

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Branislav R. Marković

**ISPITIVANJE FAZNIH RAVNOTEŽA  
I KARAKTERIZACIJA LEGURA  
U SISTEMU Bi-Cu-Ni**

doktorska disertacija

Bor, 2012.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Branislav R. Marković

**INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA  
AND CHARACTERIZATION OF ALLOYS  
IN THE Bi-Cu-Ni SYSTEM**

Doctoral Dissertation

Bor, 2012.

**Kandidat:**

---

**Mr Branislav Marković, dipl. ing. met.**

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

**Mentor:**

---

**Redovni profesor, Dr Dragana Živković,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru**

**Članovi komisije:**

---

**Vanredni profesor, Dr Dragan Manasijević,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru**

---

**Naučni savetnik, Dr Nadežda Talijan,  
Univerzitet u Beogradu, IHTM - Beograd**

*"Ko hoće nešto da učini, nađe način, ko neće ništa da učini, nađe opravdanje."*

*Pikaso*

*Doktorska disertacija urađena je u Centru za metalurške tehnologije Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu.*

*Priprema uzoraka i njihova instrumentalna karakterizacija urađeni su u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru, Tehnološko metalurškom fakultetu u Beogradu na katedrama za neorgansku hemijsku tehnologiju i metalurško inženjerstvo i Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Centru za materijale i metalurgiju. Poštovanim kolegama iz pomenutih institucija zahvaljujem se na stručnoj pomoći i zalaganju.*

*Temu disertacije predložila je prof. dr Dragana Živković, koja je rukovodila radom i sve vreme mi pružala svestranu pomoć, na čemu joj izražavam naročitu zahvalnost i duboko poštovanje. Zahvaljujem se i docentu dr. Draganu Manasijeviću i naučnom savetniku dr. Nadeždi Talijan za stručnu pomoć, diskusije i savete tokom izrade disertacije. Takođe se zahvaljujem saradnicima Centra za metalurške tehnologije i svim ostalim saradnicima ITNMS-a za pomoć i saradnju.*

*Posebnu zahvalnost na podršci, strpljenju i razumevanju dugujem porodici.*

# ISPITIVANJE FAZNIH RAVNOTEŽA I KARAKTERIZACIJA LEGURA U SISTEMU Bi-Cu-Ni

## IZVOD

*Fazne ravnoteže u Bi-Cu-Ni ternarnom sistemu proučavane su eksperimentalnim metodama (SEM-EDS, DTA i DSC), kao i analitički primenom CALPHAD metode.*

*Proračun ravnotežnih faznih dijagrama u Bi-Cu-Ni sistemu izveden je na osnovu optimiziranih termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme i dodatnih termodinamičkih parametara, određenih u ovom radu. Proračunati fazni dijagrami izotermalnih preseka na 300°C, 400°C i 500°C upoređeni su sa eksperimentalnim rezultatima iz literature i ustanovljeno je dobro međusobno slaganje. Definisani su ternarni termodinamički parametri za tečnu fazu, i BiNi fazu u kojima je uzeta u obzir eksperimentalno potvrđena rastvorljivost bakra u BiNi fazi. Proračunati fazni dijagrami tri vertikalna preseka upoređeni su sa DTA/DSC rezultatima iz ovog rada.*

*Određene su tvrdoća i električna provodljivost kao dopunska karakterizacija legura ispitivanog Bi-Cu-Ni ternarnog sistema.*

*Ključne reči: Bi-Cu-Ni sistem, bezolovni lemovi, fazna ravnoteža, termodinamičko modelovanje, karakterizacija*

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

UDK: 669.765'3'24.017.11(043.3)

## INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA AND CHARACTERIZATION OF ALLOYS IN THE Bi-Cu-Ni SYSTEM

### **ABSTRACT**

*Phase equilibria in the Bi-Cu-Ni ternary system have been studied experimentally using SEM-EDS, DTA and DSC methods, and analytically using CALPHAD method.*

*Calculation of equilibrium phase diagrams of Bi-Cu-Ni system was performed using optimized thermodynamic parameters of the constituent binary systems and additional thermodynamic parameters determined in this study. Calculated isothermal sections at 300°C, 400°C and 500°C were compared with experimental results from the literature and good agreement is found. Ternary thermodynamic parameters for the liquid phase were determined, as well as for the BiNi phase, in which the experimental confirmation of copper solubility in BiNi phase was taken into account. Three calculated vertical sections were compared with the DTA/DSC results from this work.*

*Hardness and electrical conductivity as an additional characterization of the investigated alloys of Bi-Cu-Ni ternary system were determined.*

*Key words: Bi-Cu-Ni system, lead-free solders, phase equilibria, thermodynamic modeling, characterization*

Scientific field: Technical and technological sciences

Specific scientific field: Metallurgical engineering

UDK: 669.765'3'24.017.11(043.3)

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA Bi-Cu-Ni TERNARNOG SISTEMA .....	3
2.1. Bi-Cu binarni sistem .....	3
2.1.1. Ispitivanja faznih ravnoteža .....	3
2.1.2. Termodinamička ispitivanja .....	4
2.1.3. Termodinamička optimizacija .....	6
2.2. Bi-Ni binarni sistem.....	7
2.2.1. Ispitivanja faznih ravnoteža .....	7
2.2.2. Termodinamička ispitivanja .....	8
2.2.3. Termodinamička optimizacija .....	8
2.3. Cu-Ni binarni sistem.....	9
2.3.1. Ispitivanja faznih ravnoteža .....	9
2.3.2. Termodinamička ispitivanja .....	11
2.3.3. Termodinamička optimizacija .....	15
2.4. Bi-Cu-Ni ternarni sistem.....	16
2.4.1. Ispitivanja faznih ravnoteža .....	16
3. CILJ RADA .....	17
4. EKSPERIMENTALNI DEO .....	18
4.1. Materijal.....	18
4.2. Priprema uzoraka .....	20
4.3. Aparatura .....	20
5. TEORIJSKE OSNOVE KORIŠĆENIH METODA.....	24
5.1. CALPHAD metoda.....	24
5.2. Redlich-Kister Muggianu metoda.....	25
6. REZULTATI I DISKUSIJA.....	26
6.1. Polazni podaci o ispitivanim legurama.....	26
6.2. Karakterizacija legura i ispitivanje fazne ravnoteže.....	27
6.2.1. Rezultati SEM-EDS analize.....	27

6.2.2. Rezultati termijske analize.....	35
6.2.3. Termodinamička optimizacija Bi-Cu-Ni sistema .....	41
6.2.4. Optimiziran fazni dijagram Bi-Cu-Ni trojnog sistema .....	45
6.2.4.1. Likvidus projekcija i nonvarijantne reakcije.....	45
6.2.4.2. Izotermalni preseci.....	47
6.2.4.3. Vertikalni preseci .....	54
6.2.5. Rezultati merenja tvrdoće ternarnog sistema Bi-Cu-Ni.....	63
6.2.5.1. Rezultati merenja tvrdoće preseka Cu:Ni=1:1 .....	63
6.2.5.2. Rezultati merenja tvrdoće preseka Cu:Ni=3:1 .....	65
6.2.5.3. Rezultati merenja tvrdoće preseka Cu:Ni=1:3.....	66
6.2.6. Rezultati merenja električne provodljivosti ternarnog sistema Bi-Cu-Ni .....	68
6.2.6.1. Rezultati merenja električne provodljivosti preseka Cu:Ni=1:1.....	68
6.2.6.2. Rezultati merenja električne provodljivosti preseka Cu:Ni=3:1.....	70
6.2.6.3. Rezultati merenja električne provodljivosti preseka Cu:Ni=1:3.....	71
7. ZAKLJUČAK.....	73
8. LITERATURA .....	75



## **1. UVOD**

---

Legure Pb-Sn sistema su najčešće korišćeni lemnii materijali u elektrotehnici i elektronskoj industriji zbog svoje niske cene i jedinstvene kombinacije fizičkih, hemijskih i mehaničkih osobina kao, i pouzdanosti u radu. Zbog visoke toksičnosti olova i uticaja na životnu sredinu, zabranjena je njegova upotreba (RoHS direktiva od 1. jula 2006. u EU) u elektronskim materijalima, a samim tim postavljeni su veliki izazovi pred istraživače na razvoj novih bezolovnih lemova i lemnii materijala [1-6].

Legure na bazi bizmuta sa dodacima srebra, bakra i nikla predstavljaju perspektivne bezolovne lemове za elektronsku industriju, dok se nikl masovno koristi kao jedan od konstitutivnih elemenata kontaktnih materijala u elektronskim uređajima. U svim varijantama mekih lemova (Bi-Ag-Cu, Bi-Ag-Ni, Bi-Cu-Ni, npr.), bizmut u svakom od sistema predstavlja glavnu vezujuću komponentu, tako da se mogu ostvariti više temperature prerade u poređenju sa konvencionalnim lemovima na bazi kalaja. Osim toga, lemovi na bazi bizmuta predstavljaju ekološku alternativu sa visokom pouzdanošću u radu. Ovo čini fazni dijagram ternarnog sistema Bi-Cu-Ni izuzetno značajnim za razumevanje procesa koji se dešavaju tokom lemljenja i tokom eksploatacije uređaja. Fazni dijagrami su najjednostavniji način za predstavljanje fazne ravnoteže u nekom sistemu. Poznavanje faznih dijagrama i stabilnosti odgovarajućih faza je obavezno za razumevanje i kontrolu procesa, kao što su kristalizacija, transformacije u čvrstom stanju i prateće mikrostrukturne promene. Kontrola mikrostrukture je često od suštinskog značaja za projektovanje mehaničkih ili drugih (magnetnih, električnih) svojstva. Zato su takve studije fundamentalno u vezi sa razvojem novih materijala.

U ovom radu izvršeno je eksperimentalno ispitivanje faznih ravnoteža legura ternarnog Bi-Cu-Ni sistema, koji predstavlja osnovu za razvoj novih lemnii materijala za primenu na povišenim temperaturama. Eksperimentalno ispitivanje faznih ravnoteža u Bi-Cu-Ni sistemu je izvedeno primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM-EDS), diferencijalne termijske analize (DTA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC).

Primenom CALPHAD metoda, a na bazi dobijenih eksperimentalnih rezultata kao i eksperimentalnih rezultata iz literature, izvršena je termodinamička optimizacija ispitivanog ternarnog sistema. Određeni su trojni termodinamički parametri kojima je poboljšano slaganje proračunatog faznog dijagrama sa eksperimentalnim rezultatima.

Karakteristični fazni dijagrami ispitivanog ternarnog sistema proračunati su i upoređeni sa eksperimentalnim rezultatima iz ovog rada i literature, i ustanovljeno je dobro međusobno slaganje u okviru eksperimentalnih grešaka primenjenih metoda.

Ternarni sistem Bi-Cu-Ni je do sada nedovoljno i nepotpuno istražen [7-9], i rezultati ovog rada time dobijaju na značaju. Fundamentalna ispitivanja faznih ravnoteža i termodinamičkih karakteristika prezentovana u ovom radu, predstavljaju doprinos boljem poznavanju ovog perspektivnog sistema.

## **2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA Bi-Cu-Ni TERNARNOG SISTEMA**

---

Ternarni sistem Bi-Cu-Ni je do sada nedovoljno istražen. Radovi se uglavnom odnose na sastavne binarne sisteme koji čine ovaj ternarni sistem. U okviru pregleda dosadašnjih istraživanja predstavljeni su literaturni navodi za sastavne binarne sisteme, kao i postojeći publikovani rezultati za ispitivani ternarni sistem.

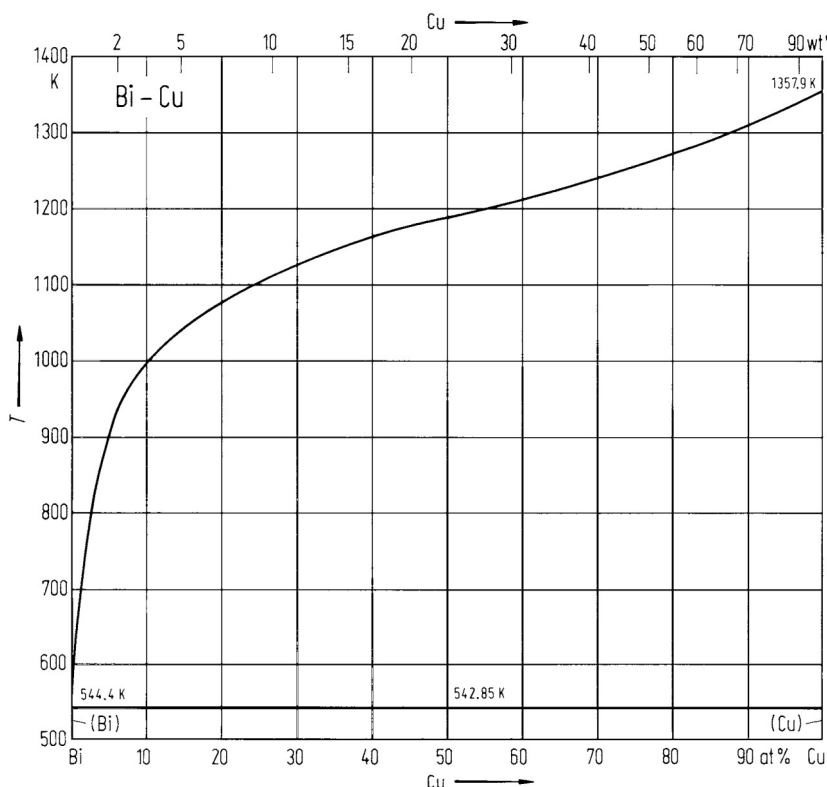
### **2.1. Bi-Cu binarni sistem**

#### **2.1.1. Ispitivanja faznih ravnoteža**

Eksperimentalna istraživanja Bi-Cu sistema primenom termijske analize, metalografskih ispitivanja i hemijske analize ravnotežnih faza [10-19] izvršena su da bi se što preciznije odredile temperature likvidus linija. Većina rezultata je u dobroj saglasnosti međusobno, kao i u saglasnosti sa proračunatim faznim dijagramom dobijenim korišćenjem odabranih rezultata Nathansa i saradnika [17] i termodinamičkim modelovanjem Chakrabartia i saradnika [20]. Ovako proračunati dijagram prikazan je na slici 1.

Eutektička tačka obračunata modelovanjem od strane Niemelä i saradnika [21] nalazi se pri 0,60 at.% Cu i 542,85 K. Ukupni fazni dijagram proračunat od strane iste grupe autora [21] u dobroj je saglasnosti sa dijagramom koji su dali Chakrabarti i saradnici [20].

Rastvorljivost Bi u čvrstom (Cu) takođe je dosta istraživana primenom metalografske metode, X-ray analize, mehaničkih ispitivanja i proračunima [12,13,22-27]. Proanalizirani su i raniji podaci za solidus linije. Prihvaćene vrednosti rastvorljivosti bizmuta od strane Chakrabartia i saradnika iznose 0.0003 at.% (na 1073 K) i 0.0003 at.% (na 873 K) [20].

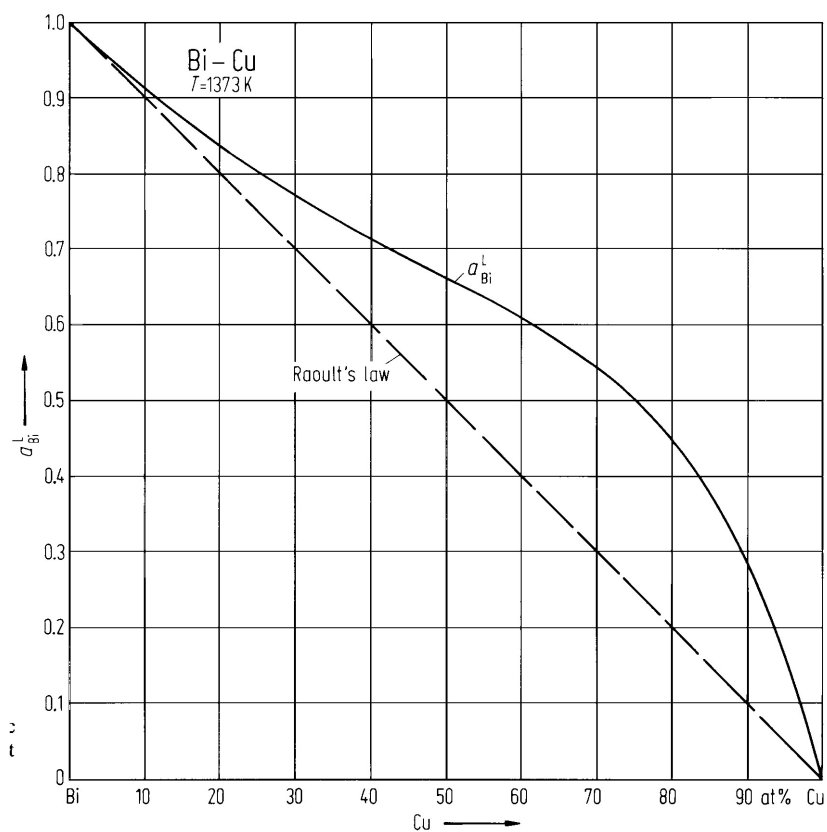


Slika 1. Fazni dijagram Bi-Cu sistema [20]

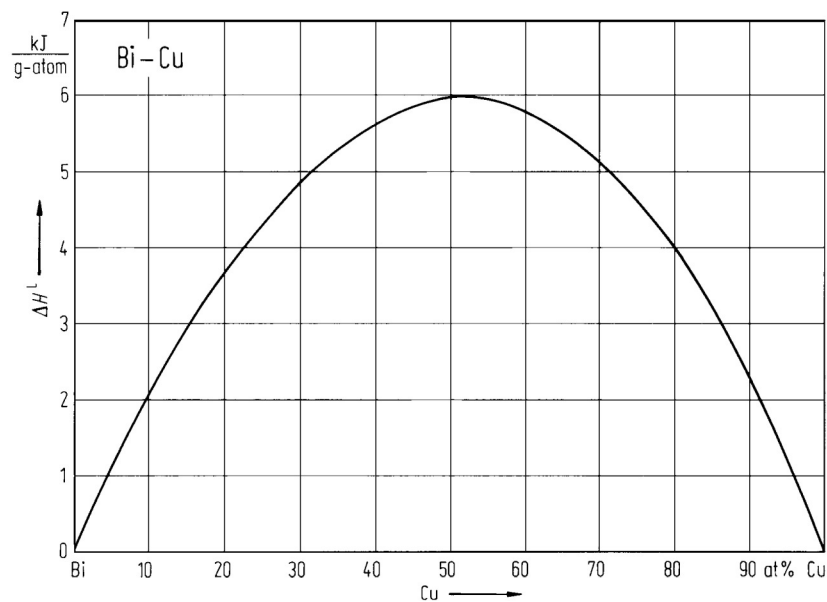
### 2.1.2. Termodinamička ispitivanja

Termodinamičke aktivnosti određivali su Nikolskaya i saradnici metodom merenja elektromotornih sila [28], Lomov i saradnici i Azakami sa saradnicima metodom merenja napona pare [29,30], Bode i saradnici merenjem napona pare [31], kao i Predel sa saradnicima takođe metodom merenja napona pare [32] i Taskinen i saradnici metodom merenja elektromotornih sila [19]. Vrednosti aktivnosti dobijene od strane Taskinena i saradnika potvrđene su kao najpouzdanije [19] i zbog toga su uzete za konstrukciju termodinamičke aktivnosti bizmuta u tečnoj Bi-Cu leguri na 1373 K prikazanoj na slici 2.

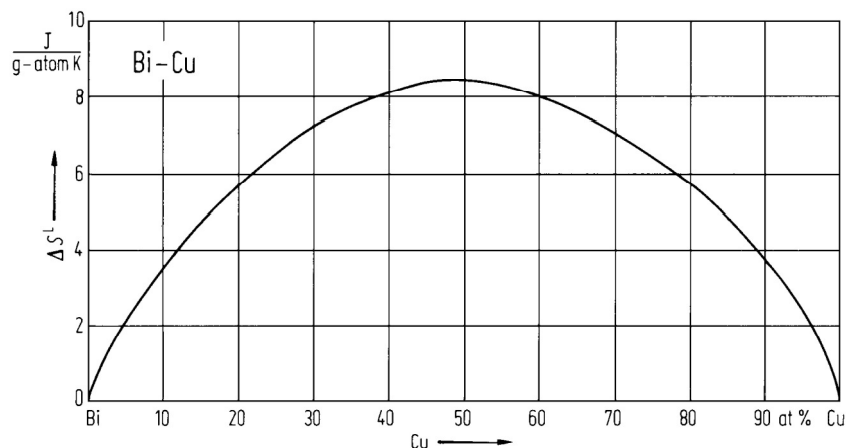
Integralne entalpije mešanja za tečne Bi-Cu legure određivali su Oelsen i saradnici, Takeuchi i saradnici, Nikolskaya sa saradnicima i Kavakami [16,33,28,34]. Termodinamičkim modelovanjem poznatih faznih ravnoteža i termodinamičkih vrednosti za Bi-Cu sistem, Niemelä i saradnici izračunali su odgovarajući set optimiziranih vrednosti za  $\Delta H^L$  i  $\Delta S^L$  [21] koje su iskorišćene za konstrukciju grafika entalpije i entropije mešanja tečnih legura prikazanih redom na slici 3. i slici 4.



Slika 2. Termodinamička aktivnost Bi u tečnim legurama Bi-Cu sistema na 1373 K [19]



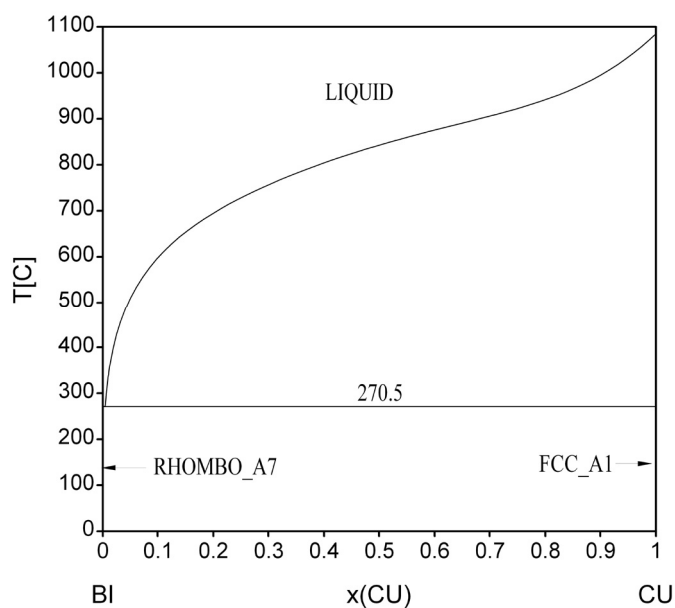
Slika 3. Entalpija mešanja tečnih legura Bi-Cu sistema [21]



Slika 4. Entropija mešanja tečnih legura Bi-Cu sistema [21]

### 2.1.3. Termodinamička optimizacija

Ranije termodinamičke optimizacije Bi-Cu sistema objavljene su u radovima Niemelä i saradnika i Teppo i saradnika [21,35]. Najnovija termodinamička optimizacija publikovana je u radu Teppo i saradnika [36]. Proračunati fazni dijagram Bi-Cu dvojnog sistema, na osnovu termodinamičkih parametara iz rada [36], prikazan je na slici 5.



