INTRODUCERE

Temeiul științific al investigației

Prezenta teză de doctorat se concentrează asupra cercetării aprofundate a sistemelor de aliaje pe bază de bismut și staniu (Bi-Sn), la care s-a adăugat Sb și Ag, din perspectiva utilizării și aplicabilității acestora în industria electronică contemporană, atât la nivel național, cât și internațional. Tema de cercetare este justificată de importanța strategică a acestor sisteme metalice în contextul actual al tranziției către materiale funcționale avansate, ecologice și conforme cu cerințele reglementărilor internaționale privind reducerea substanțelor periculoase în echipamentele electrice și electronice. Sistemele de aliaje studiate reprezintă soluții tehnice viabile în contextul eliminării aliajelor tradiționale pe bază de plumb, datorită caracteristicilor lor favorabile din punct de vedere termic, mecanic, chimic și ecologic. Aliajele Bi-Sn, și în special compozițiile ternare modificate cu antimoniu (Sb) sau argint (Ag), prezintă un potențial ridicat de substituție a aliajelor Sn-Pb, răspunzând astfel cerințelor Directivei RoHS (Restricția substanțelor periculoase) și altor normative internaționale care promovează utilizarea materialelor fără plumb în procesele de asamblare electronică.Compozițiile Bi-Sn sunt recunoscute pentru comportamentul lor excelent în aplicații de lipire la temperaturi joase, având puncte de topire eutectice sau aproape eutectice, ceea ce le face deosebit de potrivite pentru integrarea componentelor sensibile la căldură pe plăci de circuit imprimat. În plus, introducerea unor elemente de aliere precum Sb și Ag îmbunătățește semnificativ proprietățile mecanice, stabilitatea microstructurală și rezistența la fluaj a îmbinărilor, asigurând astfel o performanță funcțională superioară în condiții de solicitări termomecanice. Un alt aspect esențial al cercetării îl constituie caracterizarea comportamentului fizico-chimic și compatibilitatea acestor aliaje cu diverse substraturi utilizate în procesele de „electronic packaging”(capsularea componentelor electronice).

IPOTEZELE CERCETĂRII

a. Aliajele pe bază de Bi–Sn, cu adaosuri de Sb și Ag, pot fi elaborate în condiții controlate, prin topire în cuptor cu inducție, rezultând compoziții stabile, omogene și funcționale pentru aplicații de lipire sau termoelectrice.
b. Adăugarea unor elemente de aliere (Sb, Ag) în sistemul Bi–Sn determină modificări semnificative ale microstructurii și proprietăților mecanice (duritate), influențând pozitiv comportamentul la utilizare industrială.
c. Aplicarea metodei EMF în celulă galvanică cu electrolit solid permite determinarea precisă a activităților termodinamice și evidențierea deviațiilor de la idealitate în sistemele Bi–Sn, Bi–Sn–Sb și Bi–Sn–Ag.
d. Sistemul binar Bi–Sn prezintă un comportament termodinamic neideal, determinat de interacțiuni atomice specifice, reflectate în variații semnificative ale activităților și coeficienților de activitate, în special în regiunea de compoziție echimolară.
e. Comportamentul termodinamic al sistemelor ternare Bi–Sn–Sb și Bi–Sn–Ag este influențat semnificativ de prezența elementului minoritar (Sb, respectiv Ag), care induce instabilitate termodinamică la concentrații scăzute prin creșterea coeficienților de activitate.
f. Valorile experimentale obținute (activitate, ΔG, λ, γ) pot fi corelate coerent cu modelele teoretice și simulate cu metode computaționale (CALPHAD, Python), validând astfel abordarea integrată teoretico-experimentală utilizată în cercetare.

NOUTATEA TEZEI

1. **Elaborarea și caracterizarea de noi aliaje binare $Bi_{70}Sn_{30}$, $Bi_{60}Sn_{40}$ și $Sn_{70}Bi_{30}$ si ternare $Bi_{60}Sn_{35}Sb_5$ și $Bi_{60}Sn_{35}Ag_5$**, dezvoltate pentru aplicații în lipire fără plumb, materiale funcționale sau sisteme cu punct de topire controlat. Aceste compoziții au fost obținute prin topire controlată în cuptor cu inducție, într-un proces riguros de rafinare și protecție împotriva oxidării, utilizând fluxuri solide (NH_4Cl + KCl).

2. **Aplicarea integrată a unor metode moderne și complementare de caracterizare** (spectrometrie de emisie optică cu plasmă – DCP, spectrometrie cu raze X – XRF, microscopie metalografică, durimetrie Leeb) pentru o evaluare completă a proprietăților chimice, structurale și mecanice ale noilor aliaje.
3. **Determinarea conductivității termice și electrice pentru sistemele Bi-Sn, Bi–Sn–Sb și Bi–Sn–Ag**, utilizând metoda Laser Flash Analysis (LFA) pentru măsurarea difuzivității termice și corelarea acesteia cu Cp și ρ. Această abordare furnizează date esențiale pentru înțelegerea comportamentului funcțional al aliajelor în regim de lucru real. **Determinarea în premieră a conductivității termice și electrice pentru aliajele binare $Bi_{60}Sn_{40}$ și ternare $Bi_{60}Sn_{35}Sb_5$ și $Bi_{60}Sn_{35}Ag_5$,** prin metoda *Laser Flash Analysis (LFA)* pentru măsurarea difuzivității termice, corelată cu căldura specifică (Cp) și densitatea (ρ). Această caracterizare nu este raportată anterior în literatura de specialitate, ceea ce conferă lucrării un caracter original și deschide noi direcții de cercetare aplicativă privind utilizarea acestor aliaje în aplicații funcționale (lipire, interfețe termice, materiale termoelectrice).
4. **Evaluarea comportamentului termodinamic al sistemelor Bi-Sn, Bi–Sn–Sb și Bi–Sn–Ag la temperaturi înalte (1023, 1073 K și 1033 K) în premieră,** cu accent pe comportamentul la diluție al elementelor minoritare (Sb și Ag). S-au identificat zone de instabilitate termodinamică și tendințe de segregare locală. Evaluarea pentru prima dată a comportamentului termodinamic al sistemelor Bi–Sn, Bi–Sn–Sb și Bi–Sn–Ag la temperaturi înalte (1023 K, 1073 K și 1033 K), prin metoda celulei galvanice cu electrolit solid. Analiza activităților, coeficienților de activitate și a energiilor libere Gibbs a relevat deviații semnificative față de comportamentul ideal, în special în regim de diluție pentru elementele minoritare (Sb și Ag). S-au evidențiat zone de instabilitate termodinamică, tendințe de segregare parțială, precum și diferențe notabile între comportamentul sistemelor binare și ternare.
5. **Integrarea metodelor experimentale cu modelarea numerică** utilizând limbajul Python pentru procesarea datelor, vizualizarea grafică a activităților și coeficienților de activitate, precum și pentru calculul automatizat al funcțiilor termodinamice de amestec, într-o manieră reproductibilă și scalabilă.
6. **Validarea experimentală a datelor teoretice obținute prin metode CALPHAD**, în special pentru conductivitatea termică și difuzivitatea termică, ceea ce confirmă aplicabilitatea modelelor computaționale în proiectarea și simularea aliajelor funcționale.

CAPITOLUL I
1. STUDIU DOCUMENTAR PRIVIND STADIUL ACTUAL AL ALIAJELOR PENTRU LIPIT
1.1. CONTEXTUL UTILIZĂRII ALIAJELOR DE LIPIT ÎN INDUSTRIE, STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII

În domeniul aliajelor pentru lipit, cercetarea științifică joacă un rol esențial în adaptarea materialelor la cerințele tot mai exigente ale industriei moderne. Pe fondul tranziției globale către tehnologii ecologice și a interzicerii treptate a aliajelor pe bază de plumb, accentul s-a mutat pe dezvoltarea de soluții alternative fără plumb, capabile să ofere performanțe mecanice, electrice și termice comparabile sau superioare. Astfel, cercetările actuale nu se limitează doar la optimizarea compozițiilor clasice, precum Bi-Sn, ci explorează și influența adaosurilor de elemente precum Ag, Sb, Cu sau In, care pot modifica semnificativ comportamentul aliajelor în procesul de lipire.

Un obiectiv central al acestor cercetări este creșterea fiabilității îmbinărilor de lipire, mai ales în contextul miniaturizării componentelor electronice și al expunerii acestora la cicluri termice repetate. Se studiază în detaliu fenomene precum fluajul, difuzia interfațială, formarea fazelor intermetalice și modificările microstructurale care pot apărea în timp. Prin înțelegerea acestor procese, se pot concepe aliaje cu durată de viață extinsă, stabilitate dimensională crescută și o rezistență superioară la șocuri termice și mecanice.

