазоні. Зміна швидкості нагрівання та охолодження від 200 до 100 К/год на значення питомого електроопору помітно не впливали.

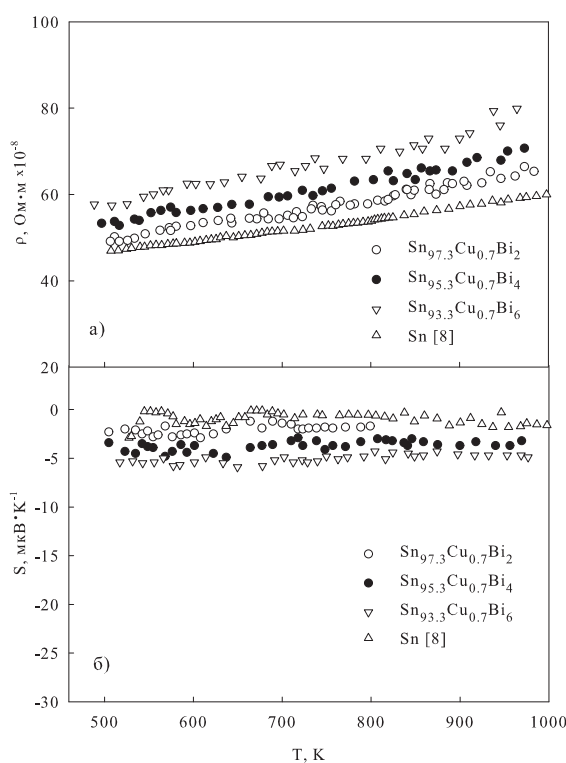


Рис. 3: Температурна залежність питомого електроопору та термоЕРС сплавів системи  $Bi - Cu - Sn$ .

Як видно з рис. 3а, збільшення вмісту вісмуту від 2 ат.% до 6 ат.% зумовлює зростання питомого електроопору відповідних розплавів відносно чистого олова. Подібна поведінка спостерігалася у досліджених раніше бінарних сплавах системи  $Bi - Sn$  з більшим вмістом вісмуту [10].

Дослідження термоЕРС проведено у припущенні, що  $S(T)$ , як функція ефективної маси носіїв заряду, буде більш чутливою до структурної мікронеоднорідності. Температурна залежність термоЕРС чистого  $Sn$  не проявляє ніяких особливостей [8]. У рідкому стані  $S(T)$  набуває значення  $-1$  мкВ/К і при підвищенні температури не змінюється.

На рис. 3б показані температурні залежності термоЕРС досліджених сплавів, що в межах експериментальної похибки змінюється лінійно зі зміною температури. Криві  $S(T)$  всіх складів виявляють майже однаковий нахил і мають близькі до нуля абсолютні значення в усьому температурному діапазоні. Виявлено, що незначне збільшення вмісту вісмуту від 2 ат.% до 6 ат.% зумовлює зростання абсолютних значень термоЕРС, які однак для всіх розплавів залишаються від'ємними.

## 4 Висновки

Експериментальне дослідження питомого електроопору, динамічної в'язкості і термоЕРС потрійних розплавів на основі  $Ag - Sb - Sn$  та  $Bi - Cu - Sn$  показали, що ці властивості дуже чутливі до малих кількостей домішкових елементів. Зростаючий вплив числового моделювання в технологічних процесах виготовлення припоїв зумовлює підвищений попит на точні значення фізичних властивостей відповідних сплавів. Кристалізація розплаву має суттєвий вплив на структуру і властивості твердого припою. Тому виявлені особливості поведінки теплофізичних властивостей розплавів ще до кристалізації є важливими для виготовлення матеріалів для безсвинцевих припоїв з необхідними характеристиками.

Дана робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (Науково-дослідна робота ФЛ-147П).

### Список використаної літератури

1. WEEE and RoHS Directives, Official Journal of the European Union, L37, 19 (2003); J. Schroers, W. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. **93**, 255506-1 (2004).
2. H.-T. Lee, H.-S. Lin, C.-S. Lee, P. Chen, Mater. Sci. Eng. A. **407**, No. 1–2, 36 (2005).
3. J. Xu, Q. Hu, H. He, et al., in *10th Electronics Packaging Technology Conference* (Proceedings, Singapore, 2008), p. 1375.
4. Z. Guo, M. Hindler, W. Yuan, A. Mikula, Monatsh Chem. **143**, 1617 (2012).
5. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, Meas. Sci. Technol. **12**, №1, 23 (2001).
6. S. Mudry, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, J. Phys. Studies. **12**, 1601 (2008).
7. J. Vollmann, F. Herwig, M. Wobst, Exp. Techn. Phys. **39**, 527 (1991).
8. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, W. Hoyer, I. Kaban, J. Mater. Sci. **41**, 4632 (2006).
9. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, et al., J. Mater. Sci.: Mater Electron. **41**, 631 (2011).
10. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Gerbeth, S. Eckert, Int. J. Mater. Research. **101**, №7, 839 (2010).

Стаття надійшла до редакції 14.10.2013  
прийнята до друку 11.11.2013

**THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF TERNARY  $Ag - Sb - Sn$   
AND  $Bi - Cu - Sn$  LIQUID ALLOYS****Yu. Plevachuk<sup>1</sup>, V. Sklyarchuk<sup>1</sup>, A. Yakymovych<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv  
Kyrylo and Mefodiy Str., 8, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

<sup>2</sup> *University of Vienna  
Waeringerstrasse, 42, 1090 Vienna, Austria  
e-mail: andriy.yakymovych@univie.ac.at*

Experimental studies of the electrical resistivity, thermoelectric power and viscosity of liquid  $Bi - Cu - Sn$  and  $Ag - Sb - Sn$  alloys were carried out in a wide temperature range. The alloys are considered among the high-temperature lead-free solder candidates.

**Key words:** lead-free solders, phase transitions, electrical resistivity, thermoelectric power, viscosity

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ РАСПЛАВОВ  
 $Ag - Sb - Sn$  И  $Bi - Cu - Sn$** **Ю. Плевачук<sup>1</sup>, В. Склярчук<sup>1</sup>, А. Якимович<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина  
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

<sup>2</sup> *Венский университет  
Верингерштрассе, 42, 1090 Вена, Австрия  
e-mail: andriy.yakymovych@univie.ac.at*

В широком температурном интервале проведены экспериментальные исследования удельного электрического сопротивления, термоЭДС и вязкости расплавов тройных систем  $Bi - Cu - Sn$  и  $Ag - Sb - Sn$ , которые являются перспективными материалами для изготовления безсвинцовых припоев.

**Ключевые слова:** безсвинцовые припои, фазовые переходы, удельное сопротивление, термоЭДС, вязкость