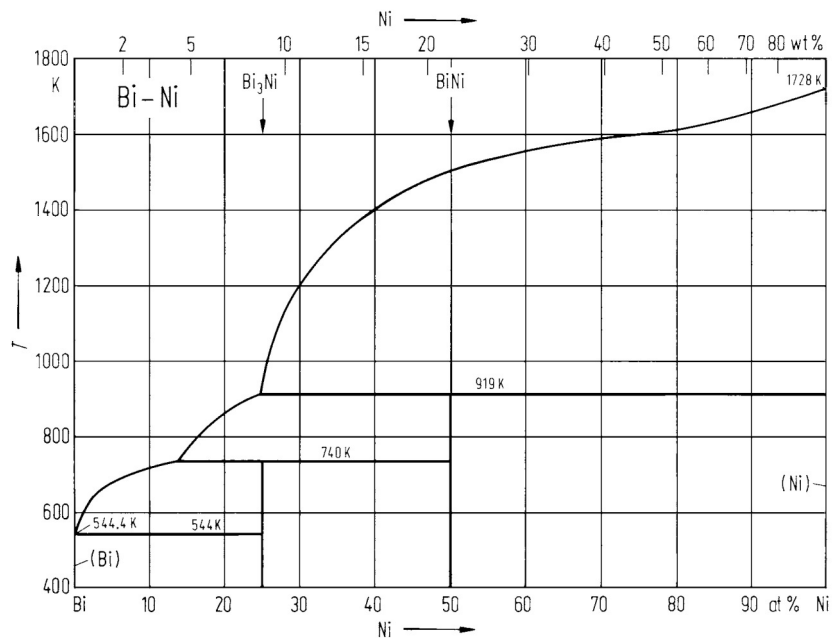
Slika 5. Optimiziran fazni dijagram Bi-Cu dvojnog sistema [36]

## 2.2. Bi-Ni binarni sistem

### 2.2.1. Ispitivanja faznih ravnoteža

Na osnovu rezultata koje su dobili Portevin, Voss i Hägg i saradnici [37-39], Hansen i saradnici su predložili fazni dijagram [40], koji je korigovao Nash [41] u pogledu rezultata koje su u svojim istraživanjima dobili Shavinski i saradnici [42]. Rezultate o rastvorljivosti nikla u tečnom bizmutu dalje su objavili Johnson i saradnici [43]. Nedavno, Feschotte i saradnici su ponovno istražili Bi-Ni sistem, navodeći da je oblast homogenosti intermedijatne faze BiNi veoma uska (49.0(3) at.% Ni) i da je jedinjenje Bi<sub>3</sub>Ni stehiometrijsko [44]. Na osnovu rezultata ovog poslednjeg rada [44] konstruisan je fazni dijagram prikazan na slici 6.

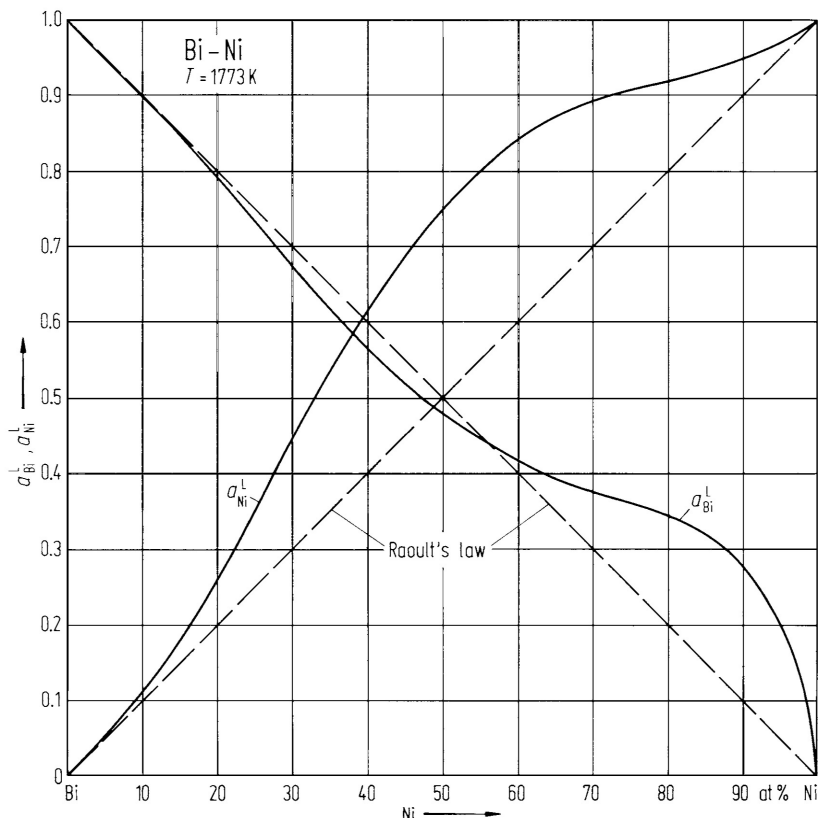
Elektrohemijskim taloženjem, Kumar i saradnici uspeali su da prošire rastvorljivost Ni u čvrstom (Bi) od 5 do 21 at.% Ni, i rastvorljivost Bi u čvrstom (Ni) do vrednosti između 20 i 29 at.% Bi [45]. Žarenjem ovih metastabilnih čvrstih rastvora dolazi do njihovog vraćanja u ravnotežne faze.



Slika 6. Fazni dijagram Bi-Ni sistema [44]

### 2.2.2. Termodinamička ispitivanja

Koristeći metodu merenja elektromotornih sila (EMF), Iwase i saradnici su odredili termodinamičke aktivnosti komponenata u tečnoj Bi-Ni leguri na 1773 K [46]. Rezultati su dati na slici 7.

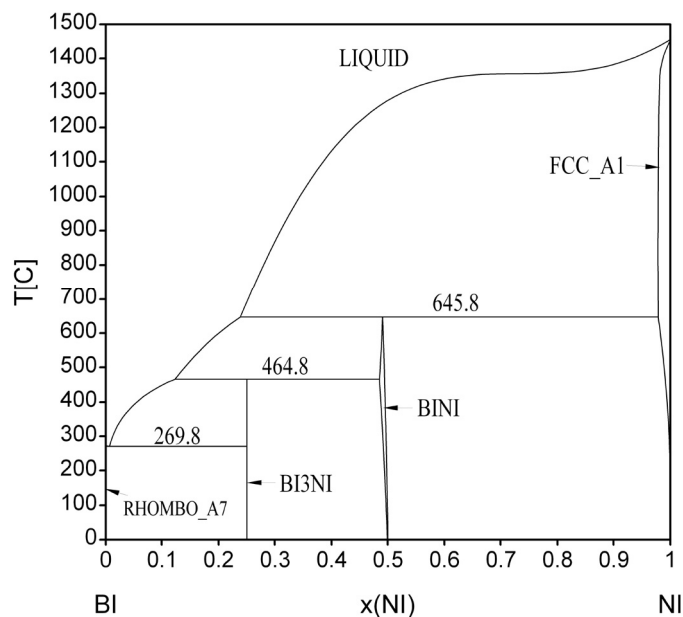


Slika 7. Termodinamičke aktivnosti tečnih legura Bi-Ni sistema na 1773 K [46]

### 2.2.3. Termodinamička optimizacija

Termodinamičku optimizaciju Bi-Ni sistema su izvršili Vassilev i saradnici [47-49] i Seo i saradnici [50]. Najnoviju termodinamičku optimizaciju ovog dvojnog sistema, urađenu sa termodinamičkim modelom za BiNi fazu koji je u skladu sa najnovijim kristalografskim eksperimentalnim podacima, objavio je Vassilev [49]. Proračunati fazni dijagram Bi-Ni dvojnog sistema na osnovu termodinamičkih parametara objavljenih u [49] prikazan je na slici 8.





Slika 8. Optimiziran fazni dijagram Bi-Ni dvojnog sistema [49]

## 2.3. Cu-Ni binarni sistem

### 2.3.1. Ispitivanja faznih ravnoteža

Fazne ravnoteže u Cu-Ni binarnom sistemu prvi su eksperimentalno ispitivali Gautier [51, 52], Guertler i saradnici [53], Kurnakov i saradnici [54, 55], Tafel [56] i de Cesaris [57]. Kasnije se, nekoliko drugih autora bavilo istraživanjem faznih ravnoteža ovog sistema. Diskusiju svih prethodnih rezultata dali su Hansen i saradnici. [40].

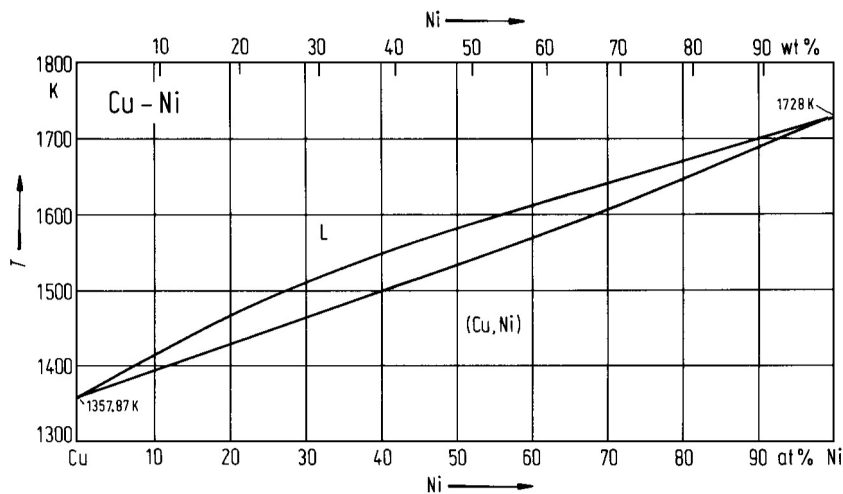
Na osnovu eksperimentalno određene ravnoteže tečno-čvrsto koju su ispitivali Feest i saradnici [58], Bastow i saradnici [59] i Schürmann i saradnici [60], Chakrabarti i saradnici [8] predložili su proračunati fazni dijagram.

Schlesinger i saradnici [61] su pokazali da se rezultati koje su dobili Feest i saradnici [58], a koji su u osnovi uključeni u sliku 9. povinuju modelu regularnog rastvora. Ranija modeliranja ravnoteže čvrsto-tečno u Cu-Ni sistemu izvršili su Kubaschewski i saradnici [62], an Mey [63] i drugi. Poslednji autor [63] korišćenjem računarskog programa koji su dali Lukas i saradnici [64], postigao je dobro slaganje izračunatog faznog dijagrama sa rezultatima koje su dobili Feest i saradnici [58],

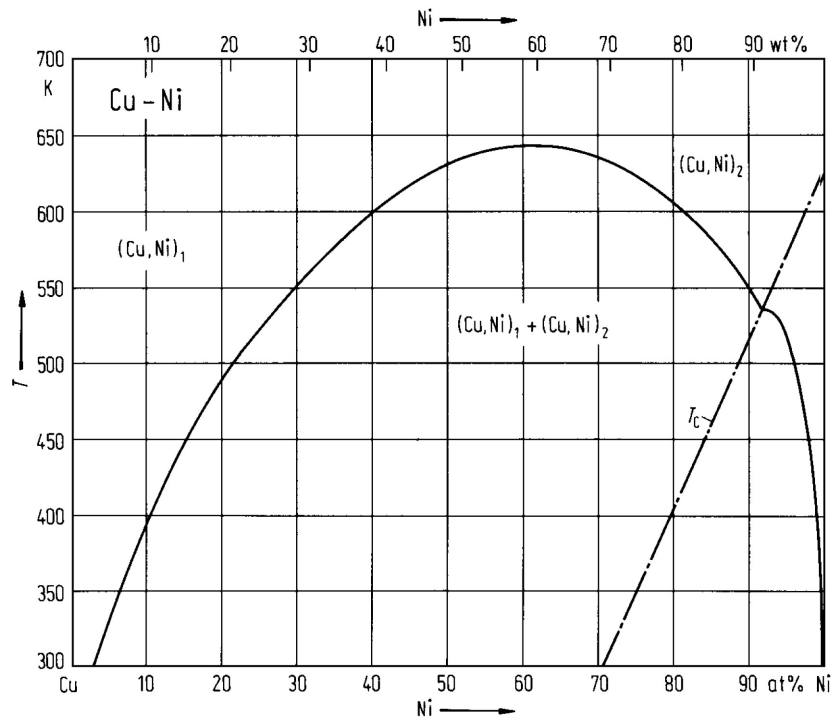
Schürmann i saradnici [60] i Predel i saradnici [65]. Ovaj dijagram je uzet kao osnova za ravnotežu čvrsto-tečno prikazanu na slici 9. Slične rezultati dobili su i an Mey [66], Lihl i saradnici [67], Faninger [68], Jansson [69], Tomiska i saradnici [70] i Sharma [71].

Termodinamičkim proračunom Meijering [72] i Elford i saradnici [73] predložili su postojanje prekida u rastvorljivosti u čvrstom stanju na niskim temperaturama. Dalje naznake o nemešljivosti u čvrstom rastvoru dali su Hong i saradnici [74], Larrain [75] i Notin i saradnici [76]. Sachtler i saradnici [77, 78] su ispitivali tanke filmove X-ray analizom i takođe pronašli nemešljivost u čvrstom rastvoru.

Termodinamičkom analizom Cu-Ni sistema, an Mey [63] je proračunala proširenje u prekidu u rastvorljivosti. Kasnije, an Mey [66] je razmatrala interakciju linije Kiri temperature sa dvofaznom ravnotežom. Ovaj prekid u rastvorljivosti je uzet za konstrukciju slike 10., kao i rezultati koje je dobio Jansson [69].



Slika 9. Fazna ravnoteža tečno-čvrsto Cu-Ni sistema [58] [63]



Slika 10. Prekid u rastvorljivosti za (Cu, Ni) čvrsti rastvor.  
Isprekidana linija: Curie temperatura  $T_C$  [66-69]

### 2.3.2. Termodinamička ispitivanja

Termodinamičke osobine čvrstih, kao i tečnih Cu-Ni legura, istraživane su u velikom obimu. Da bi se odredile termodinamičke aktivnosti tečnih legura Schultz i saradnici [79] izvršili su merenje napona pare. Elford i saradnici [73] izračunali su termodinamičke aktivnosti tečnih legura iz aktivnosti u čvrstom stanju korišćenjem fazne ravnoteže. Nakon kritičkog preispitivanja, Hultgren i saradnici [80] predložili su set aktivnosti  $a_{Cu}^L$  i  $a_{Ni}^L$ , koje su korišćene za konstrukciju slike 11. Kasnije su Kulkarni i saradnici [81] (merenjem elektromotorne sile, čiji su rezultati u skladu sa slikom 11.) i Melnikov i saradnici [82], objavili termodinamičke aktivnosti za tečne legure. Termodinamičkom procenom Cu-Ni sistema Sharma [71] i Jansson [69] dobili su rezultate koji su takođe u saglasnosti sa slikom 9.

Entalpije mešanja tečne Cu-Ni legure određivali su Predel i saradnici [65], Tomiska i saradnici [83], Dokken i saradnici [84], Benz i saradnici [85], Yozaki i saradnici [86], El'Khasan i saradnici [87], i Pool i saradnici [88]. Evaluacija termodinamičkih podataka i fazne ravnoteže od strane Jansson [69] i an Mey [63, 66] pokazala je da su vrednosti koje su dobili Tomiska i saradnici [83] u odličnoj

saglasnosti sa ukupnim setom termodinamičkih podataka ovog sistema. Zbog toga su ove  $\Delta H^L$  vrednosti uzete za konstrukciju slike 12.

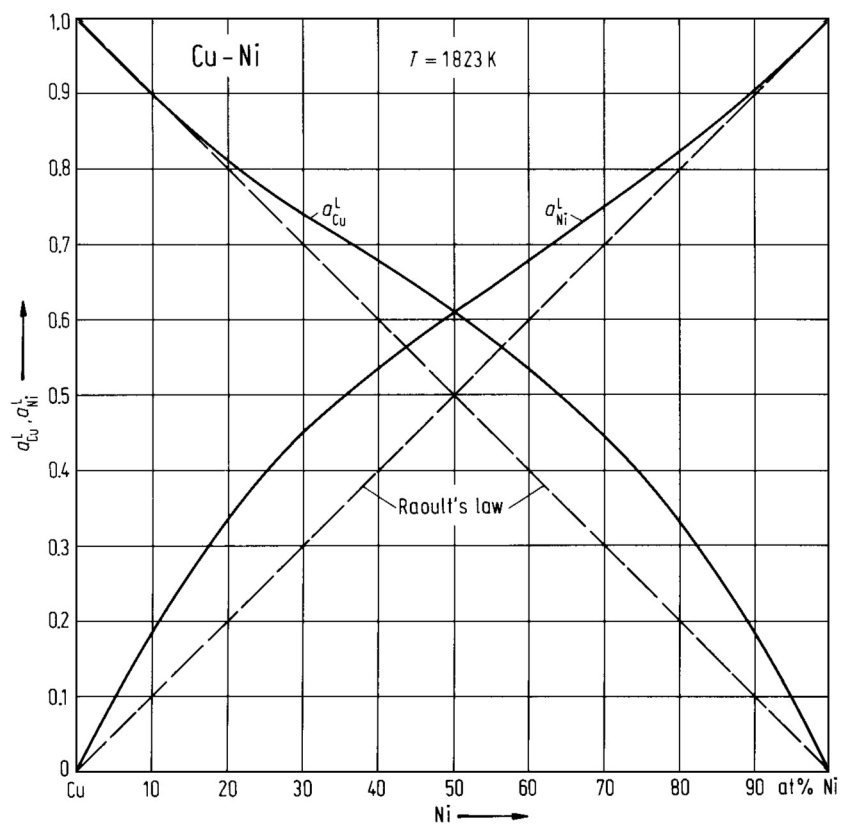
Entropije mešanja tečnih Cu-Ni legura date na slici 13., izračunate su na osnovu termodinamičkih aktivnosti (slika 11.) i entalpija mešanja (slika 12.).

Termodinamičke aktivnosti za čvrste Cu-Ni legure metodom merenja elektromotornih sila određivali su Nanis [89], Gerasimov i saradnici [90], Rapp i saradnici [91] i Večer i saradnici [92]. Potom su rezultate o aktivnostima u čvrstim legurama objavili Moser i saradnici [93], Notin i saradnici [76], Katayama i saradnici [94], Kontopoulos [95] i Vrestal i saradnici. [96]. Termodinamičkom analizom Cu-Ni sistema, Larrain [75], Jansson [69] i an Mey [63, 66] izračunali su aktivnosti koje su u dobroj saglasnosti sa eksperimentalno određenim vrednostima [91-94, 70, 76]. Aktivnosti koje su predložene od strane an Mey [63] uzete su za konstrukciju linija aktivnosti na slici 14.

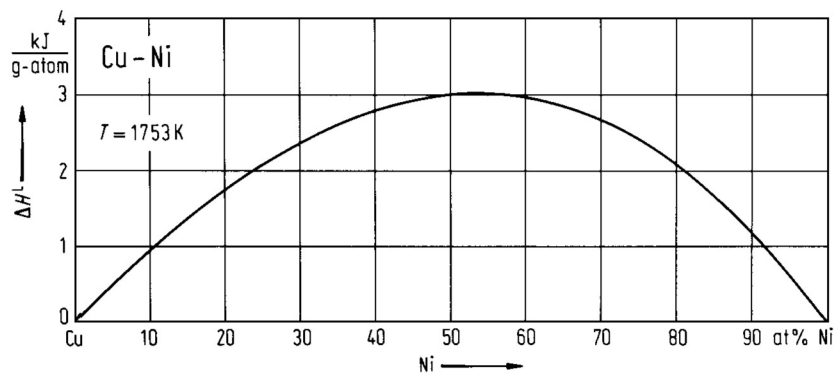
Entalpije formiranja čvrstih Cu-Ni legura određivane su korišćenjem različitih metoda. U tom smislu trebalo bi pomenuti radove sledećih autora: Kubaschewski i saradnici [62], Elford i saradnici [73] (metoda direktne kalorimetrije), kao i Oriani i saradnici [97].

Iz temperaturne zavisnosti elektromotorne sile,  $\Delta H^S$  vrednosti su dobili Rapp i saradnici [91], Gerasimov i saradnici [90], Večer i saradnici [92], Katayama i saradnici [94] i Notin i saradnici [98]. Metodom merenja napona pare, Tomiska i saradnici [70] su dobili podatke za  $\Delta H^S$ . Na kraju su termodinamičkom analizom fazne ravnoteže i drugih termodinamičkih osobina, Larrain [75], Jansson [69] i an Mey [63, 66] obračunom dobili entalpije formiranja čvrstih rastvora. Rezultati Tomiske i saradnika [70] očigledno su najrealniji i oni su zbog toga uzeti kao osnova za konstrukciju slike 15.

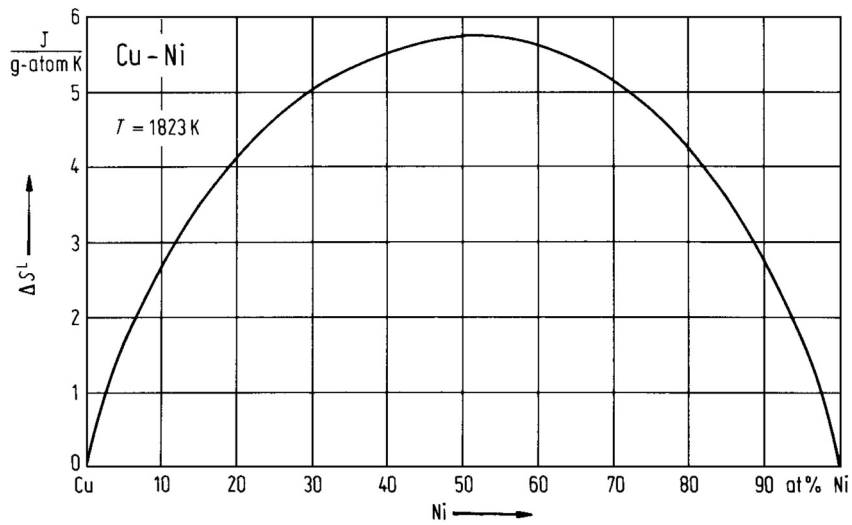
Proračunate ekscesne entropije formiranja od strane an Mey [63], analizirajući termodinamičke osobine čvrstih rastvora Cu-Ni, uzete su za konstrukciju slike 16.



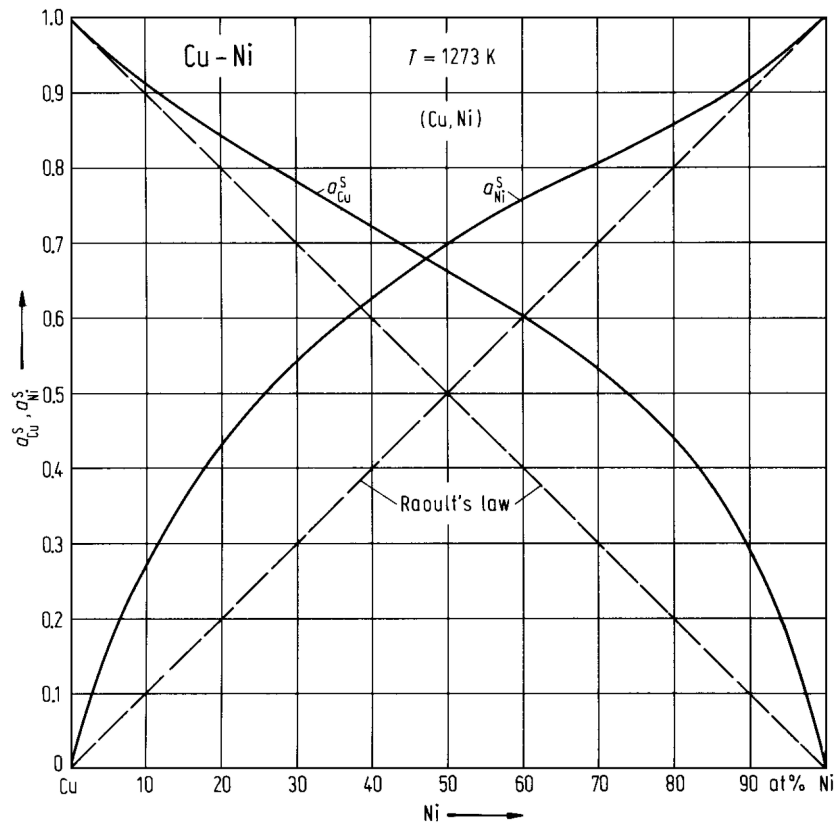
Slika 11. Termodinamičke aktivnosti tečnih legura Cu-Ni sistema na 1823 K [80]



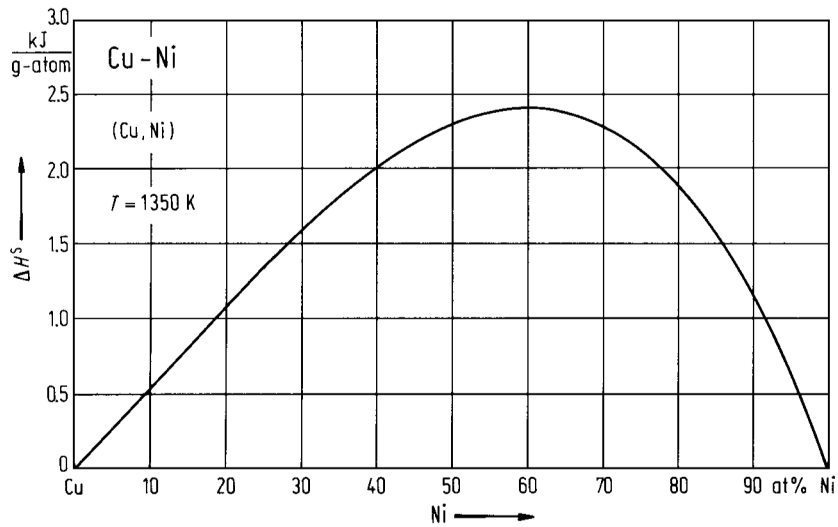
Slika 12. Entalpije mešanja tečnih legura Cu-Ni sistema na 1753 K [66]



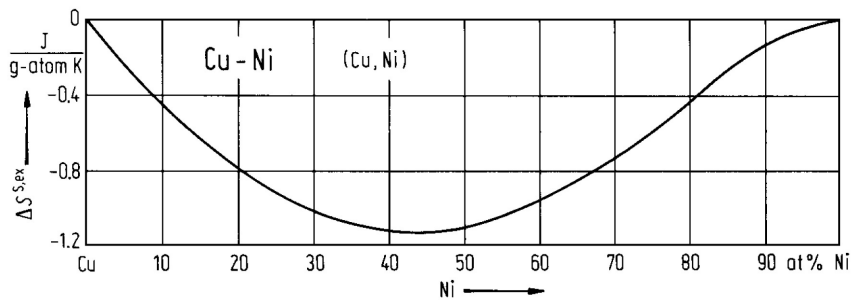
Slika 13. Entropija mešanja tečnih legura Cu-Ni sistema na 1823 K. [66, 80]



Slika 14. Termodinamičke aktivnosti (Cu, Ni) čvrstog rastvora na 1273 K [63]



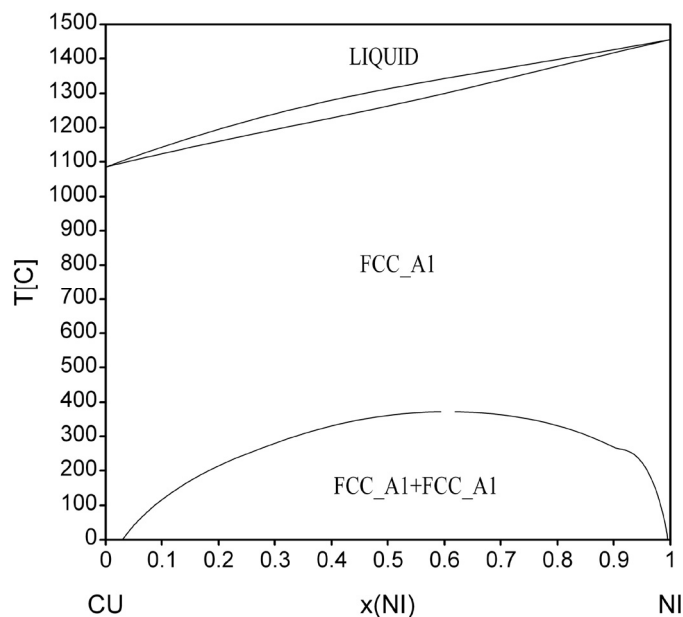
Slika 15. Entalpije formiranja (Cu, Ni) čvrstog rastvora na 1350 K [70]



Slika 16. Proračunate ekscerne entropije formiranja (Cu, Ni) čvrstog rastvora [63]

### 2.3.3. Termodinamička optimizacija

Termodinamička optimizacija Cu-Ni sistema data je u radu an Mey [66], a izgled proračunatog faznog dijagrama prikazan je na slici 17.