De asemenea, o direcție prioritară este optimizarea procesului de lipire în sine, pentru a reduce consumul energetic, a minimiza defectele și a crește reproducibilitatea procesului la scară industrială. În acest sens, se folosesc metode avansate de caracterizare (microscopie 3D, simulări termice, tomografie) și instrumente digitale pentru controlul precis al dozării și al profilului termic.

1.1.1 Stadiul actual al cunoașterii

Aliajele pe bază de bismut și staniu (Bi–Sn) au devenit subiectul unor cercetări intense în ultimele două decenii, în contextul reglementărilor internaționale care interzic utilizarea plumbului în sistemele electronice (RoHS, 2003/11/CE). Datorită toxicității reduse și a proprietăților fizico-chimice favorabile, sistemul Bi–Sn este considerat o alternativă promițătoare pentru aliajele de îmbinare fără plumb.

Compoziția eutectică $Bi_{58}Sn_{42}$, cu un punct de topire de aproximativ 138 °C, prezintă o bună umectabilitate, conductivitate termică moderată și stabilitate chimică, fiind una dintre cele mai studiate variante (Zeng et al., 2005; Nishimura et al., 2004). Cu toate acestea, performanțele mecanice ale aliajelor binare Bi–Sn sunt limitate, motiv pentru care au fost propuse adaosuri de elemente terțiare precum Sb, Ag, In sau Zn, cu scopul de a îmbunătăți proprietățile funcționale.

Studiile asupra influenței antimoniului (Sb) în sistemul Bi–Sn sunt relativ restrânse. Rezultatele publicate de Wang et al. (2007) arată că adaosuri de Sb în cantități mici (sub 5%) pot îmbunătăți rezistența la fluaj și stabilitatea dimensională a aliajelor. Totodată, Lu et al. (2010) au demonstrat că Sb contribuie la rafinarea microstructurii și întărirea soluției solide în faza Sn. Cu toate acestea, datele privind influența Sb asupra conductivității termice sau difuzivității termice sunt practic inexistente.

1.1.2 Justificarea temei de cercetare

În acest context, cercetarea propusă în cadrul acestei teze își propune să umple aceste lacune prin:

- elaborarea unor aliaje binare și ternare din sistemul Bi–Sn cu adaosuri de Sb și Ag,
- caracterizarea completă a proprietăților termice și electrice, în stare solidă și, parțial, în stare lichidă,
- măsurători directe prin metode moderne, cu accent pe analiza LFA,
- investigarea comportamentului la temperaturi înalte (peste 1000 K), neabordate anterior în literatura de specialitate.

Prin urmare, teza are un caracter profund original și aplicativ, propunând materiale noi și metode de caracterizare avansate, relevante atât din punct de vedere științific, cât și tehnologic.

1.2 NECESITATEA DEZVOLTĂRII DE ALIAJE FĂRĂ PLUMB

Tranziția către materiale de lipit fără plumb nu mai este doar o opțiune tehnologică, ci a devenit o necesitate impusă atât de reglementările legale, cât și de cerințele sustenabilității și siguranței pe termen lung.

În acest context, aliajele fără plumb pe bază de Bi–Sn, dopate cu elemente minoritare precum Sb sau Ag, au devenit alternative promițătoare datorită punctelor de topire reduse, bunei umeziri, stabilității termice și caracteristicilor de conductivitate favorabile.

1.2.1 Presiunea reglementărilor internaționale

Pe lângă Directiva RoHS adoptată în Uniunea Europeană, alte țări și regiuni au introdus legislații similare sau chiar mai stricte:

- WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive) – încurajează colectarea și reciclarea corectă a deșeurilor electronice, penalizând utilizarea materialelor toxice.
- Reglementări din SUA, Japonia, China și Coreea de Sud, care impun restricții similare privind plumbul în echipamentele electronice.
- Cerințele marilor producători globali (ex: Apple, Samsung, Intel) care impun lanțurilor de aprovizionare materiale „verzi" și conforme cu RoHS.

1.2.2 Necesitatea protecției mediului și sănătății publice

Pe durata ciclului de viață al produselor electronice de la fabricație la eliminare aliajele cu plumb contribuie la:

- Contaminarea solului și a apelor subterane din cauza depozitării inadecvate a echipamentelor uzate.
- Expunerea lucrătorilor în fabrici la vapori și pulberi toxice în timpul procesului de lipire.
- Risc major în reciclare: incinerarea sau fragmentarea echipamentelor vechi eliberează plumb în aer și praf, afectând comunitățile din jur.

1.2.3 Cerințele tehnologice actuale

Evoluțiile rapide din microelectronică impun cerințe tehnice tot mai stricte pentru materialele de lipit:

- Miniaturizare extremă → îmbinări mai mici, mai sensibile la defecte;
- Temperaturi mai scăzute de procesare → esențial pentru componente fragile;
- Rezistență la cicluri termice repetate și vibrații;
- Compatibilitate cu materiale noi (substraturi, paste, fluxuri).

1.2.4 Direcții actuale de cercetare

O direcție importantă a cercetării este explorarea sistemelor multicomponente, cum ar fi Sn-Bi, Sn-Ag, Sn-Sb sau Bi-Sn-Ag. Aceste sisteme au potențialul de a genera compoziții cu comportament eutectic sau semieutectic, ceea ce înseamnă o tranziție clară de la solid la lichid într-un interval de temperatură restrâns, favorabil proceselor de asamblare automată. În același timp, ele permit ajustarea fină a caracteristicilor fizico-chimice, cum ar fi conductivitatea termică, coeficientul de dilatare sau rezistența la fluaj.

1.3. PROPRIETĂȚILE ALIAJELOR DE LIPIT

Proprietățile distinctive ale diferitelor tipuri de aliaje neferoase sunt esențiale pentru a satisface cerințele complexe ale tehnologiei moderne. Aceste aliaje au rămas indispensabile, fiind dificil de înlocuit, ceea ce subliniază importanța continuă a dezvoltării lor. Un aliaj reprezintă un

amestec omogen care conține cel puțin două elemente chimice, fie feroase, fie neferoase, dintre care unul predomină în cantitate. Proprietățile fizice și chimice ale aliajelor sunt de obicei diferite de cele ale componentelor lor individuale, uneori în mod semnificativ.

1.3.1 Elaborarea aliajelor pentru lipit compozitia principalelor aliaje folosite in tehnologie

În funcție de cerințele aplicației (temperatură de lucru, rezistență mecanică, compatibilitate ecologică), sunt utilizate diferite tipuri de aliaje de lipit, fiecare cu o compoziție specifică.

1.4. ELABORAREA ȘI TURNAREA ALIAJELOR PE BAZĂ DE STANIU

Aliajul ternar Sn–Pb–Cd dezvoltă un eutectic cu compoziția de 32% Pb, 50% Sn și 18% Cd la o temperatură scăzută de 145°C. Acest tip de aliaj, în compoziția sa chimică specificată, prezintă proprietăți superioare de lipire și comportament mecanic în comparație cu aliajele binare .[104]

1.4.1 Proprietăţi fizice ale metalelor neferoase folosite

Staniul este un element chimic cu simbolul Sn și numărul atomic 50. Acesta face parte din grupa metalelor din blocul p din sistemul periodic al elementelor. Este un metal moale, argintiu-albăstrui, cu o structură cristalină cubică cu fețe centrate. Staniul este unul dintre cele mai vechi metale cunoscute de oameni, fiind folosit încă din antichitate pentru diverse aplicații.

1.5. CERINȚE ESENȚIALE ÎN CARACTERIZAREA ALIAJELOR DE LIPIT ECOLOGICE

În dezvoltarea și selecția aliajelor de lipit fără plumb, există o serie de teme tehnice fundamentale care determină performanța funcțională a acestor materiale în aplicații electronice. Printre cele mai importante se numără eutecticitatea, temperatura de topire, umectabilitatea, rezistența mecanică și fiabilitatea în timp. Acestea constituie criterii critice de evaluare în procesul de optimizare a compozițiilor aliatice pentru aplicații comerciale și industriale.

1.5.1 Proprietăți termice și structurale

Compozițiile din sistemul Bi-Sn-Sb au, în general, temperaturi de topire situate între 135°C și 160°C, în funcție de proporțiile elementelor. Adăugarea de antimoniu are un efect ușor de creștere a punctului de topire, dar aduce beneficii notabile în privința microstructurii. Studiile au arătat că prezența Sb conduce la formarea unor faze intermetalice dispersate fin, care împiedică propagarea fisurilor și stabilizează structura în timpul ciclurilor termice. Diagrama de fază ternară Bi-Sn-Sb indică existența unor regiuni cu comportament eutectic sau semieutectic, favorabile procesării industriale. Solidificarea omogenă și tranzițiile termice clare facilitează utilizarea acestor aliaje în procesele automate de lipire.

1.5.2 Conductivitatea termică și electrică a materialelor

Conductivitatea termică și conductivitatea electrică sunt proprietăți fizice esențiale ale materialelor, care descriu capacitatea acestora de a transmite căldură, respectiv curent electric. Materialele bune conducătoare, precum metalele (de exemplu cuprul și argintul), prezintă de obicei valori ridicate pentru ambele tipuri de conductivitate, datorită prezenței electronilor liberi care facilitează atât transferul de energie termică, cât și de sarcină electrică.

1.6. TERMODINAMICA TOPITURILOR METALICE

Procesele metalurgice presupun desfășurarea unor reacții fizico-chimice complexe, care pot avea loc atât în medii omogene (precum baia metalică, săruri topite sau zgură), cât și în sisteme eterogene (de exemplu, la interfața dintre baia metalică și zgură sau între săruri topite și metal).

Eficiența acestor procese este condiționată de capacitatea de a controla direcția și sensul reacțiilor implicate, în funcție de condițiile termodinamice ale sistemului.

1.6.1 Funcţii termodinamice parţial molare şi de amestec

Prin definiţie, derivata mărimilor extensive funcţie de numărul de moli se numeşte mărime parţial molară. Derivata potenţialelor termodinamice cu numărul de moli se numeşte potenţial chimic (μ), (potenţialul chimic corespunzător stării de referinţă se notează cu μ_i^0).

1.6.2. Dependenţa de temperatură a funcţiilor termodinamice de amestec

$$G = H - TS \tag{1.1}$$

1.6.3. Funcii termodinamice de exces

Scatchard a definit mărimea parţial-molară de exces $\Delta\overline{Y}_i^E$ corespunzătoare componentului ,i' ca fiind abaterea mărimii parţial-molare de amestec $\Delta\overline{Y}_i$ de la valoarea corespunzătoare soluţiei ideale. $\Delta\overline{Y}_i^{id}$.

1.6.4. Metode de determinare a activității componentelor din topituri

În funcție de natura sistemului și de condițiile experimentale, pot fi utilizate diverse metode pentru determinarea activității componentelor din topituri. Aceste metode se împart, în general, în două categorii principale: metode experimentale și metode empirice.

1.6.4.1 Determinarea activităţii pe baza măsurării tensiunii electromotoare

Metoda se bazează pe măsurarea tensiunii electromotoare într-o celulă de concentrație reversibilă, care utilizează un electrolit lichid sau solid. Prin definiție, sistemele electrochimice în care electrozii diferă doar prin activitatea (sau concentrația) unei componente se numesc celule de concentrație. În aceste celule, sursa de energie electrică este dată de transferul de materie de la componenta cu activitate mai mare către cea cu activitate mai mică.

1.6.5 Determinarea dependenței proprietăților termodinamice de parametrii de stare ciu ajutorul metodelor empirice

Determinarea exactă a dependenței proprietăților termodinamice de parametrii de stare este dificil de realizat prin metode pur teoretice, din cauza complexității sistemelor reale. Din acest motiv, se apelează frecvent la modele empirice, care descriu aceste proprietăți pe baza unor relații obținute din observații și date experimentale. Acest tip de abordare s-a dovedit extrem de util în aplicații practice, precum elaborarea aliajelor sau rafinarea termică a metalelor, unde interesul principal îl reprezintă acuratețea predicțiilor modelului în raport cu datele experimentale, mai degrabă decât o corespondență strictă cu interacțiunile fundamentale dintre particule la nivel microscopic.

1.6.5.1 Modelul Guggenheim (Redlich-Kister)

In modelul Guggenheim (Redlich-Kister), corelaţia dintre coeficienţi este mai mică decât în modelul .

Capitolul II
2. ELABORAREA ALIAJULUI Bi-Sn
2.1 METODICA DE LUCRU

La elaborarea aliajului Sn-Bi s-a utilizat Bi de puritate 99,96%, şi Sn puritate 99,98%. S-au obţinut trei seturi de probe variindu-se compozitia staniului si bismutului. Prima probă de aliaj realizată a avut compzitie 60%Bi si. 40%Sn Proba a doua a fost realizata din 30%Bi si 70%Sn iar proba a treia a fost realizata din 70%Bi si 30%Sn

2.2 CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ ȘI STRUCTURALĂ A ALIAJULUI

Probele din aliajele binare Bi-Sn, turnate, au fost analizate prin microscopie optică cu ajutorul microscopului optic Optika model B383 MET, echipat cu o cameră digitală și software pentru prelucrarea imaginilor. Înainte de a fi examinate la microscop, probele au fost pregătite metalografic pentru a evidenția structura materialului obținut. Imaginile prezentate mai jos ilustrează microstructurile aliajelor turnate. Din cauza răcirii lente a probelor, s-au format micro-fisuri, iar dimensiunea grăunților este relativ mare. Pentru a îmbunătăți acest aspect, se poate recurge la răcirea rapidă sau forțată a probelor, rezultând o structură mai fină.

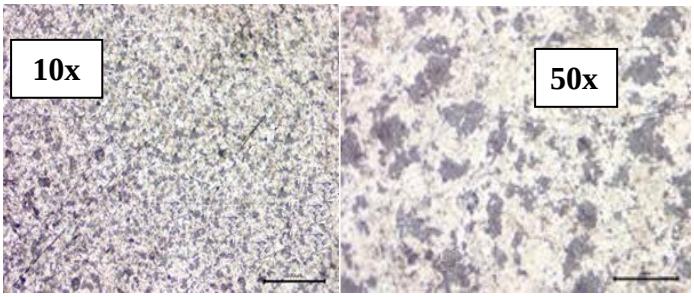


Figura 2.1 Imagine microstructuri probă Sn70Bi30

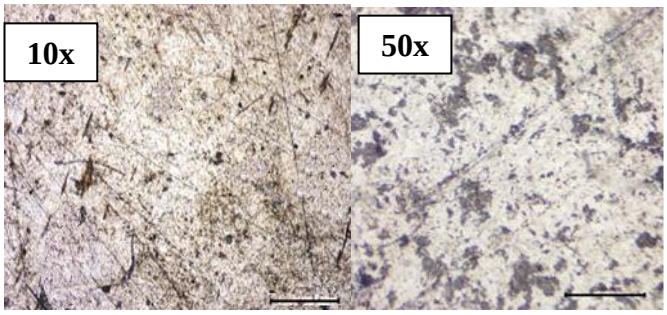


Figura 2.2 Imagini microstructuri probă Bi60 Sn40

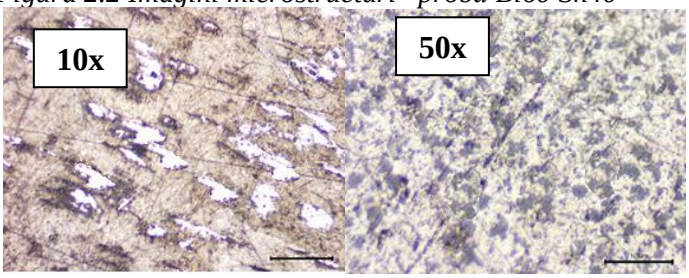


Figura 2.3 Imagini microstructuri probă Bi70Sn30

2.3 ANALIZA STRUCTURALĂ UTILIZÂND XRD-ED (P)-XRFS

Cea mai eficientă metodă de caracterizare elementală și structurală a aliajelor Bi-Sn se realizează prin utilizarea spectrometriei de fluorescență cu radiații X (XRFS - X-ray

Fluorescence Spectrometry) și difractometriei cu radiații X (XRD - X-ray Diffractometry). Aceste tehnici instrumentale necesită o pregătire minimă a probelor și oferă o gamă largă de informații privind compozițiile elementale și fazice ale probelor investigate.

2.4 REZULTATE EXPERIMENTALE

Au fost analizate trei probe reprezentative ale aliajelor Bi-Sn, cu compozițiile Sn70Bi30, Bi60Sn40 și Bi70Sn30. Pentru a extrage informații precise despre concentrațiile elementale, toate cele trei spectre au fost prelucrate cu ajutorul programului analitic TurboQuant-Alloys, asociat spectrometrului XEPOS produs de SPECTRO Analytical GmbH.