Slika 17. Optimiziran fazni dijagram Cu-Ni dvojnog sistema [66]

## 2.4. Bi-Cu-Ni ternarni sistem

### 2.4.1. Ispitivanja faznih ravnoteža

Fazne ravnoteže u Bi-Cu-Ni sistemu eksperimentalno je proučavao Meissner [7] primenom termijske i strukturne analize. Na žalost, u tim rezultatima kod faznih ravnoteža pojavljuju se greške u pogledu neslaganja sa Cu-Ni binarnim faznim dijagramom. U Cu-Ni sistemu postoji jasan prekid u rastvorljivosti u čvrstom (Cu,Ni) rastvoru ispod 354,5°C, dok u proučavanim izotermalnim presecima Bi-Cu-Ni sistema na 25 i 250°C on izostaje. U prethodnoj studiji data je i likvidus projekcija i predviđene dve nonnvarijantne reakcije, ali bez tačnih temperatura i sastava. Gao i saradnici [9] su istraživali faznu ravnotežu Bi-Cu-Ni sistema na 300, 400 i 500°C metalografskom i EPM metodom.

---

\*Napomena: Iz okvira teme doktorske disertacije publikovano je i saopšteno nekoliko radova. Spisak navedenih radova nalazi se u okviru poglavlja Dodatak literaturi.



### 3. CILJ RADA

---

Ternarni sistem Bi-Cu-Ni pripada grupi potencijalnih bezolovnih lemnih materijala na bazi bakra i nikla, za primenu na povišenim temperaturama. Na bazi literarnog pregleda dosadašnjih istraživanja, može se zaključiti da je ternarni sistem Bi-Cu-Ni do sada nedovoljno i nepotpuno istražen. U dosadašnjoj literaturi podaci vezani za određivanje faznih ravnoteža i termodinamičkih karakteristika uglavnom se odnose na satavne binarne sisteme i neznatno na sam ternarni sistem. Postojeći publikovani radovi o termodinamičkoj optimizaciji Bi-Cu-Ni sistema se baziraju na ranijim termodinamičkim modelima za sastavne binarne podsisteme i ne uključuju skorije publikovane eksperimentalne rezultate vezane za termodinamičke karakteristike i fazne ravnoteže binarnih podsistema.

Zbog toga, cilj ovog rada obuhvata eksperimentalno i analitičko određivanje faznih ravnoteža u ternarnom Bi-Cu-Ni sistemu. U tom smislu, u ovom radu su korišćeni najnoviji termodinamički podaci za čiste elemente u njihovim stabilnim i metastabilnim strukturama sadržani u najnovijoj verziji 4.4 SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) bazi podataka [99], kao i najnoviji optimizirani termodinamički parametri sastavnih binarnih sistema sadržani u COST 531 bazi podataka [100]. Takođe je određena i tvrdoća i električna provodljivost kao dopunska karakterizacija ispitivanih legura.

Potrebno je na osnovu navedenih termodinamičkih parametara izvršiti proračun karakterističnih ravnotežnih faznih dijagrama vertikalnih i izotermalnih preseka ispitivanog ternarnog sistema primenom CALPHAD metode, dobijene rezultate uporediti sa sopstvenim eksperimentalnim rezultatima na bazi SEM-EDS i DTA/DSC ispitivanja i literarnim podacima, i ukoliko je to potrebno, odrediti ternarne interakcione parametre kojima bi se korigovala moguća neslaganja između proračunatih i eksperimentalnih rezultata.

Sva navedena eksperimentalna i analitička istraživanja izvršena u ovom radu predstavljaju doprinos poznavanju ovih legura i imaju za cilj što potpunije definisanje faznih odnosa u ispitivanom ternarnom Bi-Cu-Ni sistemu, kao i procenu mogućnosti korišćenja u svojstvu lemnog materijala.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

---

Eksperimentalna ispitivanja Bi-Cu-Ni sistema sprovedena su korišćenjem sledećih eksperimentalnih tehnika:

Kvalitativna diferencijalno-termijska analiza (DTA)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS (SEM-EDS)

Merenje tvrdoće (Vickers)

Merenje elektroprovodljivosti metodom SIGMATEST

### 4.1. Materijal

Za sva eksperimentalna istraživanja, čiji će rezultati biti prezentovani u ovom radu, korišćeni su čisti metali - Bi, Cu, Ni čistoće veće od 99,99 mas%, čije su osnovne fizičko-hemijske osobine date u tabeli 1.

Tabela 1. Osnovne fizičko-hemijske osobine bizmuta, bakra i nikla na 300K [101,102,103]

	<b>Bizmut</b>	<b>Bakar</b>	<b>Nikl</b>
Simbol	Bi	Cu	Ni
Atomski broj	83	29	28
Atomska masa (g/mol)	208.9804	63.546	58.6934
Agregatno stanje	čvrsto	čvrsto	čvrsto
Boja	Srebrna sa crvenkastom nijansom	Crvenkasto narandžasta	Srebrno bela
Tip	Metal	Prelazni metal	Prelazni metal
Atomski radijus (pm)	160	135	135
Atomska zapremina (cm <sup>3</sup> /mol)	21.31	7.11	6.59
Oksidacioni broj	<b>3, 5</b>	1, <b>2</b> , 3, 4	<b>2, 3</b>
Kristalna struktura	Romboedarska	Površinski centrirana kubna	Površinski centrirana kubna
Kisele/bazne osobine	Srednje kisele	Srednje bazne	Srednje bazne
Temperatura topljenja (K)	544.5	1357.77	1728
Temperatura ključanja (K)	1837	2833	3186
Tvrdoća (Mohs)	2.25	3.0	4.0
Toplota topljenja (kJ/mol)	11.3	13.050	17.48
Toplota isparavanja (kJ/mol)	151	300.30	377.5
Gustina (g/cm <sup>3</sup> )	9.807	8.920	8.908
Elektronska konfiguracija	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Elektronegativnost (Pauling)	2.02	1.90	1.91
Električna provodljivost (S/m)	0.867×10 <sup>6</sup>	60.7×10 <sup>6</sup>	14.6×10 <sup>6</sup>
Toplotna provodljivost (W/mK)	7.92	401	90,9
Specifični toplotni kapacitet (J/gK)	0.38	0.37	0.44
Prva jonizaciona energija (kJ/mol)	703	745.4	737.1

## 4.2. Priprema uzorka

Uzorci su pripremljeni indukcionim topljenjem čistih metala u zaštitnoj atmosferi argona. Ukupan gubitak mase pripremljenih ingota bio je manji od 1 mas%. Uzorci legura, nakon topljenja homogenizovani su žarenjem u trajanju od dva sata na 800°C pod zaštitnom atmosferom argona, a potom lagano hlađeni sa peći do sobne temperature.

## 4.3. Aparatura

Odredjivanja karakterističnih temperatura faznih transformacija legura ispitivanog sistema vršena su primenom termijske analize - DTA/DSC metodom.

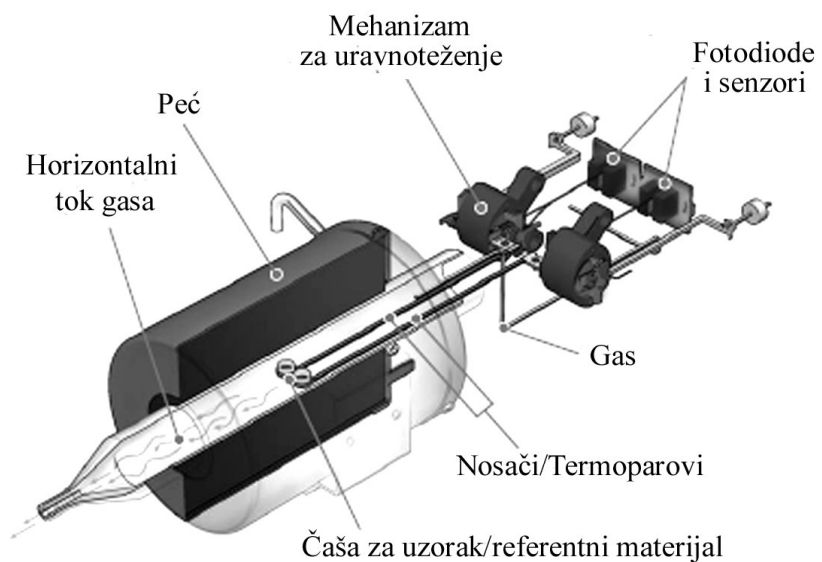
Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC - Differential Scanning Calorimetry) je metoda ispitivanja termijskih svojstava supstanci koja se bazira na merenju razlike toplotnog fluksa ka uzorku i ka termički inertnom etalonu pri njihovom istovremenom zagrevanju. Pomenute razlike toplotnih flukseva su posledica različitih fizičkih i hemijskih procesa koji su praćeni promenom entalpije, kao što su fazne transformacije (topljenje, ključanje, promena kristalne strukture), desorpcija gasova ili para, različite pirolitičke hemijske reakcije, itd.

DTA/DSC ispitivanja su izvodjena na uređaju za simultanu termijsku analizu materijala (TGA, DTA, DSC) SDT Q600 (TA Instruments), slika 18., koji radi u opsegu temperatura od sobne do 1500°C, sa vakuumom do max 7 Pa i brzinom zagrevanja od 0.1 do 100 °C/min. Temperatura se meri pomoću termoparova tip R (Pt/Pt-Rh), a maksimalna masa uzorka je 200 mg. Tiglovi za uzorak i referentni materijal su izrađene od platine ili glinice (pri čemu se tiglovi od glinice koriste za uzorke koji reaguju sa platninom i za temperaturu iznad 1000 °C). Preciznost merenja je  $\pm 2\%$ . Šematski prikaz aparata dat je na slici 19.

Eksperimenti su vršeni u atmosferi argona, a tiglovi su bili od glinice( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Uzorci mase 50mg ispitivani su uz konstantnu brzinu zagrevanja od 5°C/min.



Slika 18. Uređaj za simultanu termijsku analizu SDT Q600



Slika 19. Šematski prikaz uređaja SDT Q600

Ukupni hemijski sastavi uzoraka i hemijski sastavi ravnotežnih faza određeni su na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL JSM-5800 (slika 20.), opremljenim EDS analizatorom OXFORD ISIS 3.2, koji poseduje rezoluciju od 5 nm na 20 kV i maksimalno uvećanje do 300000 puta.



*Slika 20. Skenirajući elektronski mikroskop JEOL JSM-5800 sa EDS analizatorom OXFORD ISIS 3.2 [104]*

Električna provodljivost ispitivanih legura merena je pomoću standardnog aparata - SIGMATEST 2.069-Foerster (slika 21.), instrumenta za merenje električne provodljivosti metala i legura, koji ne poseduju feromagnetna svojstva. Ovaj instrument se koristi za merenje električne provodljivosti na osnovu kompleksne impedanse merne sonde. Prečnik merne sonde je 8 mm, merni opseg od 0.5 do 65 MS/m (1% - 112% IACS), 5 radnih frekvencija.



*Slika 21. Instrument za merenje električne provodljivosti SIGMATEST 2.069 (Foerster) [105]*

## 5. TEORIJSKE OSNOVE KORIŠĆENIH METODA

### 5.1. CALPHAD metoda

Gibbsova energija višekomponentne faze se prema CALPHAD metodi [106-108] može izraziti sledećim izrazom:

$$G^f = \sum_i x_i {}^o G_i^f + \Delta G^{M,id} + \Delta G^E + \Delta G^{mag} + \dots \quad (1)$$

gde je:

$G^f$  - molarna Gibbsova energija faze [J/mol]

$G_i^f$  - molarna Gibbsova energija čiste komponente  $i$  (zavisnosti molarnih Gibbsovih energija čistih elemenata od temperature u različitim kristalnim strukturama su definisane od strane SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) ).

$x_i$ -molski udeo komponente  $i$  u fazi

$\Delta G^{M,id}$  - molarna Gibbsova energija mešanja idealnog rastvora [J/mol] definisana kao:

$$\Delta G^{M,id} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (2)$$

$\Delta G^E$  - molarna ekscesna Gibbsova energija mešanja [J/mol] koja se izražava na osnovu Redlich-Kister-Muggianu metode [109]. U slučaju trojnog sistema ova jednačina ima sledeći oblik:

$$\Delta G_{A,B,C}^E = \Delta G_{A,B}^E + \Delta G_{B,C}^E + \Delta G_{C,A}^E + x_A x_B x_C L_{A,B,C} \quad (3)$$

gde je:

$\Delta G_{i,j}^E$  - molarna ekscesna Gibbsova energija za sastavni binarni sistem definisana Redlich-Kister jednačinom:

$$\Delta G_{i,j}^E = x_i x_j \left( \sum_{m=0}^n {}^m L_{i,j} (x_i - x_j)^m \right) \quad (4)$$



$L_{i,j}$  i  $L_{A,B,C}$  su binarni i ternarni temperaturno zavisni parametri koji se određuju u procesu termodinamičke optimizacije na osnovu raspoloživih eksperimentalnih termodinamičkih i podataka o faznoj ravnoteži ispitivanog sistema.

$\Delta G^{mag}$  -doprinos Gibbsovoj energiji usled magnetnih karakteristika (osobina) faze

CALPHAD metoda pruža mogućnost da se na osnovu optimiziranih termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme izvrši tzv. termodinamičko predviđanje faznih ravnoteža u trojnom ili višekomponentnom sistemu. Tačnost na taj način proračunatih faznih dijagrama u najvećoj meri zavisi od jačine međuatomskih interakcija sastavnih komponenata, tj. od njihove sklonosti ka formiranju intermedijatnih faza.

Za kalkulaciju prema CALPHAD metodi, u ovom radu su korišćeni termodinamički softveri PANDAT Vs. 8.0 [110,111] i Thermo-Calc [112], koji se uspešno koriste za termodinamičke proračune i proračun faznih dijagrama višekomponentnih sistema.

## 5.2. Redlich-Kister-Muggianu metoda

Osnovna jednačina za proračun integralne ekscesne Gibbsove energije trojnog rastvora prema Redlich-Kister-Muggianu metodi [109] je data sledećim izrazom:

$$\begin{aligned} \Delta G_{1-2-3}^E = & x_1 x_2 \left[ L_{1-2}^0 + L_{1-2}^1 (x_1 - x_2) + L_{1-2}^2 (x_1 - x_2)^2 + L_{1-2}^3 (x_1 - x_2)^3 \right] + \\ & + x_2 x_3 \left[ L_{2-3}^0 + L_{2-3}^1 (x_2 - x_3) + L_{2-3}^2 (x_2 - x_3)^2 + L_{2-3}^3 (x_2 - x_3)^3 \right] + \\ & + x_3 x_1 \left[ L_{3-1}^0 + L_{3-1}^1 (x_3 - x_1) + L_{3-1}^2 (x_3 - x_1)^2 + L_{3-1}^3 (x_3 - x_1)^3 \right] \\ & + x_1 x_2 x_3 L_{1-2-3} \end{aligned} \quad (5)$$

gde je:

$L_{i-j}$ -Redlich-Kister temperaturno zavisni parametar za binarni sistem i-j dobijen optimizacijom na osnovu raspoloživih termodinamičkih podataka i podataka vezanih za fazni dijagram binarnog sistema, i

$L_{1-2-3}$ -ternarni interakcioni parametar dobijen optimizacijom na osnovu raspoloživih termodinamičkih podataka i podataka vezanih za fazni dijagram ternarnog sistema.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

### 6.1. Polazni podaci o ispitivanim legurama

Za eksperimentalna istraživanja u koncentracionom području ternarnog sistema Bi-Cu-Ni, izabrana su tri preseka iz ugla bizmuta sa sledećim molskim odnosima: Cu:Ni=1:1, Cu:Ni=3:1 i Cu:Ni=1:3. U ispitivanjima je korišćeno po devet legura iz svakog od odabranih preseka trokomponentnog sistema Bi-Cu-Ni. Sastavi i mase ispitivanih legura dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Sastav i masa (u g) ispitivanih legura ternarnog sistema Bi-Cu-Ni

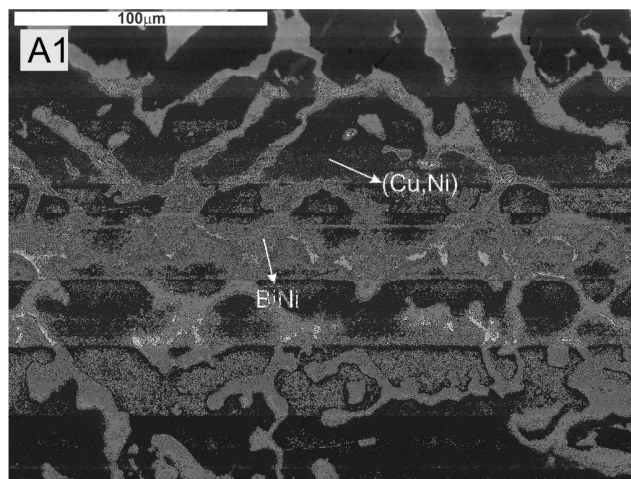
Oznaka uzorka	$x_{Bi}$	$x_{Cu}$	$x_{Ni}$	$m_{Bi}$	$m_{Cu}$	$m_{Ni}$
A1	0,1	0,45	0,45	1,65183	2,26027	2,0879
B1	0,2	0,4	0,4	2,76507	1,68159	1,55335
C1	0,3	0,35	0,35	3,56621	1,26514	1,16866
D1	0,4	0,3	0,3	4,17036	0,95108	0,87855
E1	0,5	0,25	0,25	4,64223	0,7058	0,65197
F1	0,6	0,2	0,2	5,02097	0,50892	0,47011
G1	0,7	0,15	0,15	5,33168	0,34741	0,32092
H1	0,8	0,1	0,1	5,59117	0,21252	0,19631
J1	0,9	0,05	0,05	5,81115	0,09817	0,09068
A2	0,1	0,675	0,225	1,62844	3,3424	1,02917
B2	0,2	0,6	0,2	2,73583	2,49571	0,76846
C2	0,3	0,525	0,175	3,53776	1,88257	0,57967
D2	0,4	0,45	0,15	4,14531	1,41805	0,43664
E2	0,5	0,375	0,125	4,6215	1,05397	0,32453
F2	0,6	0,3	0,1	5,00478	0,76092	0,2343
G2	0,7	0,225	0,075	5,31993	0,51996	0,1601
H2	0,8	0,15	0,05	5,58363	0,31835	0,09802
J2	0,9	0,075	0,025	5,80753	0,14716	0,04531
A3	0,1	0,225	0,675	1,6759	1,14661	3,1775
B3	0,2	0,2	0,6	2,79493	0,84987	2,35519
C3	0,3	0,175	0,525	3,59511	0,63769	1,76719
D3	0,4	0,15	0,45	4,19572	0,47843	1,32584
E3	0,5	0,125	0,375	4,66314	0,35449	0,98237
F3	0,6	0,1	0,3	5,03726	0,25529	0,70745
G3	0,7	0,075	0,225	5,34347	0,17409	0,48244
H3	0,8	0,05	0,15	5,59873	0,1064	0,29487
J3	0,9	0,025	0,075	5,81478	0,04911	0,13611

## 6.2. Karakterizacija legura i ispitivanje fazne ravnoteže

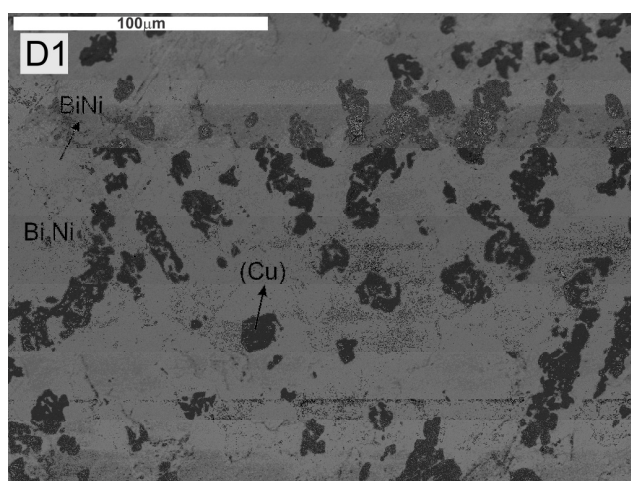
Za karakterizaciju legura u ternarnom sistemu Bi-Cu-Ni, korišćeni su: skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS (SEM-EDS), diferencijalno-termijska analiza (DTA), diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), merenje tvrdoće po Vickersu i merenje električne provodljivosti.

### 6.2.1. Rezultati SEM-EDS analize

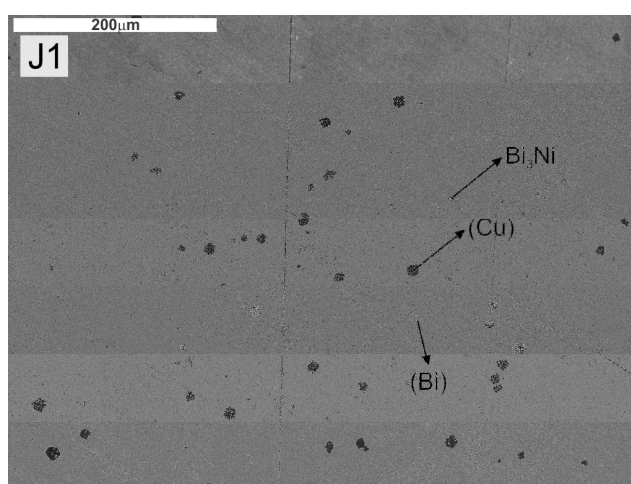
SEM-EDS analiza izvršena je na legurama A1, D1, J1, A2, C2, H2, C3, F3, i J3 i dobijeni rezultati su prezentovani na slikama 22. i 23. i u tabeli 3.



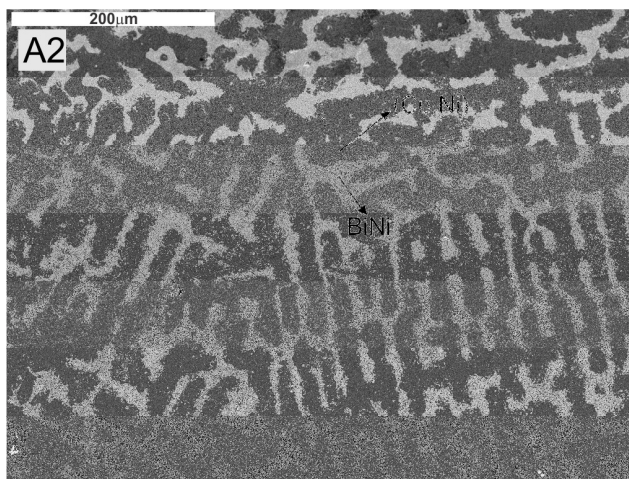
a) legura A1



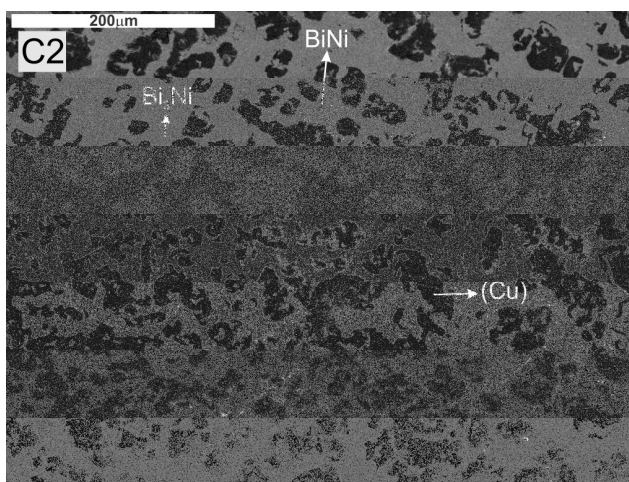
b) legura D1



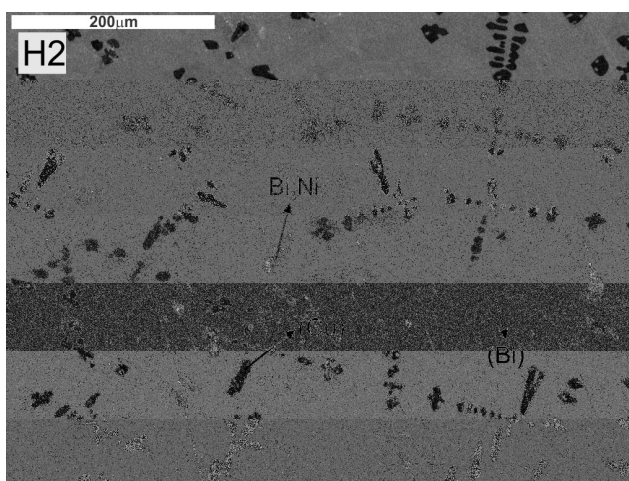
c) legura J1



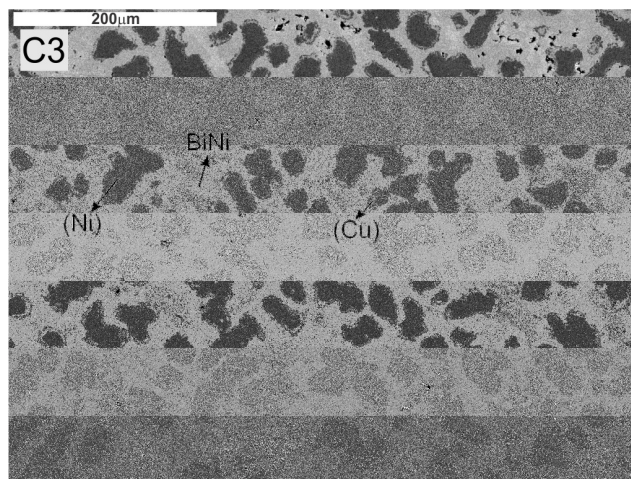
d) legura A2



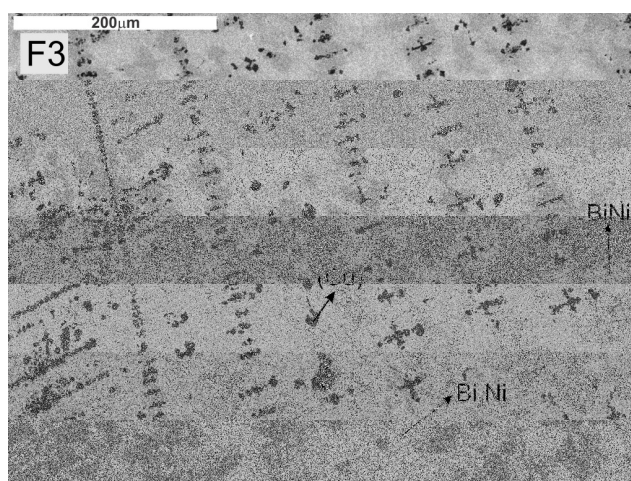
e) legura C2



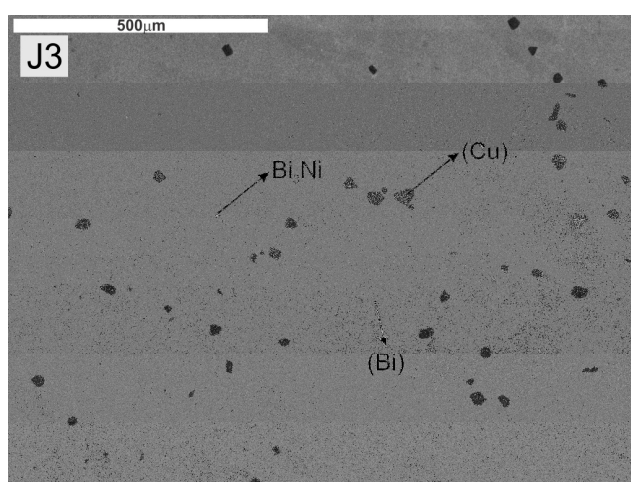
f) legura H2



g) legura C3

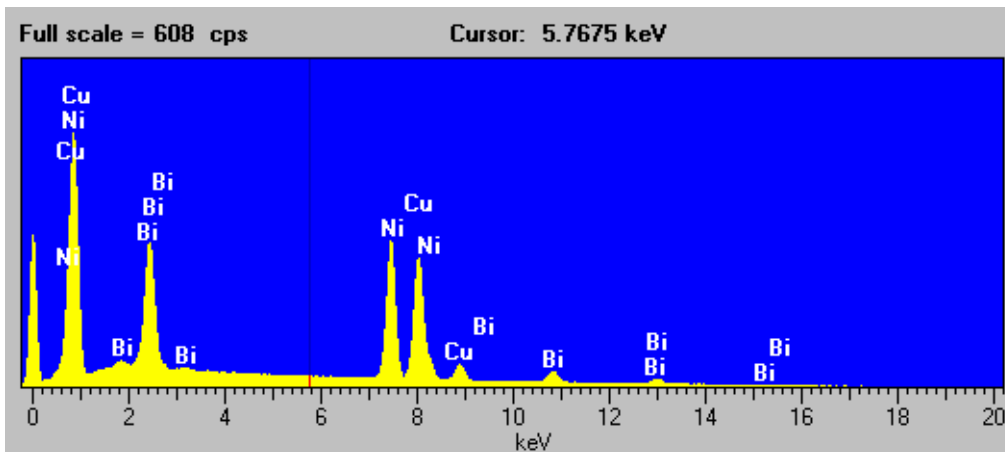


h) legura F3

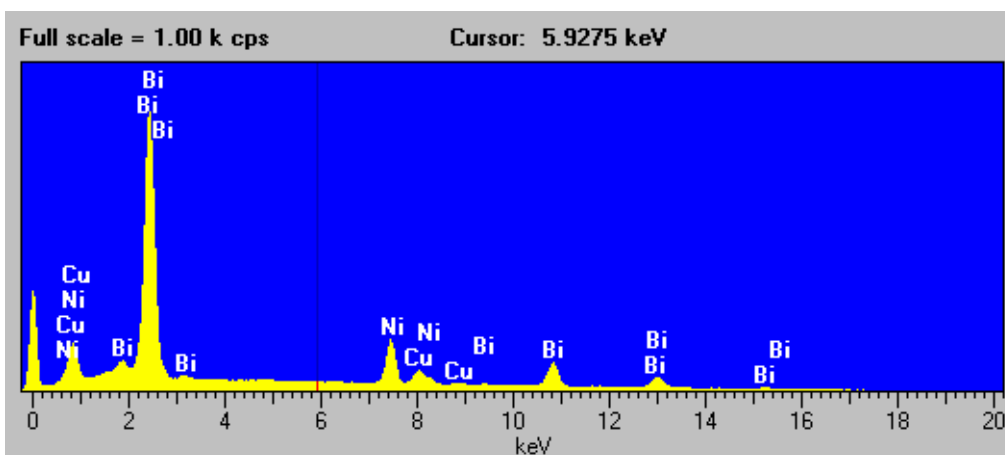


i) legura J3

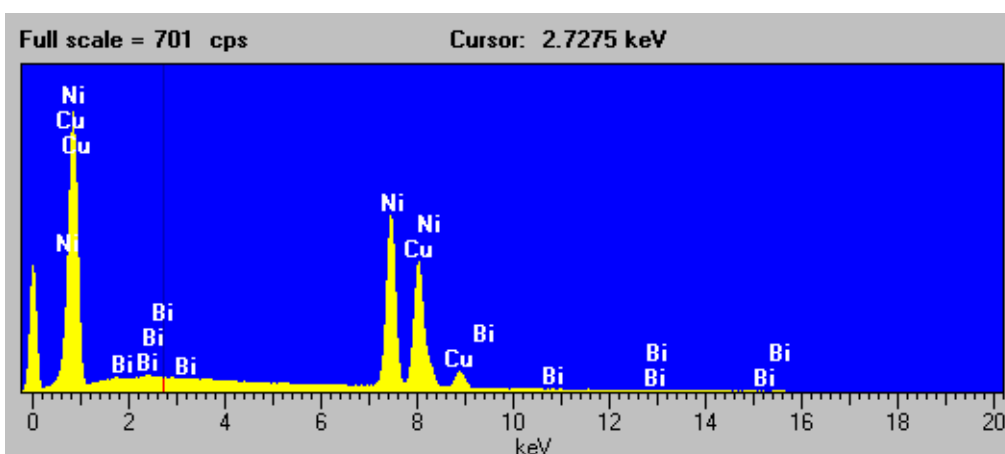
Slika 22. SEM fotografije ispitivanih uzoraka (a-i)



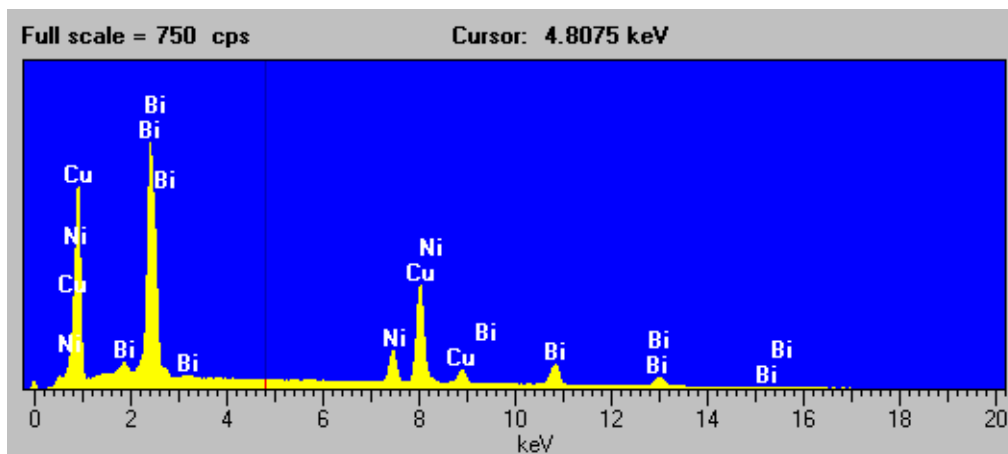
a) legura A1 – cela površina



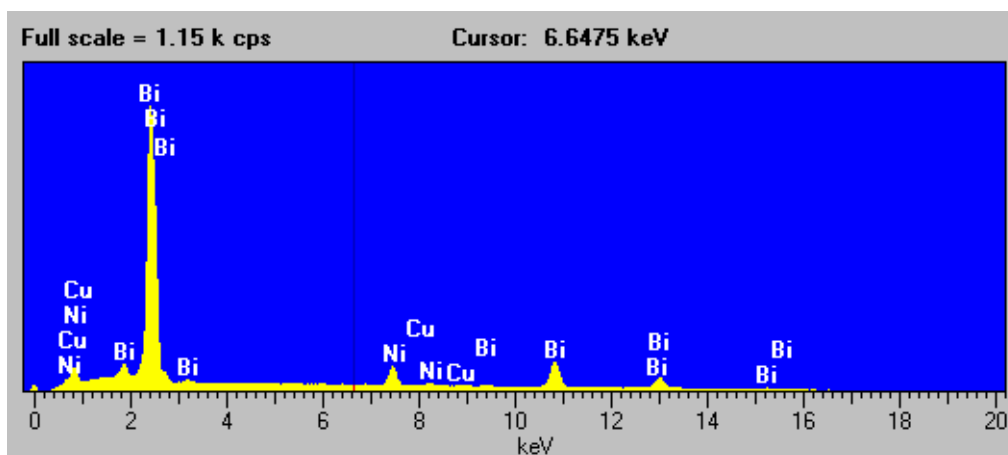
b) legura A1 – BiNi faza



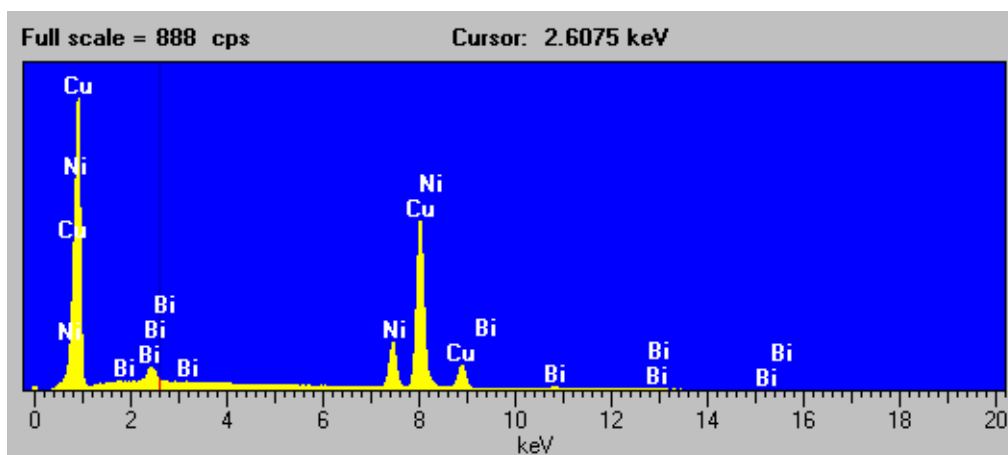
c) legura A1 – (Cu,Ni) faza



d) legura C2 – cela površina

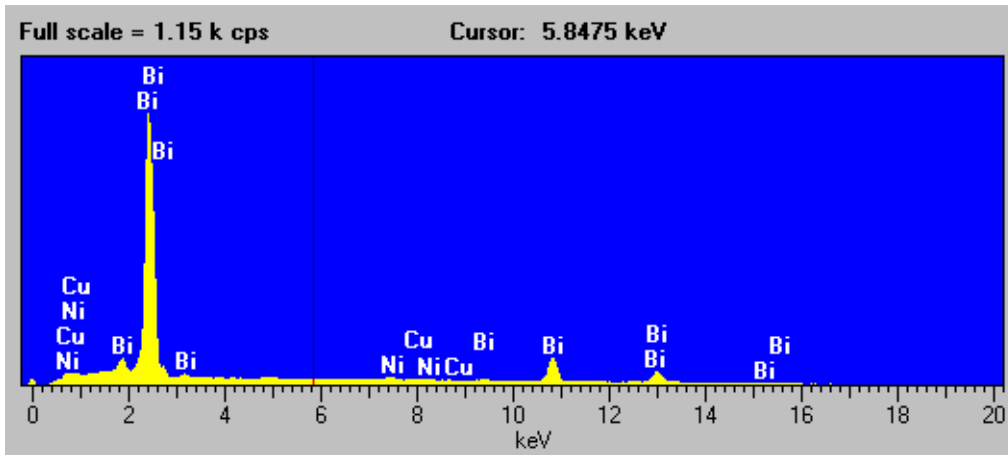


e) legura C2 – Bi<sub>3</sub>Ni faza

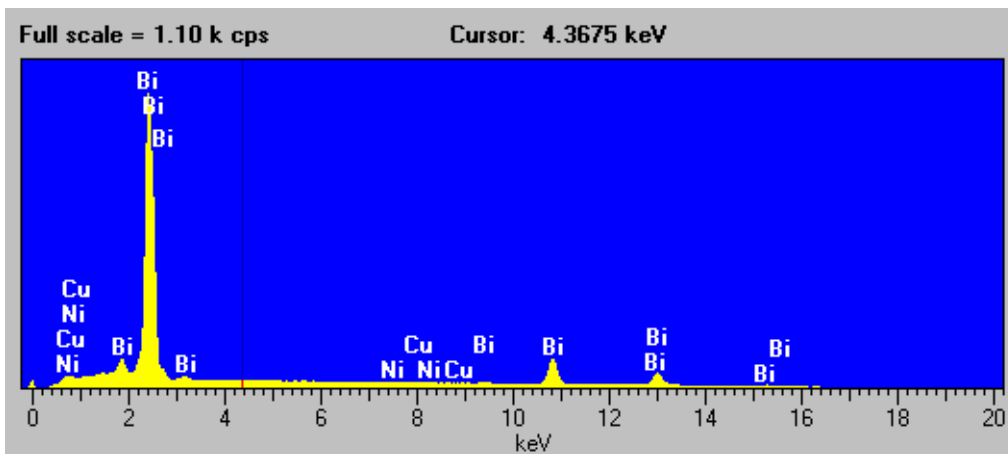


f) legura C2 – (Cu) faza

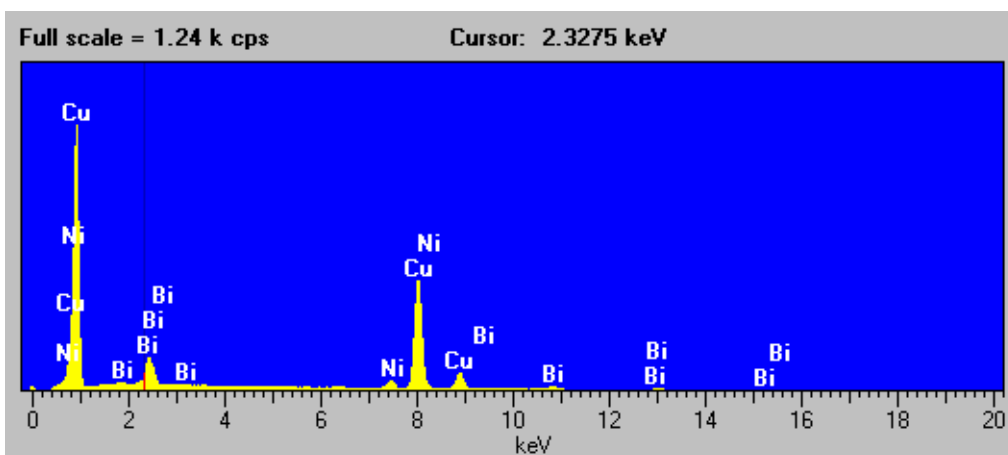




g) legura J3 – cela površina



h) legura J3 – (Bi) faza



i) legura J3 – (Cu) faza

Slika 23. Rezultati EDS analize ispitivanih uzoraka (a-i)

Tabela 3. Pregled rezultata EDS analize

Uzorak	Ukupni sastav [at.%]	Teoretski predviđene faze	Eksp. određene faze	Eksp. određen sastav faza [at.%]		
				Bi	Cu	Ni
A1	10 Bi	BiNi	BiNi	56	5	39
	45Cu	(Cu)	(CuNi)	1	72	27
	45 Ni	(Ni)				
D1	40 Bi	BiNi	BiNi	47	8	45
	30 Cu	Bi <sub>3</sub> Ni	Bi <sub>3</sub> Ni	72	4	24
	30 Ni	(Cu)	(Cu)	2	90	8
J1	90 Bi	Bi <sub>3</sub> Ni	Bi <sub>3</sub> Ni	75	/	25
	5 Cu	(Bi)	(Bi)	98.4	/	1.6
	5Ni	(Cu)	(Cu)	4.5	90.6	4.9
A2	10 Bi	BiNi	BiNi	55	5	40
	67.5 Cu	(Cu)	(CuNi)	1	73	26
	22.5 Ni	(Ni)				
C2	30 Bi	BiNi	BiNi	48	5	47
	52.5 Cu	Bi <sub>3</sub> Ni	Bi <sub>3</sub> Ni	73	2	25
	17.5 Ni	(Cu)	(Cu)	5	90	5
H2	80 Bi	Bi <sub>3</sub> Ni	Bi <sub>3</sub> Ni	74	2	24
	15 Cu	(Bi)	(Bi)	91	1	8
	5 Ni	(Cu)	(Cu)	1	92	7
C3	30 Bi	BiNi	BiNi	54	9	37
	17.5 Cu	(Cu)	(Cu)	1	92	7
	52.5 Ni	(Ni)	(Ni)	1	11	88
F3	60 Bi	BiNi	BiNi	46	10	44
	10 Cu	Bi <sub>3</sub> Ni	Bi <sub>3</sub> Ni	74.5	2.5	23
	30 Ni	(Cu)	(Cu)	2	91	7
J3	90 Bi	Bi <sub>3</sub> Ni	Bi <sub>3</sub> Ni	75	/	25
	2.5 Cu	(Bi)	(Bi)	94.5	1	4.5
	7.5 Ni	(Cu)	(Cu)	10	87.5	2.5

Izvršena strukturna analiza korišćenjem SEM-EDS metode potvrdila je postojanje svih očekivanih faza u ovom ternarnom sistemu. Na osnovu date analize, tamna faza u svim ispitivanim uzorcima povezana je sa fazom na bazi bakra i nikla - (Cu) (Ni), dok se svetla faza odnosi na faze NiBi, NiBi<sub>3</sub> koje za osnovu imaju bizmut i nikel, i fazu na bazi bizmuta - (Bi).

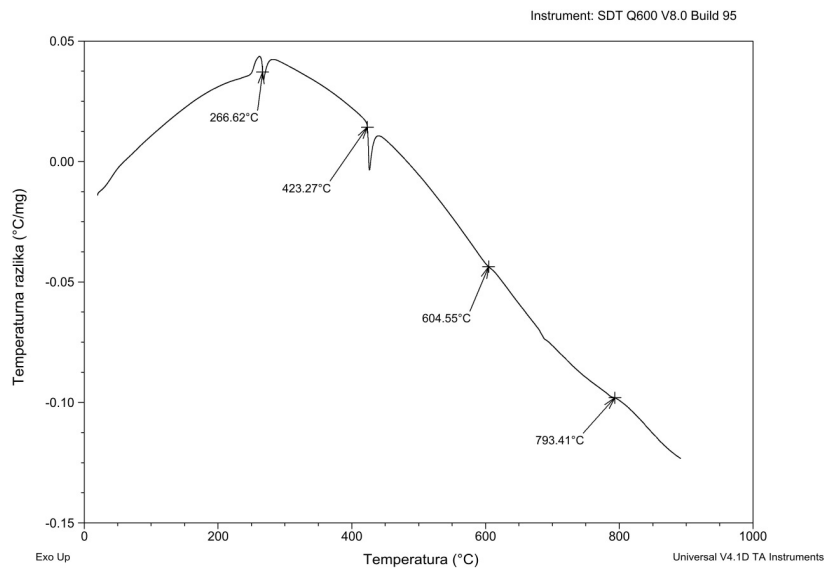
### 6.2.2. Rezultati termijske analize

U cilju ispitivanja temperatura faznih transformacija ternarnog sistema Bi-Cu-Ni, primenom metoda diferencijalne termijske analize (DTA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC), ispitano je dvanaest uzoraka sa 60, 70, 80 i 90 at.% Bi duž tri odabrana preseka iz ugla bizmuta sa sledećim molskim odnosima: Cu:Ni=1:1, Cu:Ni=3:1 i Cu:Ni=1:3. Ispitivani uzorci su nakon homogenizacije zagrevani brzinom zagrevanja od 5°C/min, pri čemu su dobijene krive zagrevanja na osnovu kojih su određene karakteristične temperature faznih transformacija, prezentovane u tabeli 4.