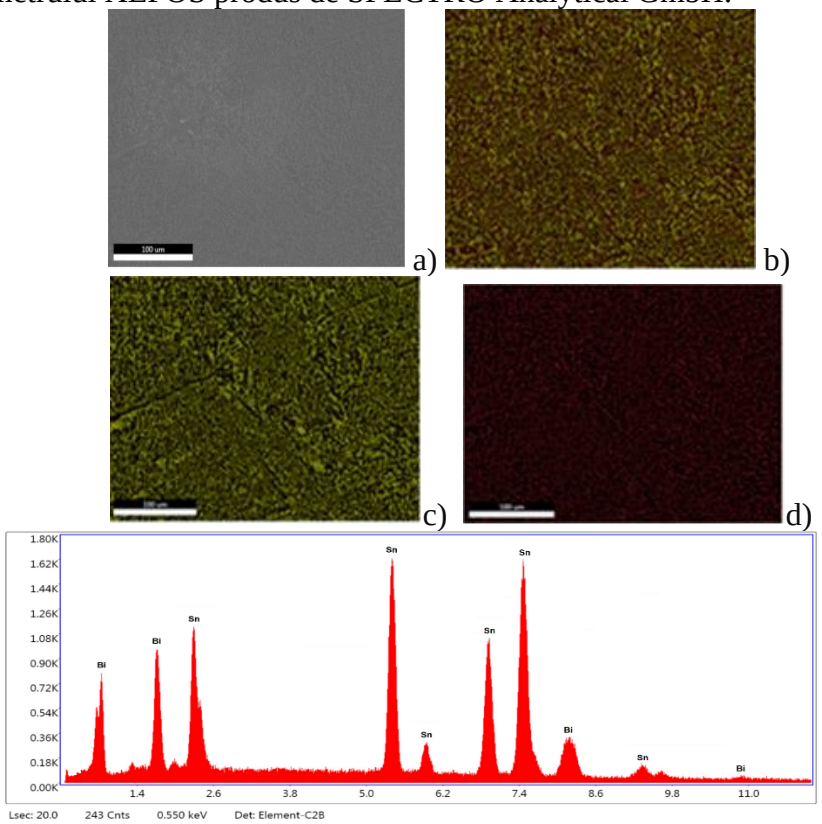
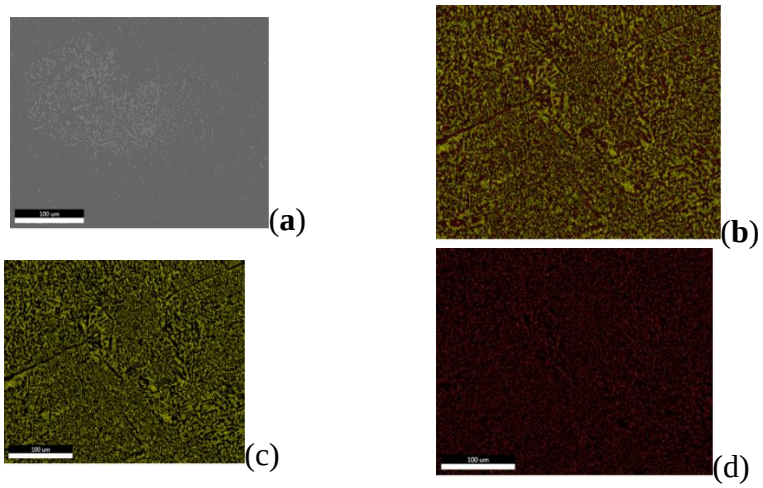


Figura. 2.4. Imagini BSED (mapping) (a) micrografie de electroni retro împrăștiați (b), hartă elementară combinată (Sn galben, Bi – roșu), (c) distribuția Sn, (d) distribuția Bi si spectrul EDS pentru proba cod 1 - Sn70Bi30



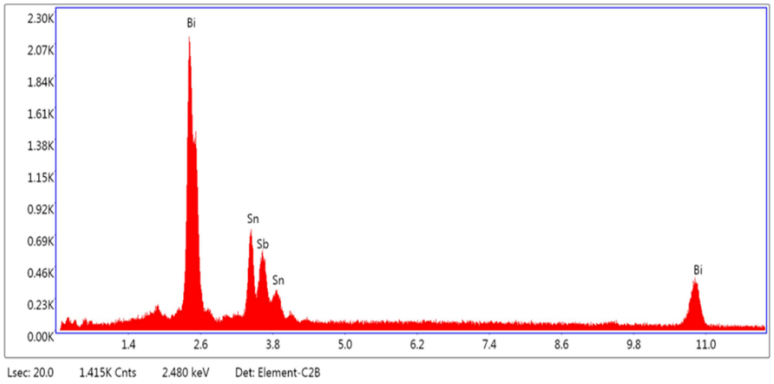
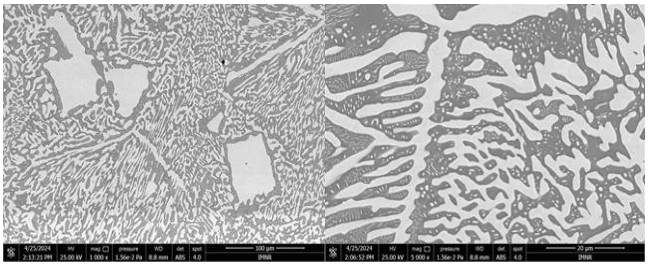


Figura 2.5. Imagini BSED:(a) micrografie de electroni retro împrăștiați (b), hartă elementară combinată (Sn galben, Bi – roșu), (c) distribuția Sn, (d) distribuția Bi si spectrul EDS pentru proba cod 2 - Bi60Sn40



(a) **(b)**

Figura 2.6 Micrografii SEM ale aliajului Bi60Sn40 la diferite măriri: (a) Structură lamelară eutectoidă fină, formată din faze alternante bogate în Bi (strălucitoare) și bogate în Sn (întunecate), cu particule primare de Bi vizibile ocazional sub forma unor regiuni poligonale mai mari (mărire: 1000x); (b) Morfologie eutectoidă mai grosieră, prezentând creștere direcțională și structuri dendritice parțiale, indicând variații locale ale ratei de solidificare (mărire: 5000x)

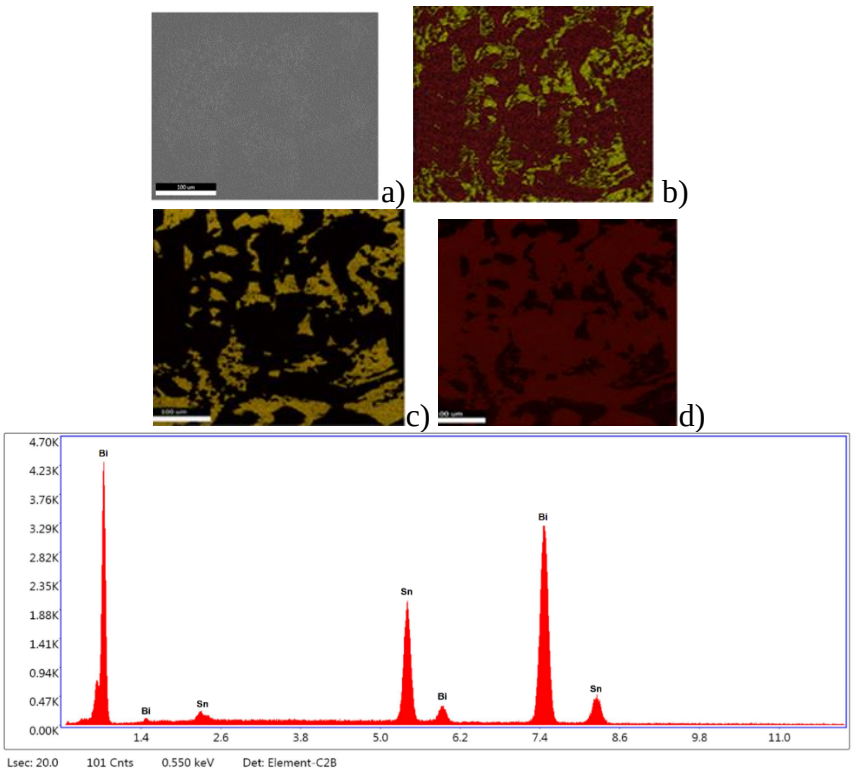


Figura 2.7 Imagini BSED (mapping) (a) micrografie de electroni retro împrăștiați (b), hartă elementară combinată (Sn galben, Bi – roșu), (c) distribuția Sn, (d) distribuția Bi si spectrul EDS pentru proba cod 3 - Bi70Sn30

CAPITOLUl III
3. ELABORAREA ALIAJELOR Bi60Sn35Sb5 și Bi60Sn35Ag5
3.1 METODICA DE LUCRU

Cercetările experimentale realizate în cadrul Laboratorului de Procese si operații hidro-electro-metalurgice al Departamentului de Inginerie și Management al Obținerii Materialelor Metalice din cadrul Facultății de Stiința și Ingineria Materialelor s-au concentrat pe dezvoltarea unor aliaje metalice ușor fuzibile, în mod special pe sistemele de aliaje Bi60Sn35Sb5 și Bi60Sn35Ag5. Aceste aliaje au fost concepute cu noi compoziții chimice, având scopul de a explora proprietăți îmbunătățite care să răspundă cerințelor aplicațiilor industriale moderne.