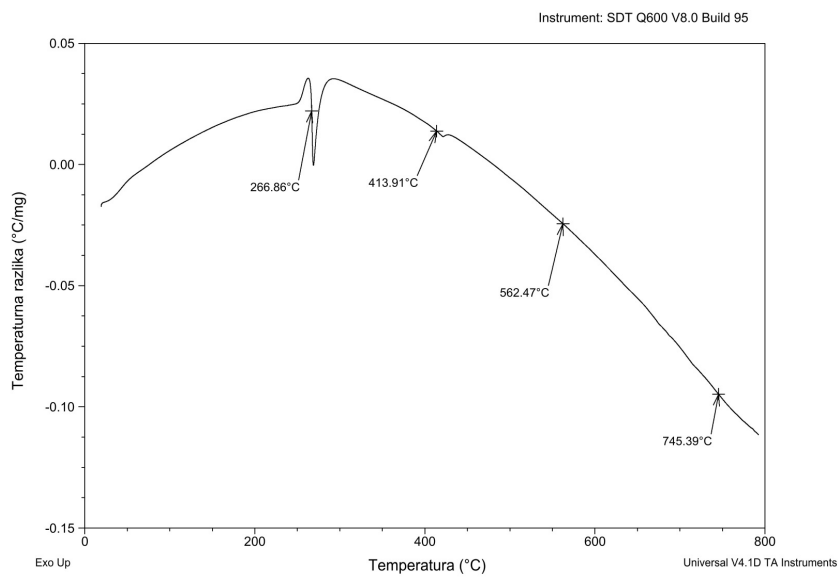
Tabela 4. DTA/DSC rezultati za ispitivane uzorke u Bi-Cu-Ni ternarnom sistemu

Uzorak	Sastav uzorka [at.%]	Metoda korišćena za termijsku analizu	Temperatura fazne transformacije (°C)		
			Nonvarijantna reakcija	Druge promene	Likvidus
F1	Bi <sub>60</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub>	DTA	266, 423	604	793
G1	Bi <sub>70</sub> Cu <sub>15</sub> Ni <sub>15</sub>	DTA	266, 413	562	745
H1	Bi <sub>80</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	DTA	267	419	686
J1	Bi <sub>90</sub> Cu <sub>5</sub> Ni <sub>5</sub>	DSC	265	424	544
F2	Bi <sub>60</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub>	DTA	266	470	777
G2	Bi <sub>70</sub> Cu <sub>22.5</sub> Ni <sub>7.5</sub>	DSC	267		722
H2	Bi <sub>80</sub> Cu <sub>15</sub> Ni <sub>5</sub>	DSC	267		687
J2	Bi <sub>90</sub> Cu <sub>7.5</sub> Ni <sub>2.5</sub>	DTA	267		-
F3	Bi <sub>60</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>30</sub>	DSC	423	627	955
G3	Bi <sub>70</sub> Cu <sub>7.5</sub> Ni <sub>22.5</sub>	DTA	267, 428		732
H3	Bi <sub>80</sub> Cu <sub>5</sub> Ni <sub>15</sub>	DSC	267, 427		586
J3	Bi <sub>90</sub> Cu <sub>2.5</sub> Ni <sub>7.5</sub>	DTA	267		434

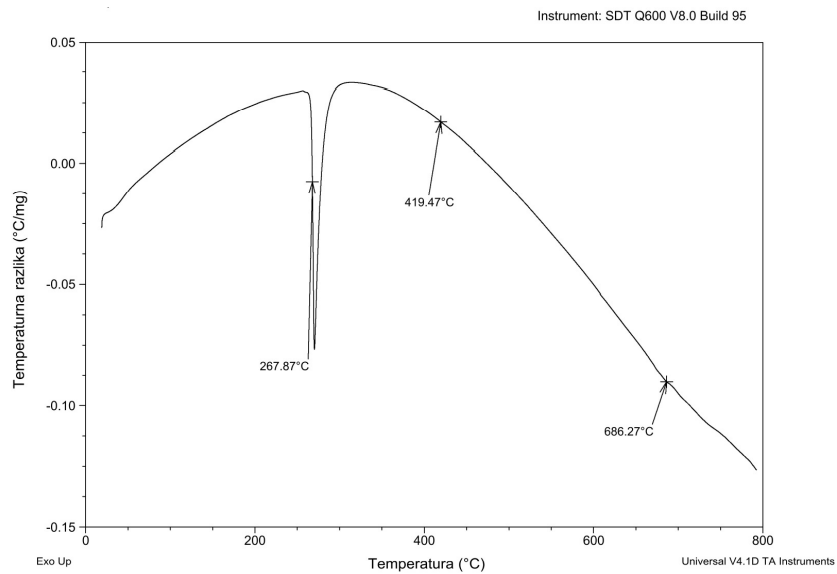
Karakteristične DTA/DSC krive zagrevanja odabranih uzoraka legura Bi-Cu-Ni ternarnog sistema prikazane su na slici 24.



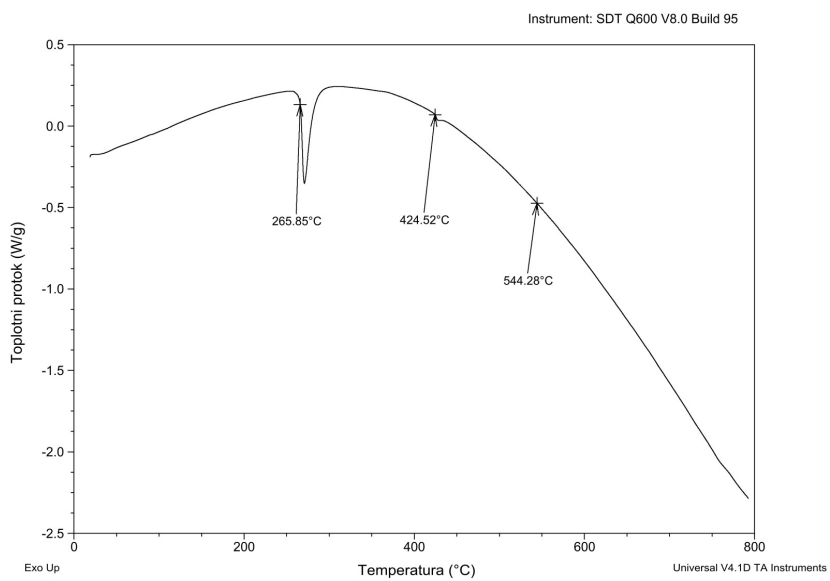
a) DTA kriva za uzorak F1



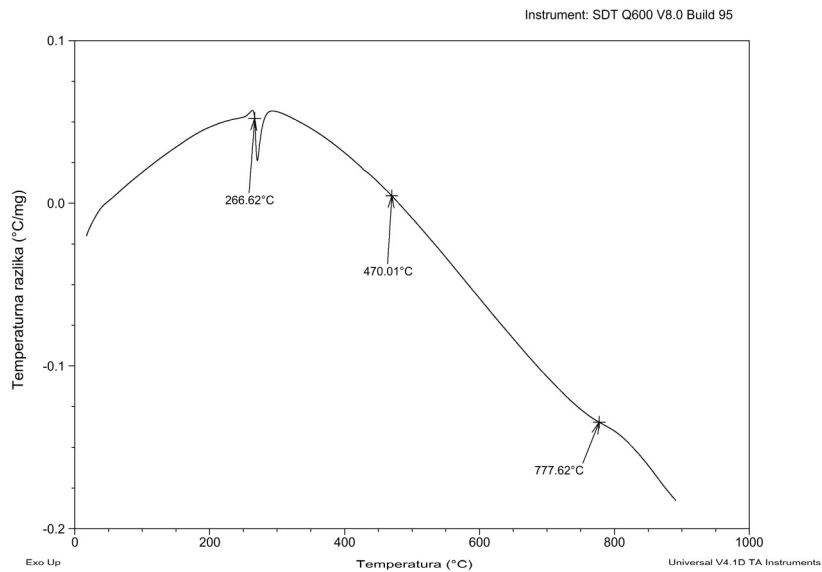
b) DTA kriva za uzorak G1



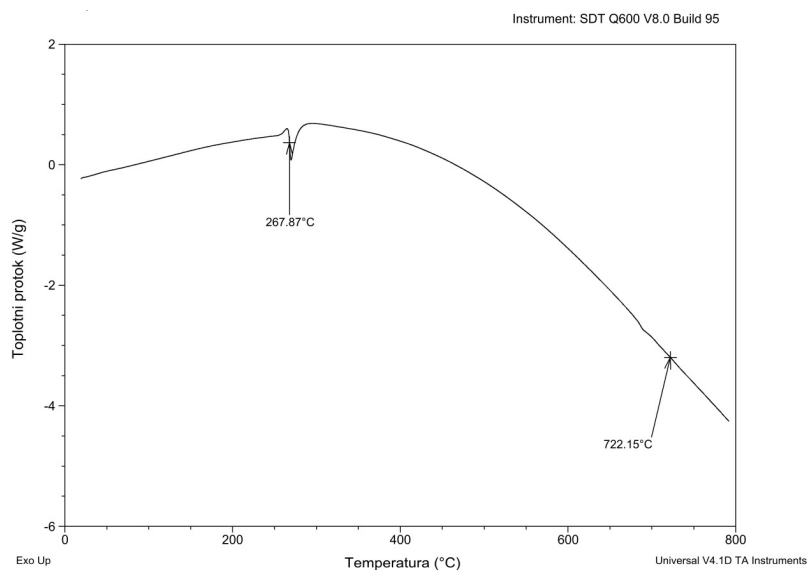
c) DTA kriva za uzorak H1



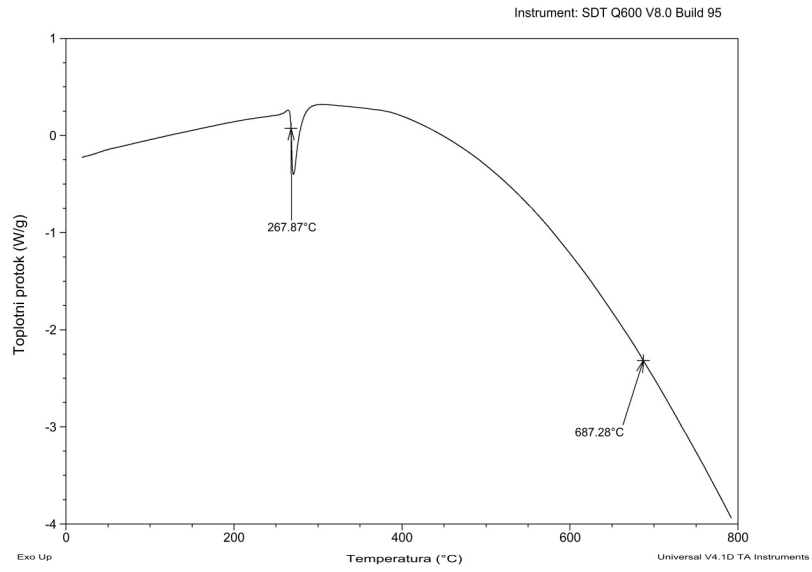
d) DSC kriva za uzorak J1



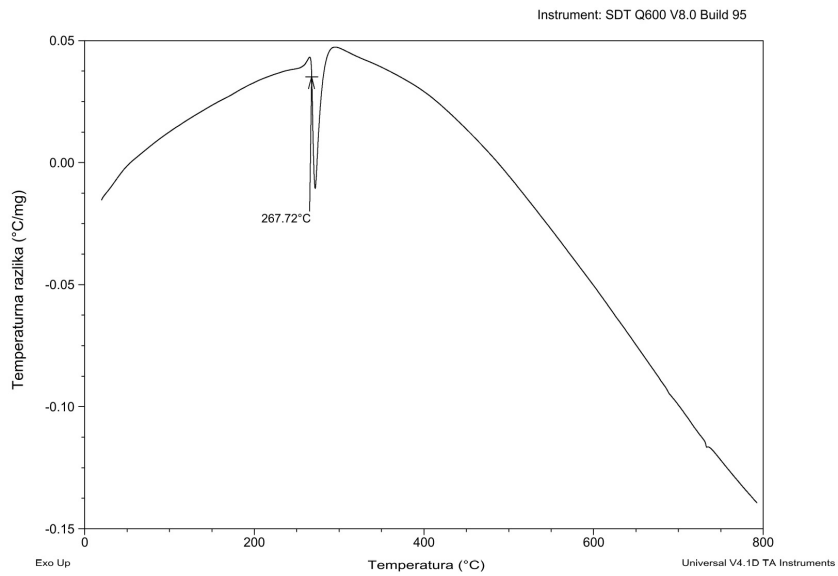
e) DTA kriva za uzorak F2



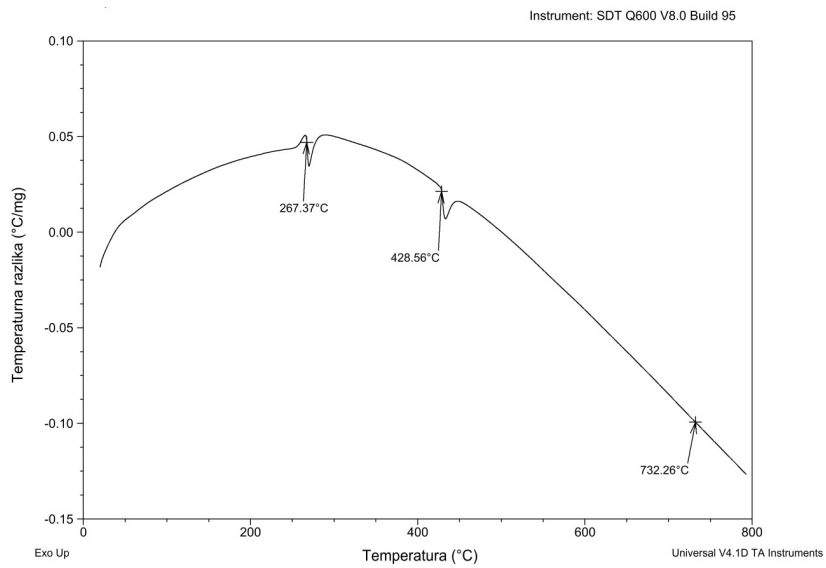
f) DSC kriva za uzorak G2



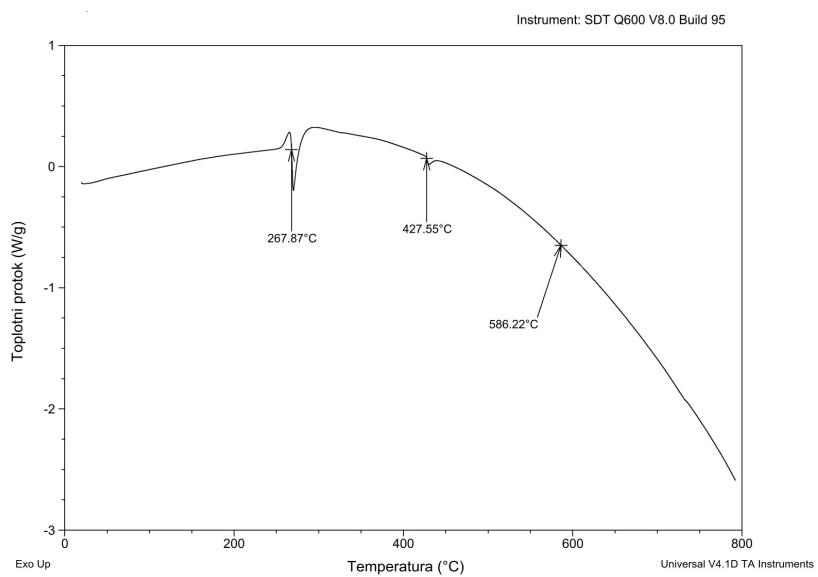
g) DSC kriva za uzorak H2



h) DTA kriva za uzorak J2

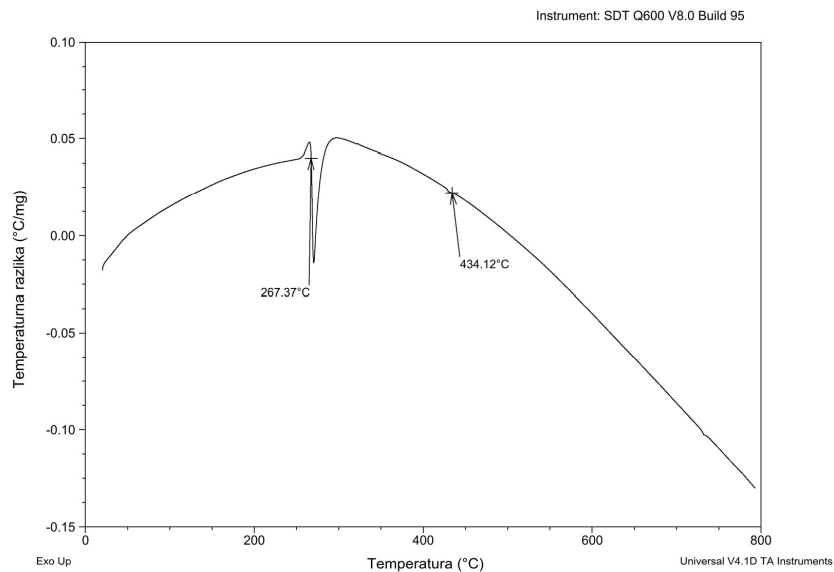


i) DTA kriva za uzorak G3



j) DSC kriva za uzorak H3





k) DTA kriva za uzorak J3

Slika 24. DTA/DSC krive odabranih uzoraka legura Bi-Cu-Ni ternarnog sistema (a-k)

### 6.2.3. Termodinamička optimizacija Bi-Cu-Ni sistema

Fazni dijagram Bi-Cu-Ni ternarnog sistema proračunat je CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) metodom [107, 108]. Osnovni matematički princip koji se koristi za proračun fazne ravnoteže je minimizacija ukupne Gibbsove energije sistema za datu temperaturu, pritisak i ukupni sastav. Ovaj pristup je zajednički za sve trenutno dostupne softverske pakete za modelovanje termodinamičkih osobina i faznih dijagrama višekomponentnih sistema.

Prema polaznim termodinamičkim podacima, u ispitivanom ternarnom sistemu Bi-Cu-Ni prisutno je pet faza: tečna faza (LIQUID), romboedarska faza sa Bi kao glavnim konstituentom RHOMBO\_A7 (Bi), površinski centrirani kubni čvrsti rastvor sa Cu i Ni kao glavnim konstituentima FCC\_A1 (Cu,Ni), intermedijatna faza BiNi i intermetalno jedinjenje Bi<sub>3</sub>Ni. Navedene faze sa adekvatnim kristalografskim podacima date su u tabeli 5.

Tabela 5. Razmatrane faze, kristalografski podaci i nazivi u bazama podataka [113]

Uobičajeni naziv	Naziv faze	"Strukturbericht" simbol	Pearson-ov simbol
Tečnost (Liquid)	LIQUID		
(Bi)	RHOMBO_A7	A7	<i>hR2</i>
(Cu) (Ni)	FCC_A1	A1	<i>cF4</i>
NiBi <sub>3</sub>	BI <sub>3</sub> NI	...	...
NiBi	BINI	<i>B8</i> <sub>1</sub>	<i>hP4</i>

Gibbsova energija tečne faze opisuje se termodinamičkim modelom neuređenog supstitucijskog rastvora, gde se za opis ekscesne Gibbsove energije koristi Redlich-Kister polinomski izraz. Uzimajući kao primer *A-B-C* ternarni sistem, Gibbsova energija tečnog ili čvrstog supstitucijskog rastvora izražava se na sledeći način:

$$\begin{aligned}
 G_m^\phi &= x_A^\phi G_A^\phi + x_B^\phi G_B^\phi + x_C^\phi G_C^\phi + RT(x_A^\phi \ln x_A^\phi + x_B^\phi \ln x_B^\phi + x_C^\phi \ln x_C^\phi) + G^E(T, x_B) \\
 G^E(T, x_B) &= x_A^\phi x_B^\phi L_{A,B}^\phi + x_A^\phi x_C^\phi L_{A,C}^\phi + x_B^\phi x_C^\phi L_{B,C}^\phi + x_A^\phi x_B^\phi x_C^\phi L_{A,B,C}^\phi \\
 L_{i,j}^\phi &= \sum_{n=0}^n L_{i,j}^{(n)\phi} (x_i - x_j)^n \\
 L_{A,B,C}^\phi &= x_A^\phi L_{A,B,C}^\phi + x_B^\phi L_{A,B,C}^\phi + x_C^\phi L_{A,B,C}^\phi
 \end{aligned} \tag{6}$$

gde su  $L_{i,j}$  ( $i, j = A, B, C$ ) i  $L_{A,B,C}$  binarni i ternarni temperaturno zavisni interakcioni parametri optimizirani na osnovu raspoloživih termodinamičkih podataka i podataka o faznoj ravnoteži ispitivanog sistema.

Intermedijatna BiNi faza je stabilna u širem koncentracijskom opsegu. Gibbsova energija ove faze opisuje se primenom tzv. modela podrešetke, koji su predložili Hillert i Staffansson [114]. Pod pretpostavkom ovog modela po kojem se kristalna rešetka BiNi faze sastoji od tri podrešetke izraženo sledećom formulom  $(\text{Bi})_{0.333}(\text{Ni})_{0.333}(\text{Bi}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Va})_{0.333}$ , Gibbsova energija BiNi faze može se izraziti kao:

$$\begin{aligned}
 G_m^{\text{BiNi}} &= y_{\text{Bi}} G_{\text{Bi:Ni:Bi}}^{\text{BiNi}} + y_{\text{Cu}} G_{\text{Bi:Ni:Cu}}^{\text{BiNi}} + y_{\text{Ni}} G_{\text{Bi:Ni:Ni}}^{\text{BiNi}} + y_{\text{Va}} G_{\text{Bi:Ni:Va}}^{\text{BiNi}} + \\
 &0.333RT(y_{\text{Bi}} \ln y_{\text{Bi}} + y_{\text{Cu}} \ln y_{\text{Cu}} + y_{\text{Ni}} \ln y_{\text{Ni}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + G^E
 \end{aligned} \tag{7}$$

gde je Gibbsova ekscesna energija  $G^E$  predstavljena na sledeći način:

$$\begin{aligned}
 G^E &= y_{\text{Bi}} y_{\text{Cu}} \sum_i L_{\text{Bi:Ni:Bi,Cu}}^{\text{BiNi}} (y_{\text{Bi}} - y_{\text{Cu}})^i + y_{\text{Bi}} y_{\text{Ni}} \sum_i L_{\text{Bi:Ni:Bi,Ni}}^{\text{BiNi}} (y_{\text{Bi}} - y_{\text{Ni}})^i + y_{\text{Bi}} y_{\text{Va}} \sum_i L_{\text{Bi:Ni:Bi,Va}}^{\text{BiNi}} (y_{\text{Bi}} - y_{\text{Va}})^i \\
 &+ y_{\text{Cu}} y_{\text{Ni}} \sum_i L_{\text{Bi:Ni:Cu,Ni}}^{\text{BiNi}} (y_{\text{Cu}} - y_{\text{Ni}})^i + y_{\text{Cu}} y_{\text{Va}} \sum_i L_{\text{Bi:Ni:Cu,Va}}^{\text{BiNi}} (y_{\text{Cu}} - y_{\text{Va}})^i + y_{\text{Ni}} y_{\text{Va}} \sum_i L_{\text{Bi:Ni:Ni,Va}}^{\text{BiNi}} (y_{\text{Ni}} - y_{\text{Va}})^i
 \end{aligned} \tag{8}$$

a promenljiva  $y_i$  je molski udeo Bi, Cu, Ni i Va na navedenim podrešetkama, respektivno.

Parametri  $G_{*:*:*}^{\text{BiNi}}$  predstavljaju Gibbsovu energiju jedinjenja BiNi kada su prva, druga i treća podrešetka zaposednute samo jednim od elemenata, dok  $L_{\text{Bi:Ni:a,b}}^{\text{BiNi}}$  predstavlja  $i$ -ti interakcioni parametar između Bi, Cu, Ni i Va na trećoj podrešetki.