3.2. METODE ANALITICE DE CARACTERIZARE

În cadrul acestei lucrări, au fost utilizate diverse tehnici analitice pentru caracterizarea probelor obținute prin elaborarea aliajelor în cuptor electric cu inducție și turnare gravitațională. Printre aceste metode se numără microscopie optică și analize chimice prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă (DCP), Spectraspan V-Beckman, spectrometrie cu raze X (Niton XL2 Gold), spectrometrie cu laser (Sci Apos Z-200 Argon). De asemenea, au fost efectuate teste pentru determinarea durității prin aplicarea metodei Leeb.

3.2.1. Caracterizarea chimică

SpectraSpan System V funcționează pe baza emisiei atomice într-un arc de plasmă generat prin descărcare electrică, desfășurată într-o atmosferă controlată de argon, gaz inert. În cadrul acestui proces, atomii din proba metalică sunt excitați energetic în interiorul arcului de plasmă și emit radiații electromagnetice caracteristice.

3.2.2. Caracterizarea optică

Pentru analiza morfologică și caracterizarea microstructurală preliminară a aliajelor $Bi_{60}Sn_{35}Sb_5$ și $Bi_{60}Sn_{35}Ag_5$, a fost utilizat microscopul optic metalografic inversat Optika B-383 MET, un instrument de înaltă precizie, conceput special pentru observații pe suprafețe metalice opace, pregătite prin șlefuire mecanică și atac chimic.

3.2.3. Determinarea durităţii

Pentru evaluarea proprietăților mecanice ale aliajelor obținute în cadrul acestei cercetări, s-a recurs la măsurarea durității folosind un durimetru digital portabil SAUTER HMM, fabricat în Germania.

3.3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII PRIVIND OBȚINEREA ALIAJELOR Bi60Sn35Sb5 şi Bi60Sn35Ag5

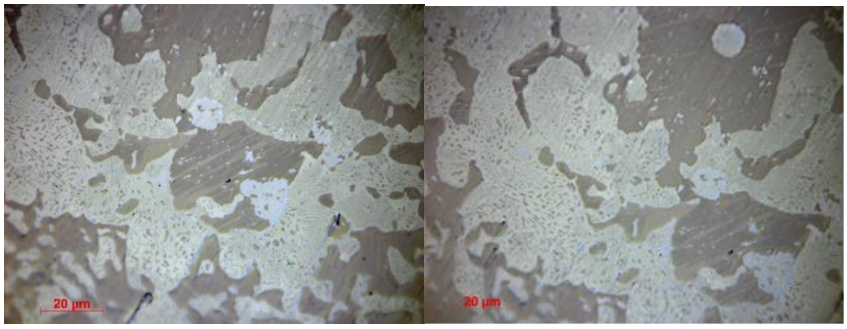
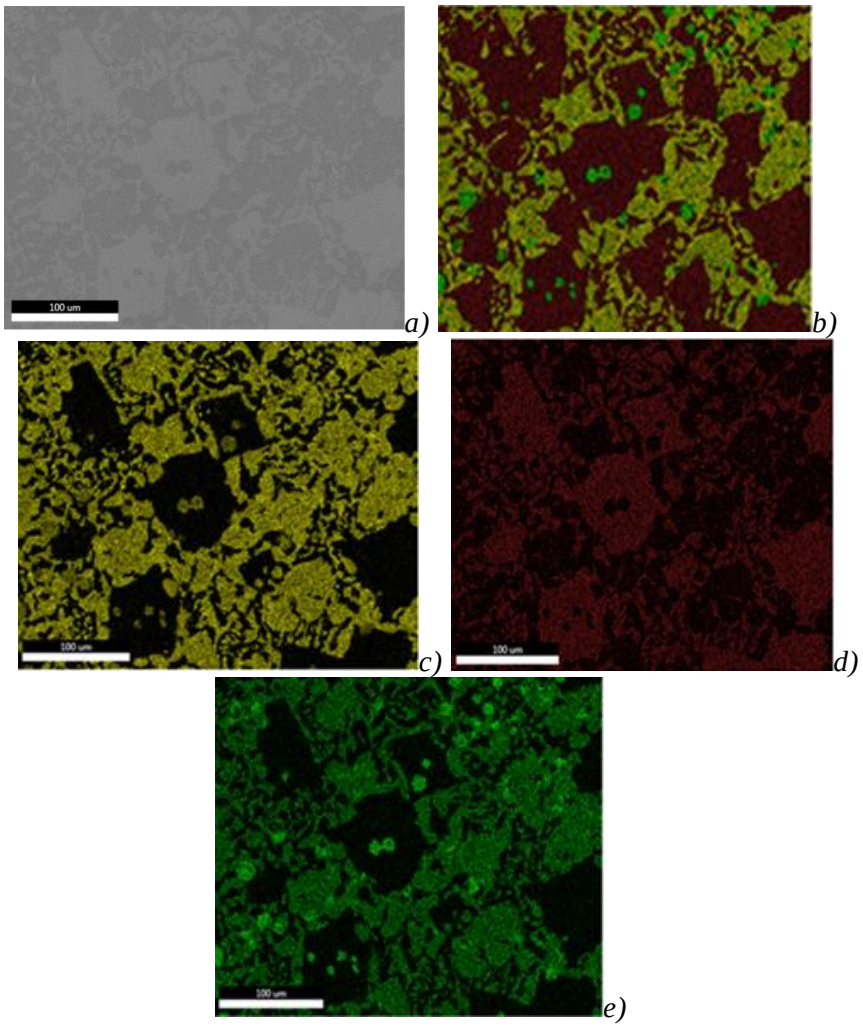


Figura 3.1 Microstructuri optice preluate din diverse zone ale probei de aliaj Bi60Sn35Sb5



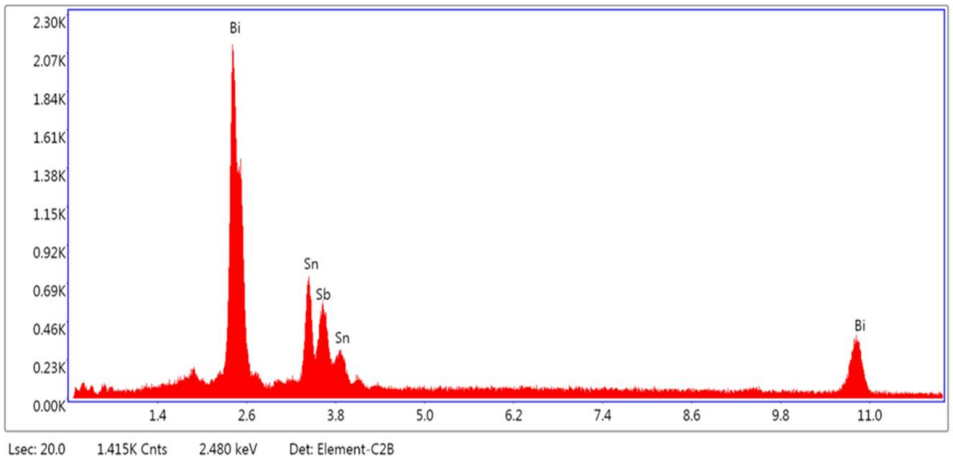


Figura 3.2 Imagini BSE și de mapare elementară ale aliajului de lipire Bi60Sn35Sb5:[(a)micrografie BSE; (b) hartă elementară combinată (Sn – galben, Bi roșu,Sb – verde);(c) distribuția Sn (41%);(d) distribuția Bi (34%); (e) distribuția Sb (22%)] si spectrul EDS

.