Gibbsova energija  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  jedinjenja se određuje kao kod stehiometrijskih jedinjenja korišćenjem jednačine:

$$G_m^{\text{Bi}_3\text{Ni}} = 3G_{\text{Bi}}^{\text{SER}} + G_{\text{Ni}}^{\text{SER}} + \Delta G_{\text{Bi}_3\text{Ni}}^f \quad (9)$$

gde  $\Delta G_{\text{Bi}_3\text{Ni}}^f$  predstavlja Gibbsovu energiju formiranja jednog mola  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  jedinjenja i izražava se na sledeći način:

$$\Delta G_{\text{Bi}_3\text{Ni}}^f = A + BT. \quad (10)$$

Čisti čvrsti elementi na temperaturi 298,15 K i na pritisku od 1 bara u njihovoj stabilnoj kristalnoj strukturi su uzeti kao referentno stanje (Standard Element Reference - SER). Zavisnosti molarnih Gibbsovih energija elemenata u stabilnim i metastabilnim stanjima u funkciji od temperature su preuzete iz verzije 4.4 SGTE Unary Database (Scientific Group Thermodata Europe) [99].

Za termodinamičko modelovanje ternarnog Bi-Cu-Ni sistema korišćeni su eksperimentalni rezultati fazne ravnoteže iz literature [9], zajedno sa DTA/DSC rezultatima iz ovog rada.

Termodinamičke osobine ternarnih faza optimizirane su korišćenjem PARROT modula sadržanog u bazi podataka korišćenog Thermo-Calc termodinamičkog softvera [115].

Procedura termodinamičke optimizacije se sastoji u izboru termodinamičkog modela za svaku pojedinačnu fazu u ispitivanom sistemu, kako je ranije opisano, analizi raspoloživih eksperimentalnih podataka i primeni metode nelinearne regresije u cilju određivanja seta termodinamičkih parametara kojima se minimizira ukupno odstupanje između eksperimentalnih podataka i proračunatih vrednosti.

Optimizirani binarni termodinamički parametri preuzeti iz literature, zajedno sa ternernim parametrima određenim u ovom radu, dati su u tabeli 6.

Tabela 6. Optimizirani termodinamički parametri Bi-Cu-Ni sistema iz literature i ovog rada

Faza i termodinamički model	Termodinamički parametri	Literatura
LIQUID (Bi, Cu, Ni)	${}^0L_{Bi,Cu}^{LIQUID} = 23844.75 - 9.84341T$	[36]
	${}^1L_{Bi,Cu}^{LIQUID} = -1260.32 - 1.19289T$	[36]
	${}^0L_{Bi,Ni}^{LIQUID} = -6440 + 13.288T$	[48,49]
	${}^1L_{Bi,Ni}^{LIQUID} = -11315 - 1.457T$	[48,49]
	${}^0L_{Cu,Ni}^{LIQUID} = 12048.61 + 1.29893T$	[66]
	${}^1L_{Cu,Ni}^{LIQUID} = -1861.61 + 0.94201T$	[66]
	${}^0L_{Bi,Cu,Ni}^{LIQUID} = -10000$	Ovaj rad
	${}^1L_{Bi,Cu,Ni}^{LIQUID} = 0$	Ovaj rad
FCC_A1 (Bi,Cu,Ni) <sub>1</sub> (Va) <sub>1</sub>	${}^0L_{Bi,Cu:Va}^{FCC\_A1} = 77868.73$	[36]
	${}^0L_{Bi,Ni:Va}^{FCC\_A1} = 20000 + 12.5T$	[49]
	${}^0L_{Cu,Ni:Va}^{FCC\_A1} = 8047.72 + 3.42217T$	[66]
	${}^1L_{Cu,Ni:Va}^{FCC\_A1} = -2041.3 + 0.99714T$	[66]
	${}^0T_{Cu,Ni:Va}^{FCC\_A1} = -935.5$	[66]
	${}^1T_{Cu,Ni:Va}^{FCC\_A1} = -594.9$	[66]
	${}^0\beta_{Cu,Ni:Va}^{FCC\_A1} = -0.7316$	[66]
	${}^1\beta_{Cu,Ni:Va}^{FCC\_A1} = -0.3174$	[66]
BINI (Bi) <sub>0.333</sub> (Ni) <sub>0.333</sub> (Bi,Cu,Ni, Va) <sub>0.333</sub>	$G_{Bi:Ni:Bi}^{BiNi} = 0 + 0.666G_{Bi}^{SER} + 0.333G_{Ni}^{SER}$	[49]
	$G_{Bi:Ni:Va}^{BiNi} = -3550 + 0.333G_{Bi}^{SER} + 0.333G_{Ni}^{SER}$	[49]
	${}^0L_{Bi:Ni:Bi,Va}^{BiNi} = -1647 + 1.434T$	[49]
	$G_{Bi:Ni:Ni}^{BiNi} = 3000 + 0.333G_{Bi}^{SER} + 0.666G_{Ni}^{SER}$	Ovaj rad
	$G_{Bi:Ni:Cu}^{BiNi} = -1000 + 0.333G_{Bi}^{SER} + 0.333G_{Ni}^{SER} + 0.333G_{Cu}^{SER}$	Ovaj rad

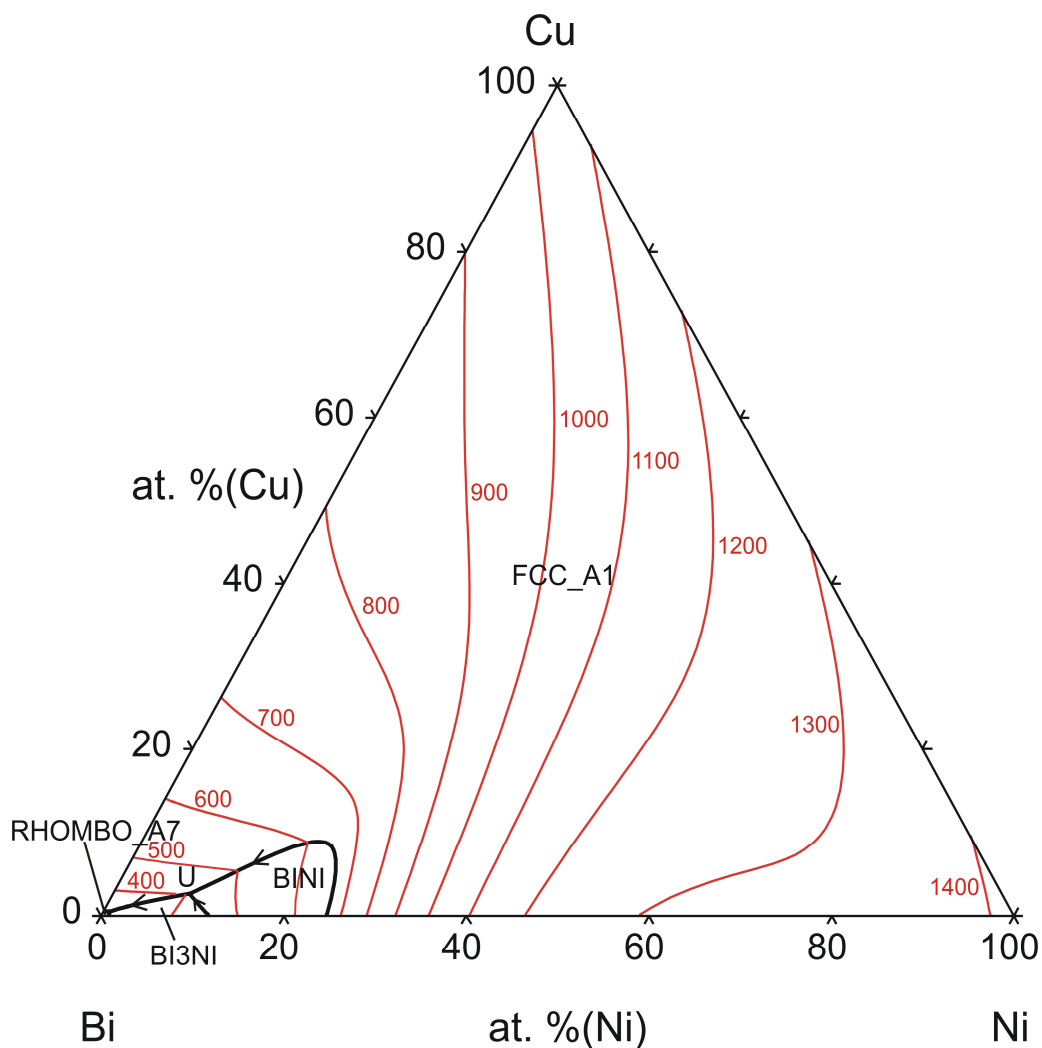
	${}^0L_{Bi:Ni:Cu,Va}^{BiNi} = 0$	Ovaj rad
	${}^0L_{Bi:Ni:Ni,Va}^{BiNi} = 0$	Ovaj rad
	${}^0L_{Bi:Ni:Bi,Cu}^{BiNi} = -9000$	Ovaj rad
	${}^0L_{Bi:Ni:Bi,Ni}^{BiNi} = 0$	Ovaj rad
	${}^0L_{Bi:Ni:Cu,Ni}^{BiNi} = 0$	Ovaj rad
BI <sub>3</sub> NI (Bi) <sub>0.75</sub> (Ni) <sub>0.25</sub>	$G_{Bi:Ni}^{Bi_3Ni} = -5395 + 0.75G_{Bi}^{SER} + 0.25G_{Ni}^{SER}$	[49]

## 6.2.4. Optimiziran fazni dijagram Bi-Cu-Ni trojnog sistema

### 6.2.4.1. Likvidus projekcija i nonvarijantne reakcije

Na slici 25. predstavljena je proračunata likvidus projekcija ispitivanog Bi-Cu-Ni ternarnog sistema. Dve nonvarijantne reakcije, ternarna eutektička reakcija (E1) i ternarna kvazi-peritektička reakcija (U1) su proračunate u ovom ternarnom sistemu. Identifikovana su i četiri područja primarne kristalizacije - FCC\_A1, BINI, BI<sub>3</sub>NI, RHOMBO\_A7.

Proračunate temperature nonvarijantnih reakcija, uključujući tečnu fazu i sastave tečne faze, iz literature [9] i ovog rada dati su zajedno u tabeli 7.



Slika 25. Proračunata likvidus projekcija ternarnog sistema Bi-Cu-Ni

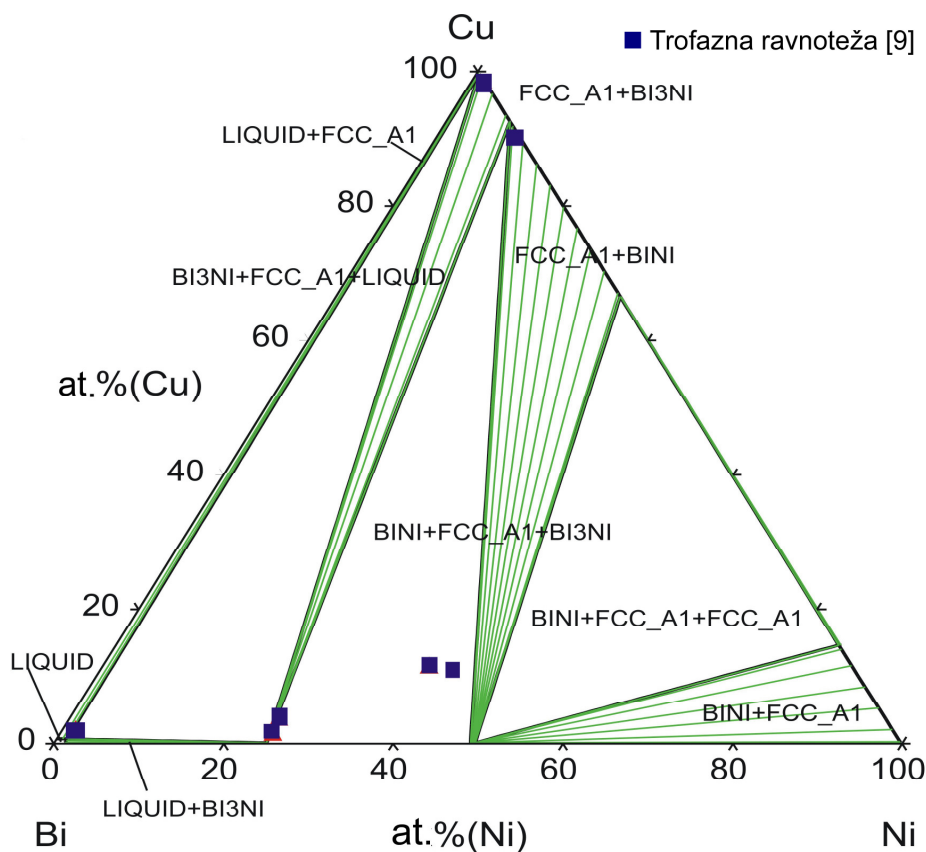
Tabela 7. Proračunate nonvarijantne reakcije Bi-Cu-Ni ternarnog sistema iz literature [9] i ovog rada

Reakcija	Tip	Temperatura (°C)	Sastav tečne faze		
			at.% Bi	at.% Cu	at.% Ni
LIQUID + BINI ↔ FCC_A1 + BI <sub>3</sub> NI	U1	428,7 Ref. [9] 430,5 ovaj rad	89,6 89,1	3,7 2,5	6,7 8,4
LIQUID ↔ FCC_A1 + BI <sub>3</sub> NI + RHOMBO_A7	E1	269,1 Ref. [9] 268,7 ovaj rad	98,9 98,8	0,5 0,4	0,6 0,8

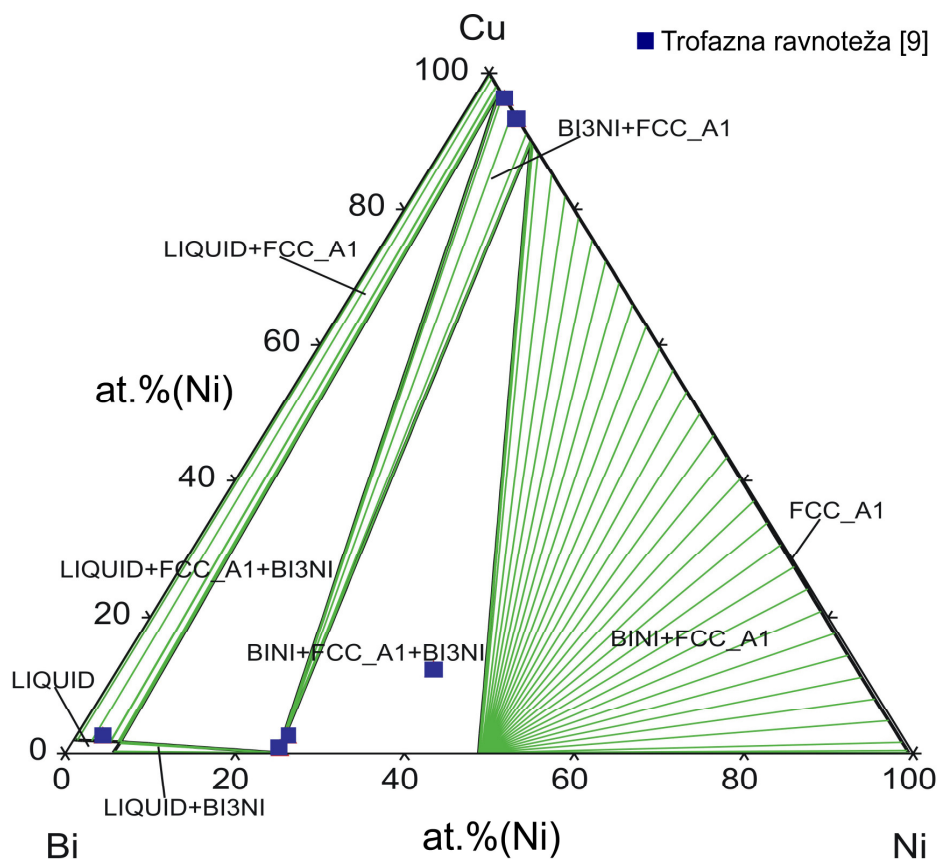
Uočljivo je da se temperatura ternarnog eutektikuma ne razlikuje značajno u odnosu na binarne eutektičke temperature graničnih binarnih sistema Bi-Cu i Bi-Ni.

## 6.2.4.2. Izotermalni presecci

Proračun faznog dijagrama ternarnog Bi-Cu-Ni sistema CALPHAD metodom, u prvom stupnju je urađen korišćenjem samo termodinamičkih podataka za sastavne binarne sisteme. Na ovaj način izvršeno je termodinamičko predviđanje faznog dijagrama Bi-Cu-Ni sistema na 300°C, 400°C i 500°C. Dobijeni izotermalni presecci zajedno sa eksperimentalnim rezultatima iz literature [9], prikazani su na slikama 26-28.

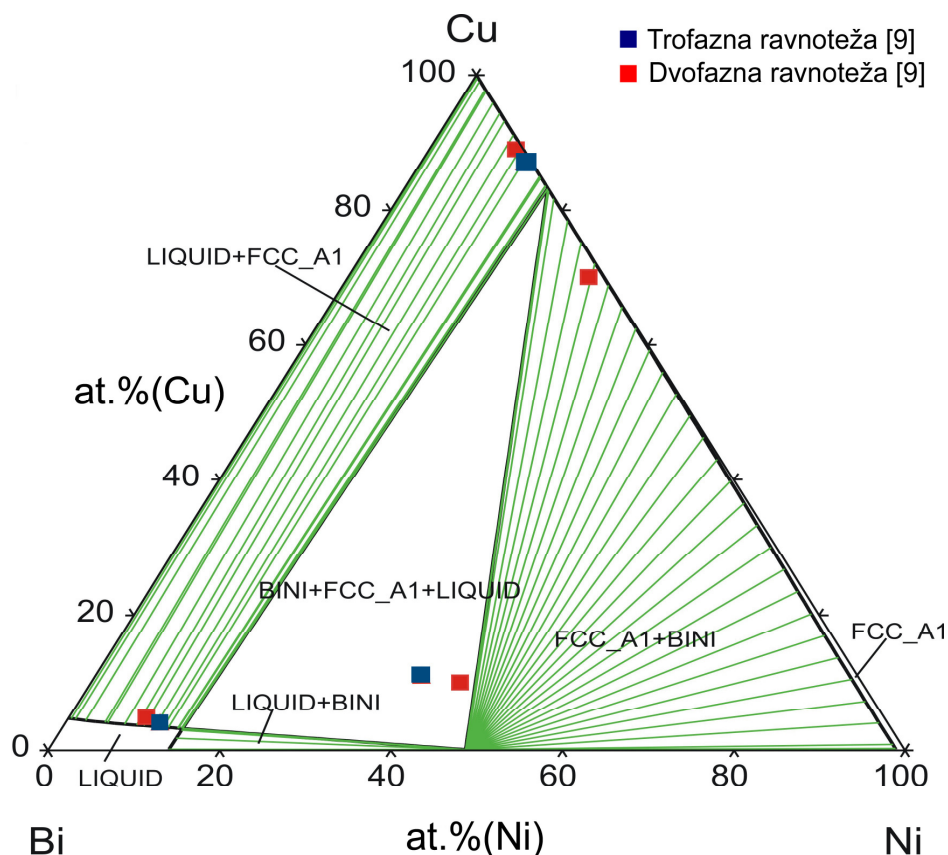


Slika 26. Proračunati izotermalni presek Bi-Cu-Ni sistema na 300°C na osnovu termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme zajedno sa eksperimentalnim rezultatima iz literature [9]



Slika 27. Proračunati izotermalni presek Bi-Cu-Ni sistema na  $400^{\circ}\text{C}$  na osnovu termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme zajedno sa eksperimentalnim rezultatima iz literature [9]



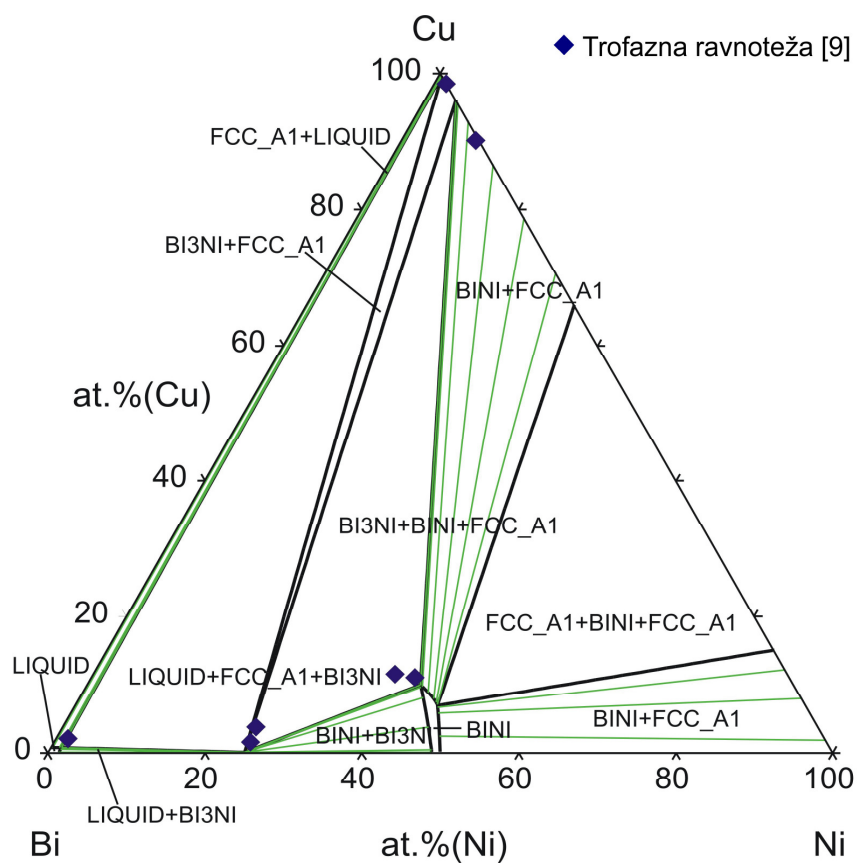


Slika 28. Proračunati izotermalni presek Bi-Cu-Ni sistema na 500°C na osnovu termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme zajedno sa eksperimentalnim rezultatima iz literature [9]

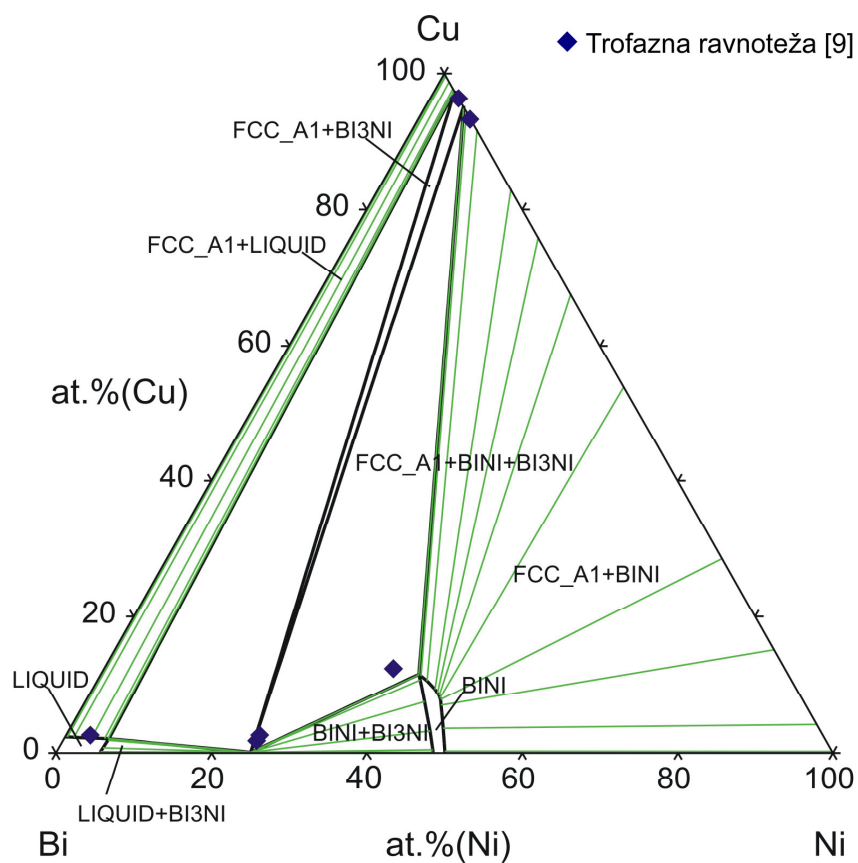
Nakon poređenja, na ovaj način proračunatih izotermalnih preseka, sa eksperimentalnim rezultatima iz literature [9], ustanovljeno je da termodinamičko predviđanje fazne ravnoteže Bi-Cu-Ni sistema pokazuje određena odstupanja od eksperimentalnih rezultata. Najveća razlika između proračunatih i eksperimentalnih rezultata se odnosi na eksperimentalno potvrđenu rastvorljivost bakra u BiNi fazi (11,5 at.%). Jedan od glavnih ciljeva termodinamičke optimizacije je modelovanje Gibbsove energije BiNi faze, kako bi se izvršila korekcija proračunatog faznog dijagrama tj. definisalo novo, šire, područje stabilnosti BiNi faze.

Nakon definisanja dodatnih termodinamičkih parametara za BiNi i liquid fazu, prikazanim u tabeli 6., ponovo je izvršen proračun faznog dijagrama Bi-Cu-Ni sistema na 300°C, 400°C i 500°C ovog puta uzimajući u proračun i dodatne parametre.

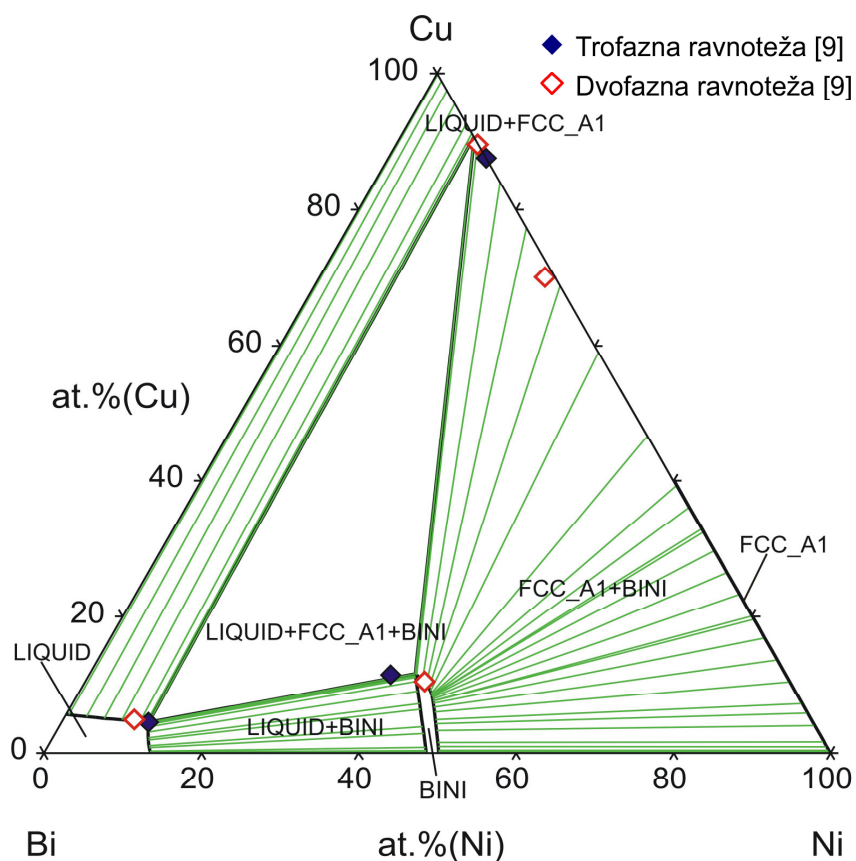
Optimizirani izotermalni preseki Bi-Cu-Ni ternarnog sistema na 300°C, 400°C i 500°C, zajedno sa eksperimentalnim rezultatima iz literature [9], prikazani su na slikama 29-31. Puni simboli na slikama označavaju trofaznu ravnotežu, a prazni dvofaznu.



Slika 29. Optimiziran izotermalni presek Bi-Cu-Ni sistema na 300°C zajedno sa eksperimentalnim rezultatima iz literature [9]



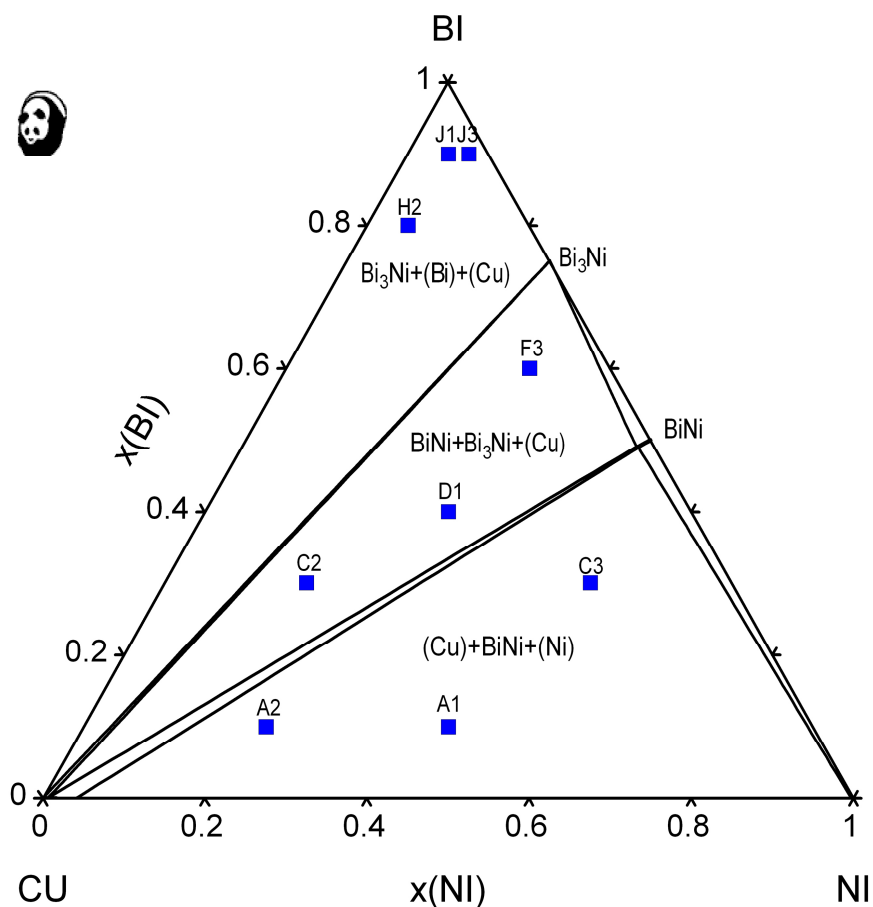
Slika 30. Optimiziran izotermalni presek Bi-Cu-Ni sistema na 400°C zajedno sa eksperimentalnim rezultatima iz literature [9]



Slika 31. Optimiziran izotermalni presek Bi-Cu-Ni sistema na 500°C zajedno sa eksperimentalnim rezultatima iz literature [9]

Uočljivo je dobro slaganje optimiziranih faznih dijagrama izotermalnih preseka Bi-Cu-Ni sistema sa eksperimentalnim rezultatima. Detektovani sastavi pojedinačnih faza odgovaraju proračunatim vrednostima i kreću se u granicama dozvoljene eksperimentalne greške. Područja stabilnosti faza su u dobrom slaganju sa eksperimentalnim rezultatima. Može se videti da je proračunata rastvorljivost bakra u BiNi fazi na 300°C, 400°C i 500°C u dobrom slaganju sa eksperimentalnim rezultatima.

Na slici 32. prikazan je optimizirani izotermalni presek Bi-Cu-Ni ternarnog sistema na sobnoj temperaturi, zajedno sa označenim ukupnim sastavima eksperimentalno ispitivanih legura u ovom radu, korišćenjem SEM-EDS analize (tabela 3.).



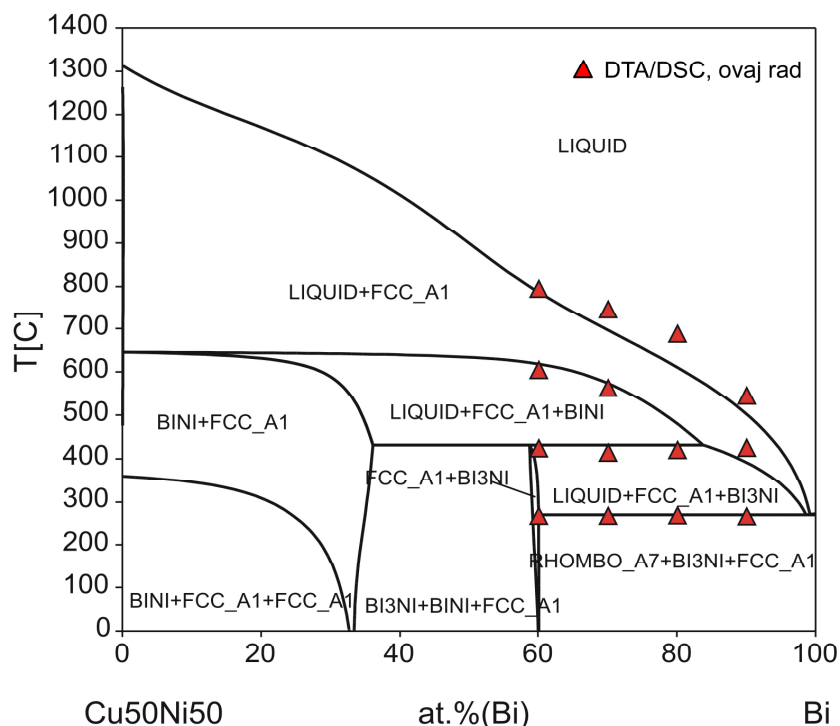
Slika 32. Optimiziran izotermalni presek Bi-Cu-Ni sistema na 25°C zajedno sa označenim ukupnim sastavima eksperimentalno ispitivanih uzoraka

Upoređivanjem eksperimentalnih rezultata ovog rada, datih u tabeli 3. i termodinamičkog predviđanja dobija se dobro međusobno slaganje. Međutim, eksperimentalno utvrđena rastvorljivost Cu u NiBi fazi je nešto veća od proračunate prikazane na slici 32. Takođe, eksperimentalno dobijene rastvorljivosti Bi i Ni u (Cu) i Bi i Cu u (Ni) čvrstom rastvoru su veće od proračunatih datih na slici 32. Razlog za ovo neslaganje je verovatno spora difuziona kinetika ovih legura na sobnoj temperaturi i dugo vreme potrebno da se dostigne ravnotežno stanje.

## 6.2.4.3. Vertikalni preseci

Pored proračuna izotermalnih preseka Bi-Cu-Ni sistema na 300°C, 400°C, 500°C i 25°C izvršen je i proračun karakterističnih vertikalnih preseka. Analizirani su odabrani vertikalni preseci iz ugla bizmuta sa sledećim molskim odnosima: Cu:Ni=1:1, Cu:Ni=3:1 i Cu:Ni=1:3.

Ovi optimizirani fazni dijagrami, zajedno sa DTA/DSC rezultatima iz ovog rada prikazani su na slikama 33-35.

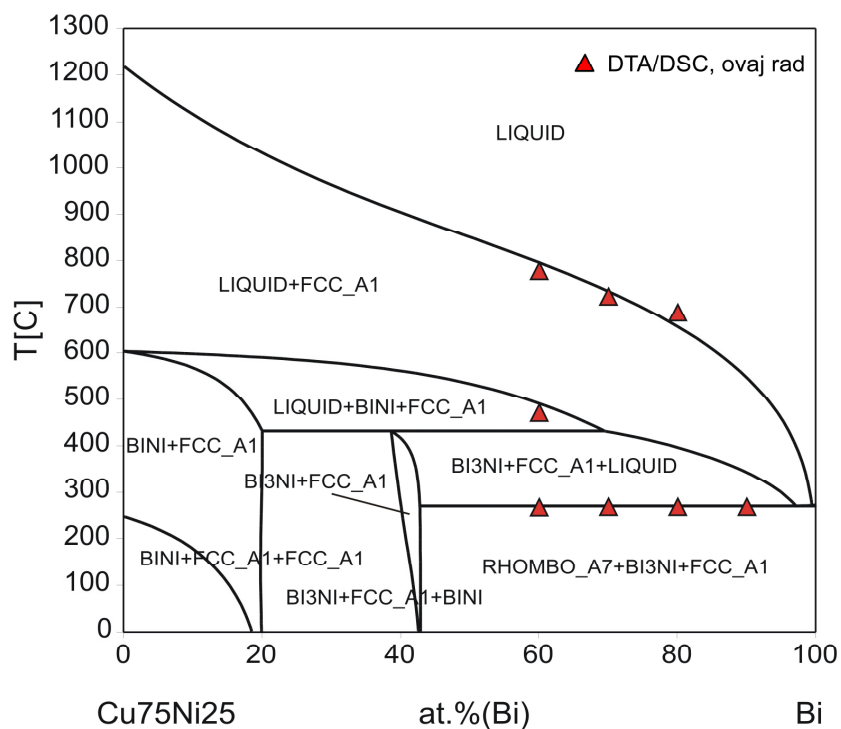


Slika 33. Proračunati vertikalni presek Bi-Cu-Ni sistema sa  $x_{Cu}:x_{Ni}=1:1$  upoređen sa rezultatima termijske analize iz ovog rada

U vertikalnom preseku Bi-CuNi se javlja područje primarne kristalizacije LIQUID+FCC\_A1, kao i kristalizaciona područja LIQUID+FCC\_A1+BINI i LIQUID+FCC\_A1+BI3NI. Kroz ovaj presek prolaze ravni sledećih nonvarijantnih reakcija na datim proračunatim temperaturama:

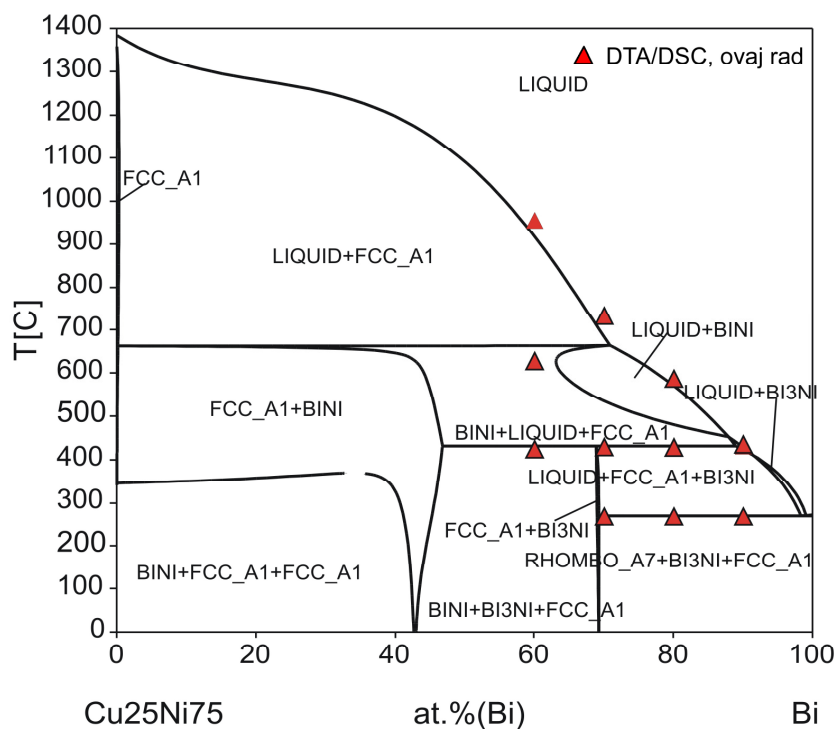
- ternarna kvazi-peritektička reakcija na 430,5 °C: LIQUID+BINI $\leftrightarrow$ FCC\_A1+BI<sub>3</sub>NI (U1)
- ternarna eutektička reakcija na 268,7 °C: LIQUID $\leftrightarrow$ FCC\_A1+BI<sub>3</sub>NI+RHOMBO\_A7 (E1)

DTA/DSC rezultati iz ovog rada su u veoma dobrom slaganju sa proračunatim faznim dijagramom.



Slika 34. Proračunati vertikalni presek Bi-Cu-Ni sistema sa  $x_{Cu}:x_{Ni}=3:1$  upoređen sa rezultatima termijske analize iz ovog rada

Navedene nonvarijantne reakcije se javljaju i u delu koncentracijskog opsega Bi-Cu<sub>3</sub>Ni preseka, prikazanog na slici 34. Ovaj presek takođe sadrži identična kristalizaciona područja. Rezultati DTA/DSC analize iz ovog rada su u dobrom slaganju sa proračunatim faznim dijagramom, mada se primećuje da određene temperature faznih transformacija nisu detektovane.



Slika 35. Proračunati vertikalni presek Bi-Cu-Ni sistema sa  $x_{Cu}:x_{Ni}=1:3$  upoređen sa rezultatima termijske analize iz ovog rada

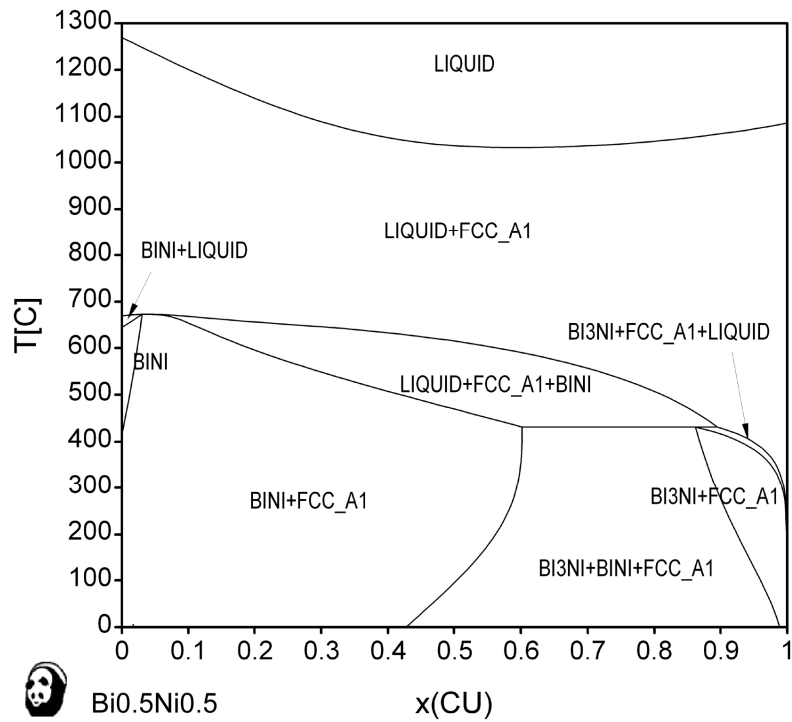
Vertikalni Bi-CuNi3 presek prikazan na slici 35. prolazi kroz tri područja primarne kristalizacije: LIQUID+FCC\_A1, LIQUID+BINI i LIQUID+BI3NI. Ovaj presek kao i prethodna dva seku ravni navedenih nonvarijantnih reakcija na proračunatim temperaturama. I u ovom slučaju, eksperimentalni rezultati termalne analize iz ovog rada su u veoma dobrom slaganju sa proračunatim faznim dijagramom.

Pored gore navedenih proračunatih vertikalnih preseka (slike 33-35.), koji su upoređeni sa eksperimentalnim rezultatima termalne analize (DTA/DSC) iz ovog rada, proračunat je i vertikalni presek Bi-Cu-Ni sistema sa 40 at.% Cu.

Optimiziran fazni dijagram Bi-Cu-Ni sistema sa 40 at.% Cu, zajedno sa literaturnim eksperimentalnim rezultatima [9] prikazan je na slici 36.





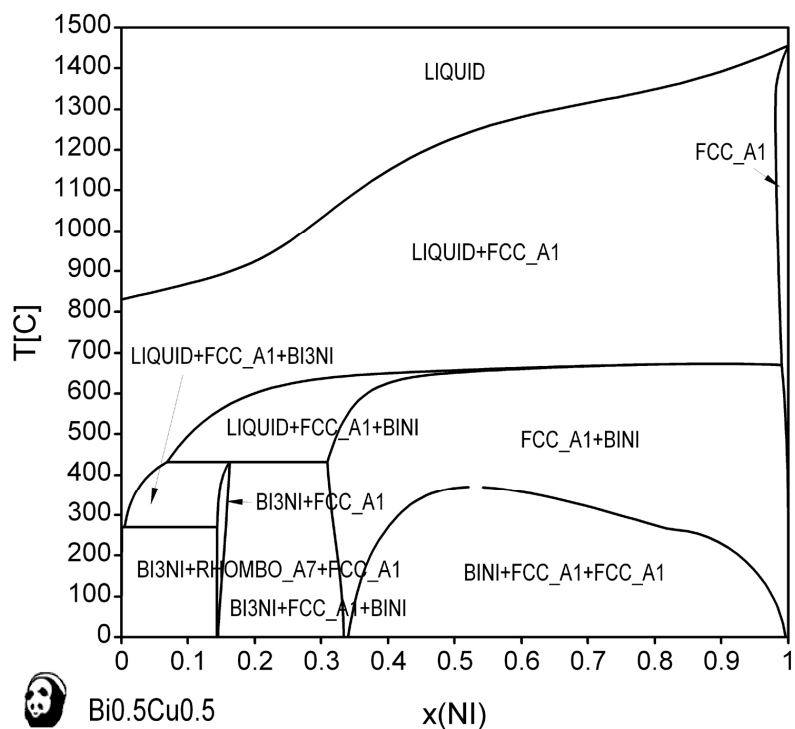


Slika 37. Proračunati vertikalni presek Bi-Cu-Ni sistema sa  $x_{Bi}:x_{Ni}=1:1$

Vertikalni Cu-BiNi presek prolazi kroz LIQUID+FCC\_A1 područje primarne kristalizacije. Horizontalna linija odgovara nonvarijantnoj reakciji, datoj u tabeli 7:

-ternarna kvazi-peritektička reakcija na 430,5 °C: LIQUID+BINI $\leftrightarrow$ FCC\_A1+BI<sub>3</sub>NI (U1)

Na slici 38. prikazan je optimiziran fazni dijagram Ni-BiCu preseka.



Slika 38. Proračunati vertikalni presek Bi-Cu-Ni sistema sa  $x_{Bi}:x_{Cu}=1:1$

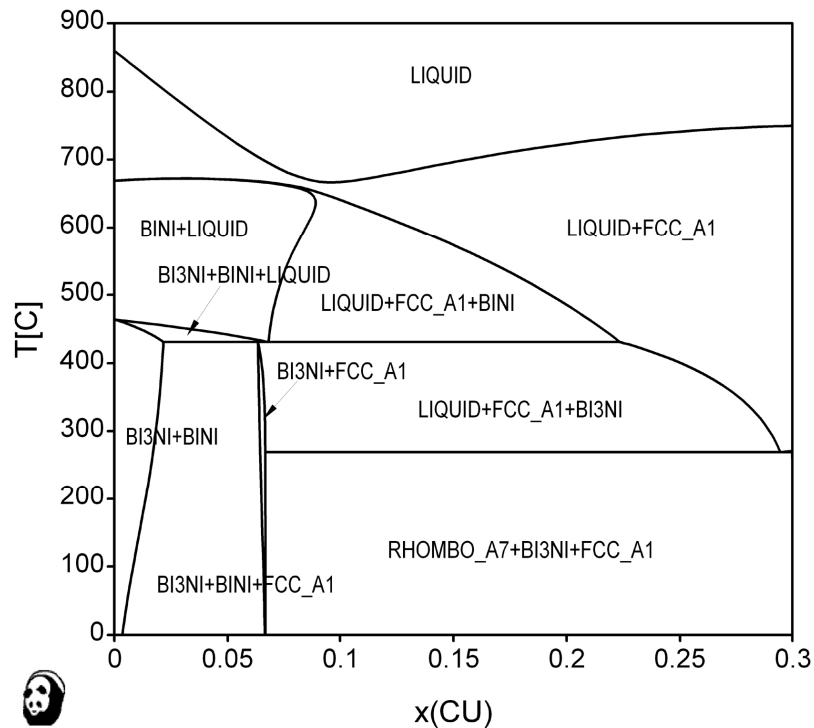
U delu koncentracijskog opsega Ni-BiCu preseka javljaju se obe proračunate nonvarijantne reakcije date u tabeli 7:

-ternarna kvazi-peritektička reakcija na 430,5 °C:  $LIQUID+BINI \leftrightarrow FCC\_A1+BI_3NI$  (U1)

-ternarna eutektička reakcija na 268,7 °C:  $LIQUID \leftrightarrow FCC\_A1+BI_3NI+RHOMBO\_A7$  (E1)

I ovaj presek sadrži LIQUID+FCC\_A1 područje primarne kristalizacije.