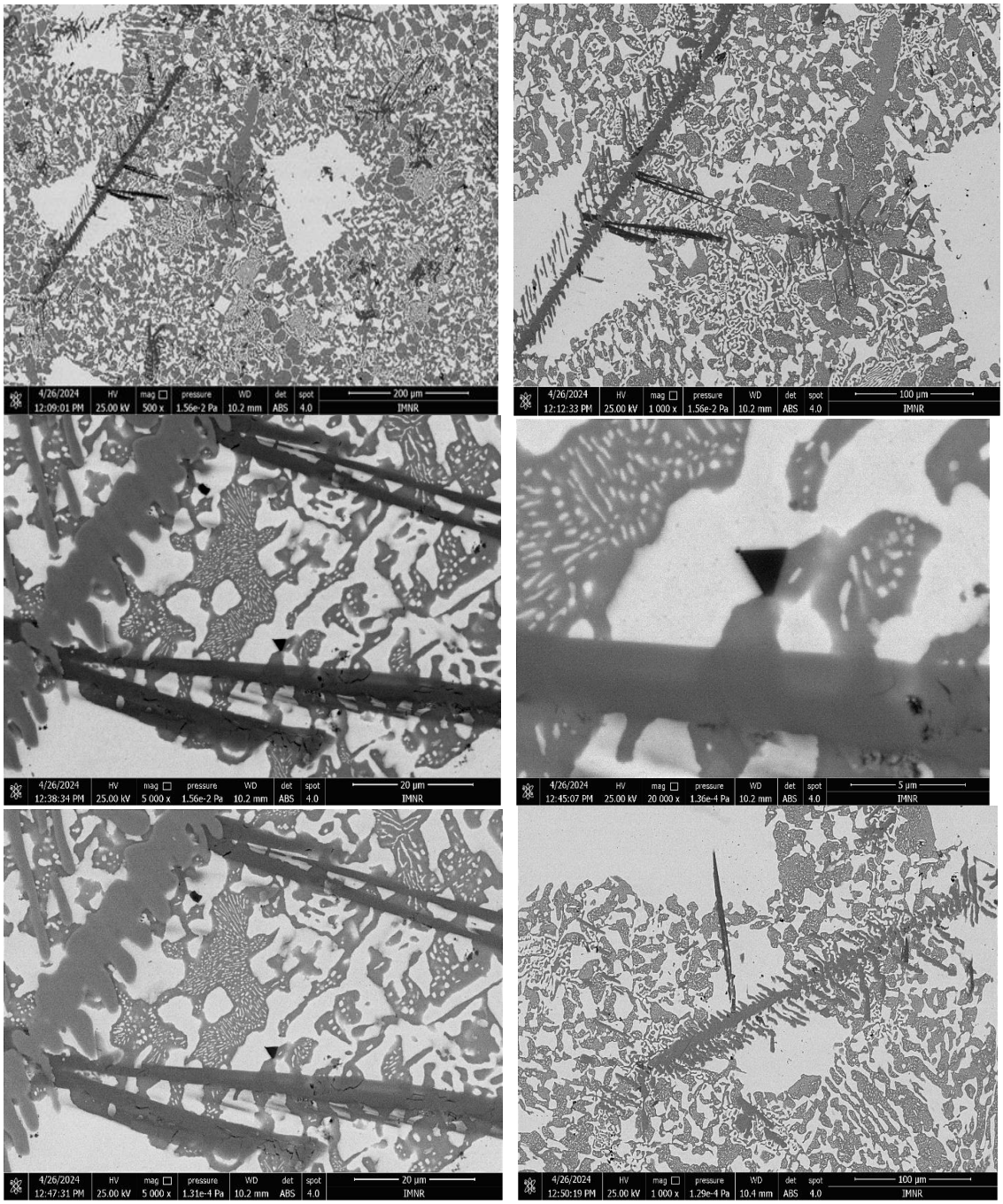
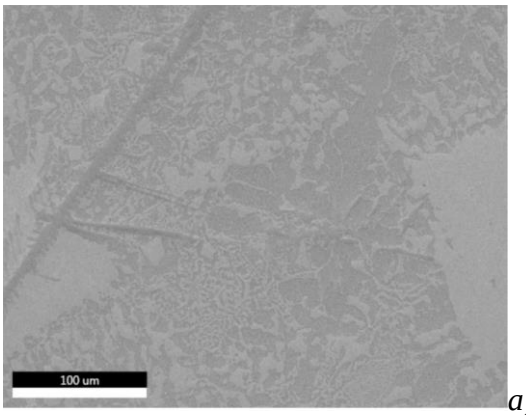
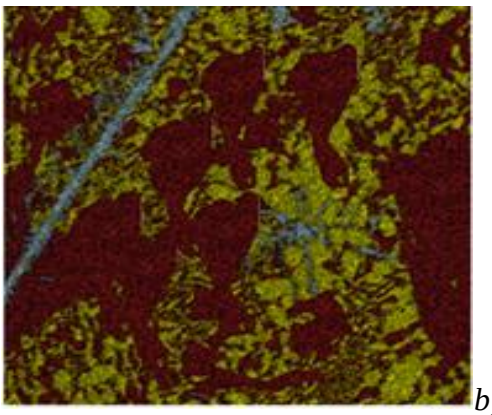


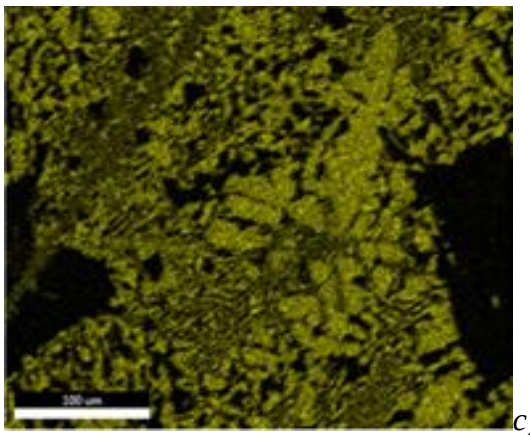
Figura 3.3. Microstructuri optice preluate din diverse zone ale probei de aliaj Bi60Sn35Ag5

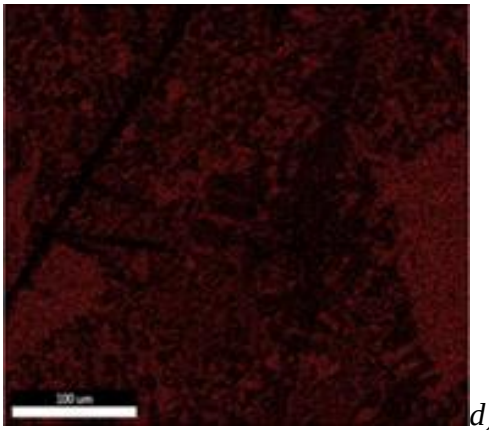


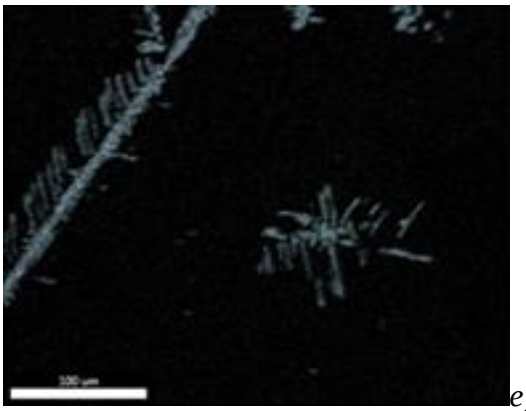
a)



b)


c)


d)


e)

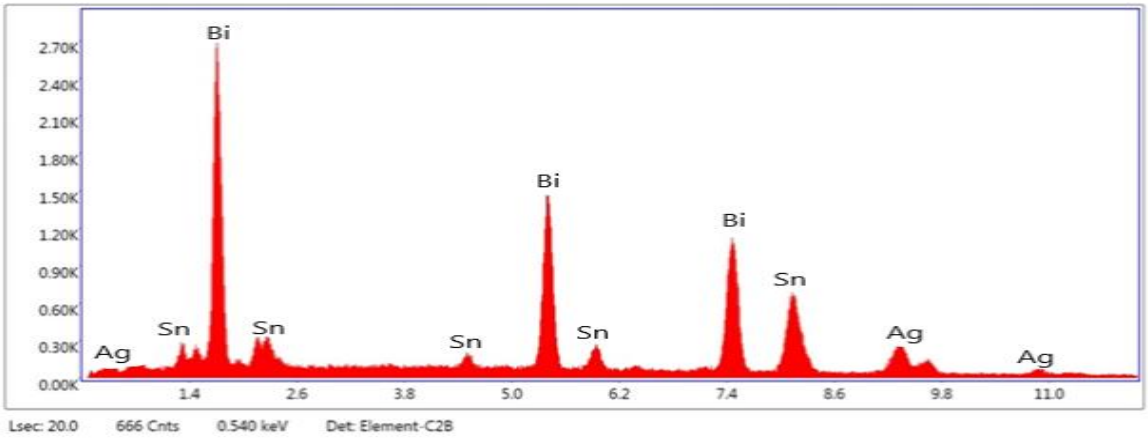
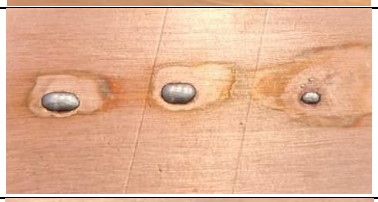
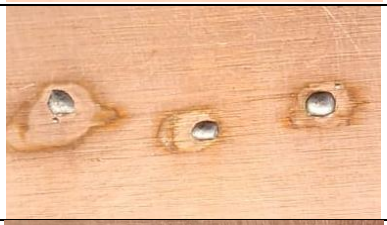
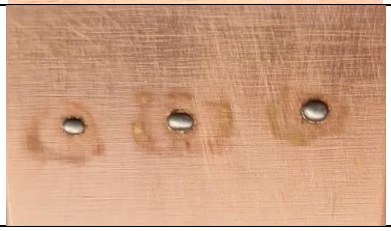


Figura 3.4 Imagini BSE și de mapare elementară ale aliajului de lipire Bi60Sn35Ag5 :[(a)micrografie BSE; (b) hartă elementară combinată (Sn – galben, Bi roșu, Ag – albastru);(c) distribuția Sn (65%);(d) distribuția Bi (35%); (e) distribuția Ag(22%)] si spectrul EDS

CAPITOLUL IV
4. CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI GEOMETRICĂ A PICĂTURILOR DE ALIAJ LIPITE PE SUBSTRAT DE CUPRU

Tabel 4.1 Aliaj pe lipit pe substratul de Cu

Nr	*Compozitie*	*Aliaj pe lipit pe substratul de Cu*	*Aliaj pe lipit in sectiune pe substratul de Cu*
1	*Bi60Sn35Sb5*		
2	*Bi60Sn35Ag5*		
3	*Sn50Bi45Sb5*		
4	*Sn75Sb5Bi20*		
5	*Bi70Sn30*		
6	*Bi60Sn40*		
7	*Sn70Bi30*		
8	*Sn45Sb10Bi45*		

CAPITOLUL 5
5. DETERMINAREA CONDUCTIVITĂȚII TERMICE ȘI ELECTRICE
5.1 DETERMINAREA CONDUCTIVITĂȚII TERMICE ȘI ELECTRICE A ALIAJULUI Bi70Sn30

Pentru determinarea difuzivității termice (α) a aliajelor, s-a utilizat aparatul Netzsch LFA 457 MicroFlash, un analizor termic de înaltă precizie, recunoscut pentru aplicabilitatea sa în caracterizarea materialelor solide. Acest echipament funcționează pe principiul metodei Laser Flash, în care un impuls scurt de energie este aplicat pe o față a probei, iar variația temperaturii pe fața opusă este înregistrată în timp real cu ajutorul unui detector infraroșu.

5.2 DETERMINAREA CONDUCTIVITĂȚII TERMICE ȘI ELECTRICE A ALIAJULUI Bi60Sn40

În tabelul 5.1 sunt redate valorile conductivității termice calculate ale aliajului Bi60Sn40.

Tabel 5.1

Conductivitatea termică calculată Bi60Sn40

Temperatura (°C)	α (m²/s)	Cp (J/kg·K)	ρ (kg/m³)	ConductivitateA termică λ (W/m·K)
25	$10.75x10^{-6}$	184	8560	16.9316
50	$11.85\ x10^{-6}$	188	8500	18.9363
75	$12.90\ x10^{-6}$	192	8450	20.9289
100	$13.93\ x10^{-6}$	196	8400	22.9343
125	$14.93\ x10^{-6}$	200	8350	24.9331
140	$16.06\ x10^{-6}$	202	8300	26.9261

5.3 DETERMINAREA CONDUCTIVITĂȚII TERMICE ȘI ELECTRICE A ALIAJULUI Sn70Bi30

În tabelul 5.2 sunt redate valorile conductivității termice calculate ale aliajului Sn70Bi30

Tabel 5.2 Valorile conductivității termice estimate Sn70Bi30

Temperatura (°C)	α (m²/s) Calphad	Cp (J/kg·K) Calphad	ρ (kg/m³) Calphad	λ (W/m·K) Calphad
25	$36.19x10^{-3}$	0.145	8050	42.243
50	$35.76x10^{-3}$	0.145	8050	41.741
75	$34.30x10^{-3}$	0.150	8050	41.417
100	$33.09x10^{-3}$	0.155	8050	41.288
125	$31.90x10^{-3}$	0.16	8050	41.087
140	$28.26x10^{-3}$	0.18	8050	40.094

5.4 DETERMINAREA CONDUCTIVITĂȚII TERMICE ȘI ELECTRICE A ALIAJULUI Bi60Sn35Ag5

În tabelul 5.3 sunt redate valorile conductivității termice calculate ale aliajului Bi60Sn35Ag5.

Tabel 5.3 Valorile conductivității termice calculate pentru aliajul Bi60Sn35Ag5

Temperatura (°C)	α (m²/s)	Cp (J/kg·K)	ρ (kg/m³)	Conductivitatea termică λ (W/m·K)

25	$11.91x10^{-6}$	175	8770	18.278872
50	$11.56x10^{-6}$	180	8770	18.248616
75	$10.80x10^{-6}$	185	8770	17.522460
100	$10.46x10^{-6}$	190	8770	17.429498
125	$9.89x10^{-6}$	195	8770	16.913383
140	$9.56x10^{-6}$	200	8770	16.768240

5.5 DETERMINAREA CONDUCTIVITĂȚII TERMICE ȘI ELECTRICE A ALIAJULUI Bi60Sn35Sb5

În tabelul 5.4 sunt redate valorile conductivității termice calculate ale aliajului Bi60Sn35Sb5.

Tabel 5.4 Valorile conductivității termice calculate pentru aliajul Bi60Sn35Ag5

Temperatura (°C)	**α (m²/s)**	**Cp (J/kg·K)**	**ρ (kg/m³)**	**Conductivitatea termică λ (W/m·K)**
25	9.71e-06	167	8570	13.896855
50	9.11e-06	174	8570	13.584650
75	8.66e-06	181	8570	13.433132
100	7.23e-06	188	8570	11.648687
125	6.81e-06	195	8570	11.380532
140	6.22e-06	200	8570	10.661080

CAPITOLUL VI
6.METODE ȘI TEHNICI UTILIZATE ÎN CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A TERMODINAMICII ALIAJULUI
6.1 TERMODINAMICA ALIAJULUI Bi70Sn30

Majoritatea amestecurilor reale prezintă abateri semnificative de la comportamentul ideal. Deoarece multe dintre mărimile termodinamice sunt relative, acestea se definesc în raport cu o stare de referință. Cele mai utilizate stări standard au la bază legea lui Raoult, conform căreia fugacitatea – și implicit activitatea – este proporțională cu fracția molară x_i a componentului în sistem. În această lucrare, dedicată studiului termodinamic al aliajului binar Bi–Sn, au fost calculate și reprezentate grafic mai multe mărimi caracteristice: activitățile termodinamice, coeficienții de activitate și energiile libere parțial molare de exces. Aceste mărimi exprimă diferențele dintre comportamentul soluțiilor reale și cel al soluțiilor ideale, oferind o imagine clară asupra gradului de abatere față de amestecul ideal.

În cadrul experimentului s-au utilizat metale de puritate ridicată, achiziționate de la furnizori specializați, pentru a asigura acuratețea și reproductibilitatea rezultatelor electrochimice obținute. Astfel, au fost folosite în stare pură bismutul (Bi), staniul (Sn), stibiul (Sb) și argintul (Ag), toate cu o puritate de cel puțin 99,9%. Aceste metale au fost manipulate și păstrate în condiții controlate, în recipiente etanșe, pentru a evita contaminarea sau oxidarea lor înainte de utilizare. În special argintul, cunoscut pentru reactivitatea sa redusă și stabilitatea electrochimică, a fost utilizat în anumite etape ca material de contact sau component de referință, datorită comportamentului său previzibil în sistemele redox. Utilizarea acestor metale pure a fost esențială pentru asigurarea corectitudinii datelor privind activitățile și coeficienții de activitate determinați prin metoda EMF.

Pentru investigarea comportamentului termodinamic al sistemului binar Bi-Sn, a fost utilizată metoda măsurării tensiunii electromotoare într-o celulă galvanică de concentrație reversibilă, echipată cu electrolit solid. Această metodă este considerată una sigură, reproductibilă și de înaltă precizie pentru analiza sistemelor metalice în stare lichidă.

6.1.1 Rezultate experimentale

Măsurătorile au fost efectuate în domeniul de compoziție $x_{Bi} \in (0,1)$ utilizând un pas de 0,1 al fracției atomice. Pentru fiecare compoziție de aliaj au fost realizate câte cinci determinări experimentale la temperatura de 1023 K. Pe baza valorilor medii ale tensiunii electromotoare înregistrate, a fost calculată activitatea termodinamică a bismutului (Bi).

6.2 TERMODINAMICA ALIAJULUI Bi60Sn35Sb5

Compoziția de test utilizată pentru determinarea activității termodinamice prin metoda EMF a fost un aliaj ternar format din bismut (Bi), staniu (Sn) și stibiu (Sb), în care fracția atomică de Bi a fost menținută constantă la 60 at.%, iar conținutul de Sb a crescut progresiv în trepte de 0.5 at.% până la 5 at.%. Pe măsură ce fracția de Sb a crescut (0.5, 1.0, 1.5, ..., 5.0 at.%), fracția de Sn a fost redusă corespunzător de la 40 at.% la 35 at.% pentru a menține suma fracțiilor atomice la 100%. Astfel, compozițiile rezultate au variat de la $Bi_{60}Sn_{40}$ (fără Sb) până la $Bi_{60}Sn_{35}Sb_5$, păstrând Bi ca element de referință și modificând ușor echilibrul termodinamic prin adaos controlat de Sb. Aceste variații au permis studierea influenței concentrației scăzute de Sb asupra activității Sn sau Bi în aliaj, oferind posibilitatea analizei comportamentului deviant de la idealitate în faza lichidă a sistemului Bi–Sn–Sb.

CAPITOLUL VII
7.CONCLUZII

Analiza experimentală realizată pentru sistemul binar Bi–Sn a condus la obținerea unor date esențiale privind comportamentul său termodinamic, prin evaluarea activităților, coeficienților de activitate și energiilor libere Gibbs de amestec la temperatura de 1023 K. Măsurătorile electromotoare efectuate pe un set reprezentativ de compoziții, în trepte de 0,1 ale fracției atomice de bismut, au permis identificarea unor deviații semnificative față de comportamentul ideal, confirmând caracterul neideal al acestui sistem binar.

Datele experimentale obținute prin metoda EMF la 1023 K confirmă că aliajul Bi–Sn se comportă ca un sistem binar cu neidealitate moderată, caracterizat prin interacțiuni entropice și entalpice între componente, reflectate în abateri clare ale activităților și coeficienților de activitate față de valorile ideale. Aceste rezultate sunt esențiale pentru:

- fundamentarea modelelor CALPHAD utilizate în simulările termodinamice;
- înțelegerea proceselor de solidificare și segregare în aliajele Bi–Sn;
- proiectarea optimizată a aliajelor pentru aplicații precum lipirea electronică, sisteme de răcire sau interfețe funcționale.

Prin integrarea datelor experimentale cu modelarea teoretică, cercetarea oferă un cadru solid pentru caracterizarea termodinamică avansată a sistemelor metalice binare.

Experimentului privind sistemul ternar Bi–Sn–Sb, la temperatura de 1073 K, evidențiază un comportament termodinamic general aproape ideal, cu deviații semnificative doar în regim de diluție pentru componenta minoritară, Sb. Activitățile termodinamice ale Sn și Bi rămân aproape constante sau variază ușor în raport cu conținutul de Sb, sugerând interacțiuni slabe între componentele majore și o bună omogenizare la nivel atomic. În schimb, activitatea și coeficientul de activitate al Sb prezintă o deviație pozitivă puternică de la idealitate la concentrații foarte mici, reflectând o instabilitate termodinamică inițială cauzată de introducerea unei specii chimice slab compatibile în rețea. Valoarea extrapolată a coeficientului γ_Sb la diluție infinită ($\approx 88{,}21$) subliniază acest caracter de component minoritar neideal, dar cu tendință de integrare treptată pe măsură ce fracția sa crește. Astfel, experimentul demonstrează că, în sistemele ternare metalice la temperaturi ridicate, componentele principale pot menține un comportament aproape ideal, în timp ce componentele diluate joacă un rol esențial în modificarea proprietăților termodinamice prin interacțiuni selective și localizate. Aceste observații sunt esențiale pentru optimizarea compoziției aliajului în aplicații unde stabilitatea termodinamică, omogenitatea și controlul fazelor sunt critice.

Studiul termodinamic al sistemului ternar Bi–Sn–Ag la 1033 K evidențiază o comportare clar neideală, determinată în special de introducerea progresivă a argintului (Ag) în compoziție. Analiza activităților și coeficienților de activitate arată că Sn și Bi suferă o creștere a energiei libere de amestec și a instabilității odată cu diluția, însă cea mai accentuată deviere este observată pentru Ag, care, în regim de diluție, manifestă valori extrem de ridicate ale coeficientului de activitate ($\gamma Ag > 130$), indicând o integrare termodinamic nefavorabilă în soluție. Energia liberă Gibbs totală ($\Delta Gmix$) devine mai puțin negativă pe măsură ce crește fracția de Ag, în timp ce entalpia de amestec ($\Delta Hmix$) crește rapid, depășind contribuția entropică, ceea ce confirmă faptul că instabilitatea sistemului este de natură predominant entalpică. Evoluția energiei de exces și a energiilor libere parțiale molare subliniază natura energetic incompatibilă a Ag cu Bi și Sn în această matrice ternară, sugerând tendințe de segregare sau imiscibilitate parțială în regim de diluție. În ansamblu, sistemul Bi–Sn–Ag devine termodinamic tot mai instabil odată cu creșterea conținutului de Ag, comportament esențial de luat în considerare în proiectarea aliajelor funcționale cu aplicații în electronică, lipire sau materiale de contact.

CAPITOL VIII
8.CONTRIBUȚII ORIGINALE ALE CERCETĂRII

Cercetarea desfășurată în cadrul acestei teze de doctorat aduce o serie de contribuții originale în domeniul științei și ingineriei materialelor, cu aplicabilitate în tehnologiile de interconectare și dezvoltarea de aliaje fără plumb. Contribuțiile majore pot fi sintetizate după cum urmează:

1. **Elaborarea și caracterizarea unor compoziții noi pe bază de Bi–Sn modificate cu elemente de aliere (Sb, Ag):**
   - Compozițiile $Bi_{60}Sn_{35}Sb_5$ și $Bi_{60}Sn_{35}Ag_5$ au fost propuse, realizate și caracterizate experimental pentru prima dată în literatura de specialitate.
   - S-a urmărit influența adaosurilor de antimoniu și argint asupra proprietăților termice și electrice ale sistemului bismut–staniu.
2. **Determinarea experimentală directă a conductivității termice și electrice pentru aliajele studiate:**
   - Valorile obținute prin măsurători directe completează baza de date existentă, în special pentru compozițiile care nu sunt documentate în sursele științifice internaționale.
3. **Aplicarea metodei Laser Flash Analysis (LFA) pentru măsurarea difuzivității termice la compoziții metalice Bi–Sn–X:**
   - S-a utilizat metoda LFA pentru determinarea difuzivității termice, urmată de calculul conductivității termice prin corelare cu capacitatea calorică specifică (Cp) și densitatea (ρ), toate determinate experimental.
   - Aceste măsurători sunt rare în literatura de specialitate pentru aceste compoziții, în special în domeniul temperaturilor înalte.
4. **Investigarea comportamentului termodinamic la temperaturi ridicate (peste 1000 K) pentru aliaje Bi–Sn și Bi–Sn–X:**
   - A fost studiat pentru prima dată comportamentul compozițiilor $Bi_{60}Sn_{40}$ (la 1023 K), $Bi_{60}Sn_{35}Sb_5$ (la 1073 K) și $Bi_{60}Sn_{35}Ag_5$ (la 1033 K).
   - Aceste temperaturi depășesc valorile uzuale analizate în studii anterioare și oferă date relevante pentru aplicații industriale în condiții termice severe.
5. **Corelarea compoziției chimice cu proprietățile termofizice și comportamentul de fază:**
   - S-a observat și analizat influența compoziției asupra stabilității termice, conductivității termice și electrice, precum și asupra posibilului comportament de tranziție de fază la temperaturi ridicate.
   - Rezultatele oferă o bază pentru proiectarea de noi materiale cu proprietăți termice optimizate.
6. **Contribuție la înțelegerea și dezvoltarea aliajelor fără plumb cu performanțe îmbunătățite:**
   - Prin rezultatele obținute, cercetarea susține obiectivele internaționale privind înlocuirea aliajelor tradiționale pe bază de plumb cu materiale ecologice, fără a compromite performanțele funcționale.