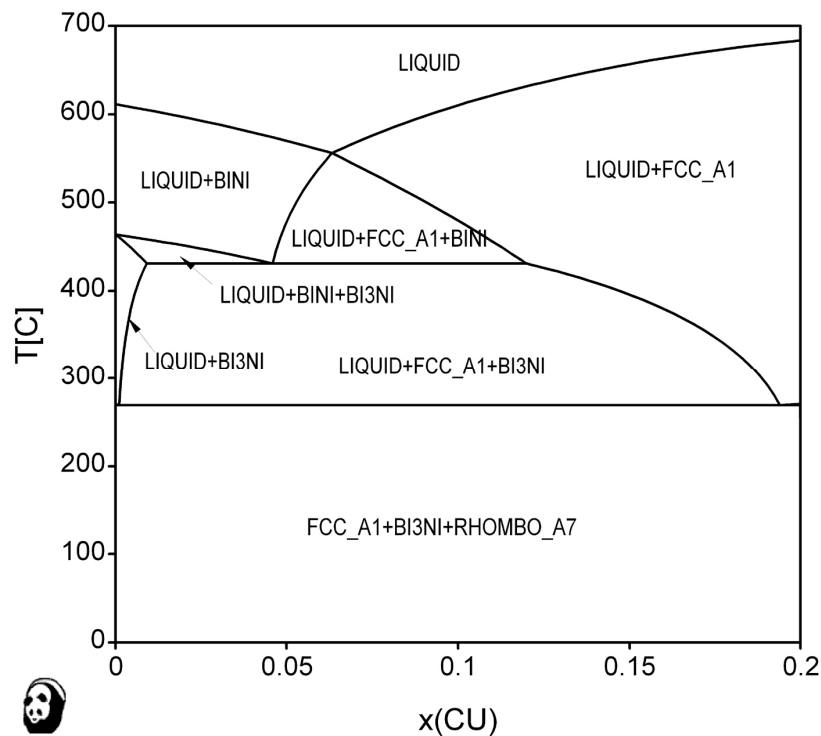
Optimiziran fazni dijagram Bi-Cu-Ni sistema sa konstantnim molaskim udelom bizmuta  $x_{Bi}=0,7$  prikazan je na slici 39.



Slika 39. Proračunati vertikalni presek Bi-Cu-Ni sistema sa  $x_{Bi}=0,7$

Kao što se može videti dati vertikalni presek prolazi kroz jedno područje primarne kristalizacije LIQUID+FCC\_A1. I ovaj presek seku ravni obe nonvarijantne reakcije (U1) i (E1) na proračunatim temperaturama.

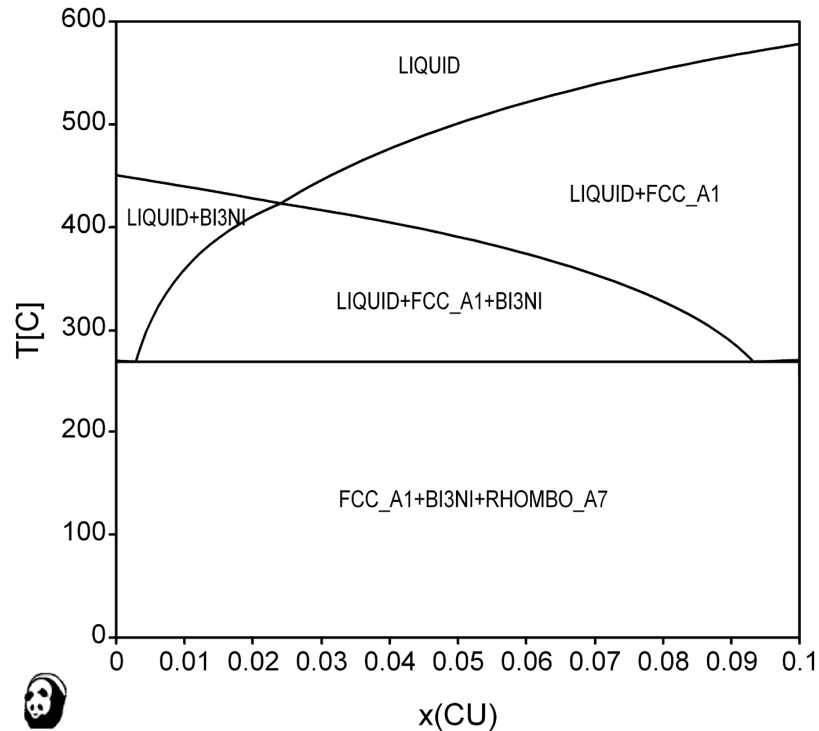
Proračunati optimiziran fazni dijagram Bi-Cu-Ni sistema sa konstantnim moljskim udelom bizmuta  $x_{Bi}=0,8$  prikazan je na slici 40.



Slika 40. Proračunati vertikalni presek Bi-Cu-Ni sistema sa  $x_{Bi}=0,8$

Ovaj vertikalni presek odlikuje postojanje dva područja primarne kristalizacije LIQUID+BINI i LIQUID+FCC\_A1, koja se preklapaju i formiraju kristalizaciono područje LIQUID+FCC\_A1+BINI. Kroz ovaj presek takođe prolaze ravni obe nonvarijantne reakcije (U1) i (E1) na datim proračunatim temperaturama.

Na slici 41. prikazan je optimiziran fazni dijagram Bi-Cu-Ni sistema sa konstantnim molskim udelom bizmuta  $x_{Bi}=0,9$ .



Slika 41. Proračunati vertikalni presek Bi-Cu-Ni sistema sa  $x_{Bi}=0,9$

U ovom preseku se javljaju dva područja primarne kristalizacije LIQUID+BI3NI i LIQUID+FCC\_A1, koji preklapanjem formiraju kristalizaciono područje LIQUID+FCC\_A1+BI3NI. Ovaj vertikalni presek seče samo ravan nonvarijantne reakcije (E1) na proračunatoj temperaturi.

### **6.2.5. Rezultati merenja tvrdoće ternarnog sistema Bi-Cu-Ni**

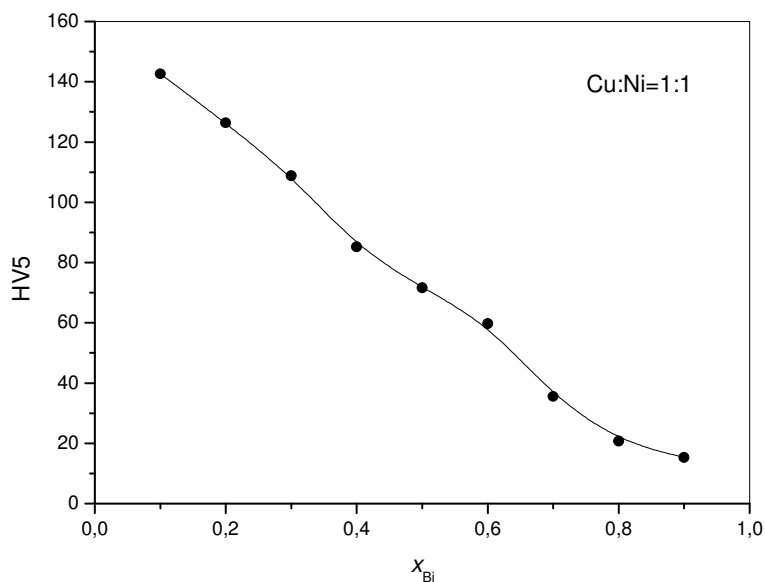
U okviru karakterizacije ispitivanih legura ternarnog sistema Bi-Cu-Ni izvršeno je i merenje tvrdoće metodom Vikersa. Ispitano je svih dvadesetsedam uzoraka sa 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 i 90 at.% Bi duž tri odabrana preseka iz ugla bizmuta sa sledećim molskim odnosima: Cu:Ni=1:1, Cu:Ni=3:1 i Cu:Ni=1:3.

#### **6.2.5.1. Rezultati merenja tvrdoće preseka Cu:Ni=1:1**

Dobijeni rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka iz ugla bizmuta Cu:Ni=1:1 prezentovani su u tabeli 8. Na slici 42. prikazana je promena tvrdoće legure u zavisnosti od sadržaja bizmuta. Može se primetiti da sa porastom sadržaja bizmuta u leguri vrednost tvrdoće opada.

Tabela 8. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Cu:Ni=1:1

Oznaka uzorka	HV5
A1	142,6
B1	126,3
C1	108,8
D1	85,2
E1	71,6
F1	59,7
G1	35,6
H1	20,7
J1	15,3



Slika 42. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja bizmuta preseka Cu:Ni=1:1

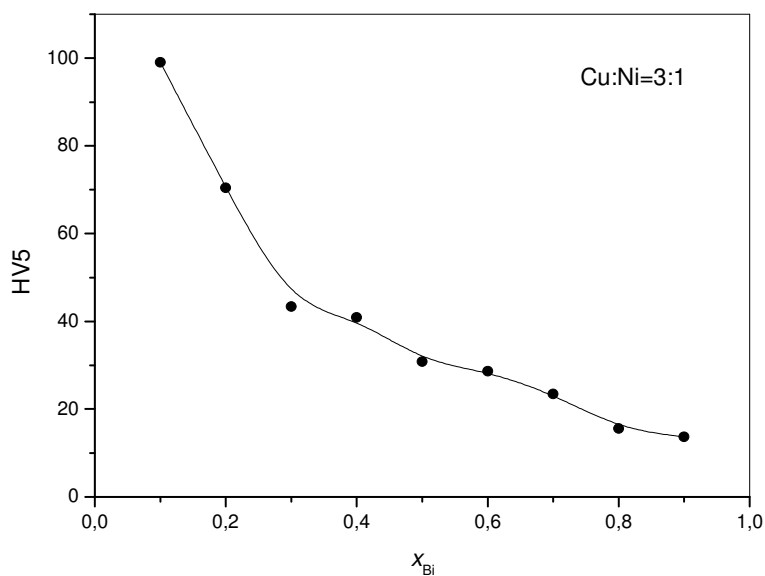


## 6.2.5.2. Rezultati merenja tvrdoće preseka Cu:Ni=3:1

Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka iz ugla bizmuta Cu:Ni=3:1 dati su u tabeli 9. Na slici 43. prikazana je promena tvrdoće legure u zavisnosti od sadržaja bizmuta. Iz dobijene zavisnosti moguće je zaključiti da tvrdoća opada sa povećanjem sadržaja bizmuta.

Tabela 9. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Cu:Ni=3:1

Oznaka uzorka	HV5
A2	99
B2	70,4
C2	43,3
D2	40,9
E2	30,8
F2	28,6
G2	23,4
H2	15,5
J2	13,7



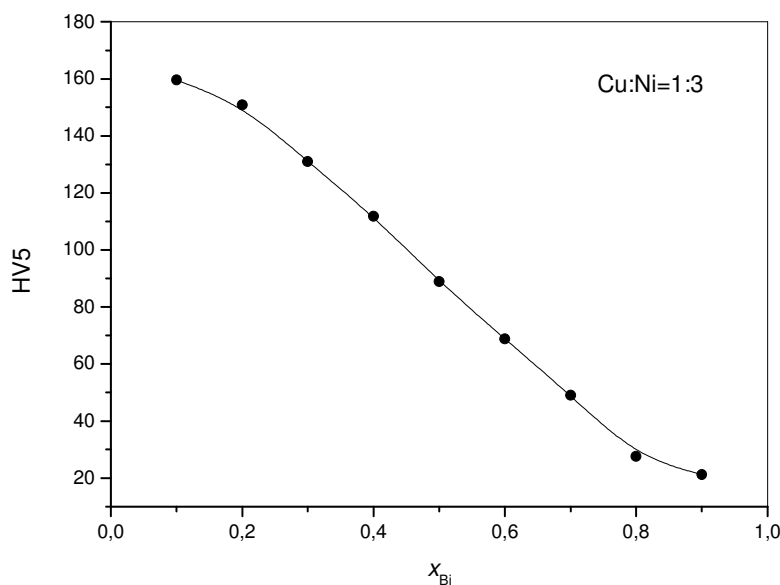
Slika 43. Promena tvrdoće uzoraka u zavisnosti od sadržaja bizmuta preseka Cu:Ni=3:1

## 6.2.5.3. Rezultati merenja tvrdoće preseka Cu:Ni=1:3

Dobijeni rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka iz ugla bizmuta Cu:Ni=1:3 prezentovani su u tabeli 10. Na slici 44. prikazana je promena tvrdoće legure u zavisnosti od sadržaja bizmuta. Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da tvrdoća legura opada sa povećanjem sadržaja bizmuta.

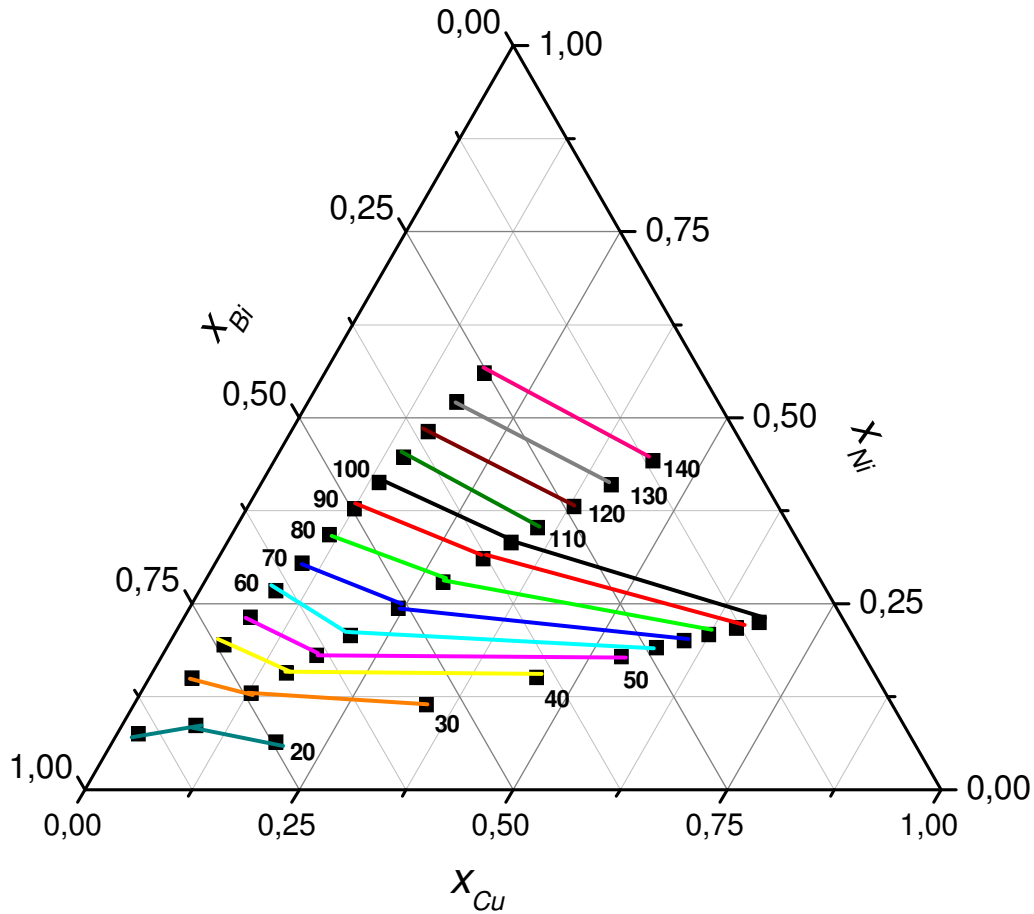
Tabela 10. Rezultati merenja tvrdoće ispitivanih uzoraka preseka Cu:Ni=1:3

Oznaka uzorka	HV5
A3	159,6
B3	146
C3	131
D3	111,8
E3	88,9
F3	68,8
G3	49
H3	27,6
J3	21,2



Slika 44. Promena tvrdoće uzorka u zavisnosti od sadržaja bizmuta preseka Cu:Ni=1:3

Na osnovu dobijenih rezultata zavisnosti tvrdoće legura od sastava, konstruisan je dijagram izo-linija za tvrdoću u Bi-Cu-Ni ternarnom sistemu, prikazan na slici 45.



Slika 45. Dijagram izo-linija za tvrdoću (u HV5) u Bi-Cu-Ni ternarnom sistemu

Sa dijagrama se može uočiti da sa porastom sadržaja bizmuta u leguri vrednost tvrdoće opada.

## 6.2.6. Rezultati merenja električne provodljivosti ternarnog sistema Bi-Cu-Ni

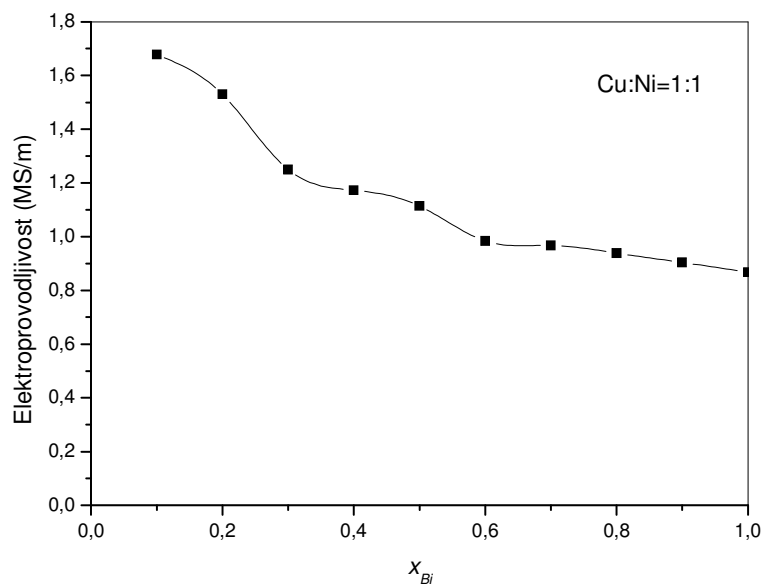
Kao dodatna metoda karakterizacije legura u ternarnom sistemu Bi-Cu-Ni izvršeno je merenje električne provodljivosti. Ispitivani su uzorci duž tri odabrana preseka iz ugla bizmuta sa sledećim molskim odnosima: Cu:Ni=1:1, Cu:Ni=3:1 i Cu:Ni=1:3.

### 6.2.6.1. Rezultati merenja električne provodljivosti preseka Cu:Ni=1:1

Dobijeni rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka iz ugla bizmuta Cu:Ni=1:1 prezentovani su u tabeli 11. (tri seta merenja), dok je na slici 46. prikazana zavisnost električne provodljivosti od sadržaja bizmuta. Može se primetiti da sa porastom sadržaja bizmuta u leguri električna provodljivost opada, što je u skladu sa električnom provodljivošću čistog bizmuta ( $\approx 0,867 \text{ MS/m}$  [101-103]). Pad elektroprovodljivosti sa porastom sadržaja bizmuta je posledica uticaja dominantnih faza u strukturi, i to faza na bazi bizmuta BiNi, Bi<sub>3</sub>Ni i RHOMBO\_A7, koje utiču na njeno snižavanje.

Tabela 11. Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka preseka Cu:Ni=1:1 (tri seta merenja)

Oznaka uzorka	Elektroprovodljivost (MS/m)		
A1	1,678	1,675	1,681
B1	1,534	1,533	1,524
C1	1,252	1,248	1,251
D1	1,173	1,172	1,173
E1	1,1150	1,1142	1,1148
F1	0,9839	0,9847	0,9842
G1	0,9658	0,9686	0,9675
H1	0,9401	0,9388	0,9365
J1	0,9071	0,9039	0,9025



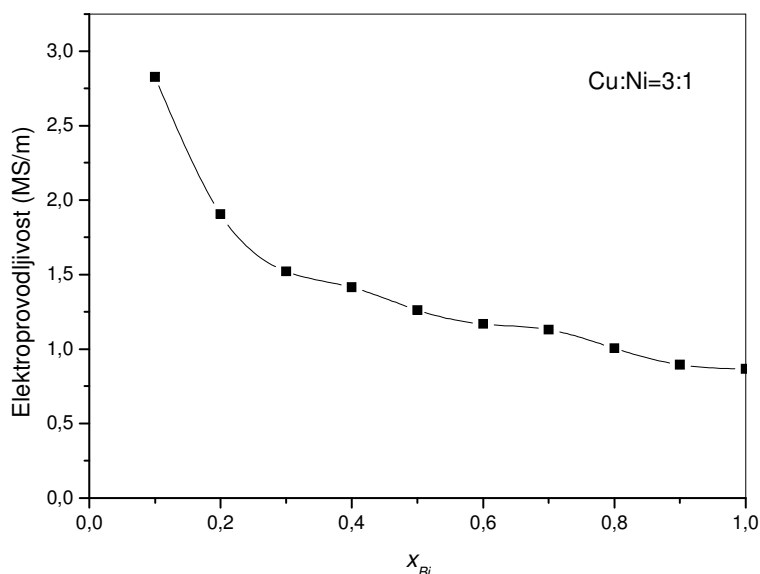
Slika 46. Zavisnost električne provodljivosti uzoraka od sadržaja bizmuta preseka Cu:Ni=1:1

## 6.2.6.2. Rezultati merenja električne provodljivosti preseka Cu:Ni=3:1

Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka iz ugla bizmuta Cu:Ni=3:1 dati su u tabeli 12. (tri seta merenja), dok je na slici 47 prikazana zavisnost električne provodljivosti od sadržaja bizmuta. Iz dobijene zavisnosti moguće je zaključiti da električna provodljivost opada sa povećanjem sadržaja bizmuta sve do vrednosti električne provodljivosti za čist bizmut. Objašnjenje ovakve zavisnosti isto je kao i kod prethodno analiziranog preseka, odnosno veća količina intermetalnih jedinjenja i bizmuta u strukturi uzoraka koji snižavaju elektroprovodljivost.

Tabela 12. Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka preseka Cu:Ni=3:1 (tri seta merenja)

Oznaka uzorka	Elektroprovodljivost (MS/m)		
	A2	2,826	2,824
B2	1,907	1,904	1,905
C2	1,5231	1,5196	1,5216
D2	1,4126	1,4139	1,4150
E2	1,2641	1,2616	1,2583
F2	1,169	1,166	1,168
G2	1,1301	1,1297	1,1289
H2	1,005	1,006	1,006
J2	0,8969	0,8953	0,8952



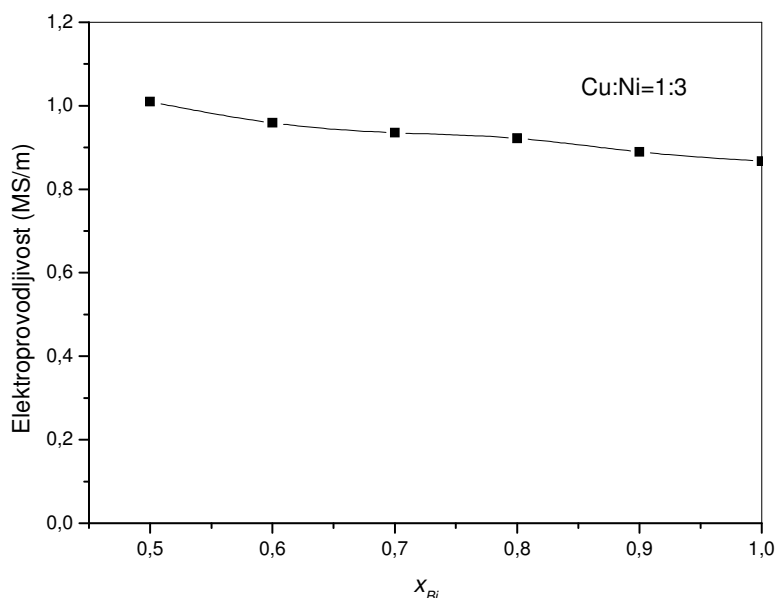
Slika 47. Zavisnost električne provodljivosti uzoraka od sadržaja bizmuta preseka Cu:Ni=3:1

## 6.2.6.3. Rezultati merenja električne provodljivosti preseka Cu:Ni=1:3

Dobijeni rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka duž vertikalnog preseka iz ugla bizmuta Cu:Ni=1:3 prezentovani su u tabeli 13. (tri seta merenja). Na slici 48. prikazana je zavisnost električne provodljivosti od sadržaja bizmuta. U posmatranom opsegu električne provodljivosti su približno konstantne, tj. vrlo su male promene što se takođe tumači većom količinom intermetalnih jedinjenja koji se javljaju u strukturi tih uzoraka, a koji snižavaju elektroprovodljivost

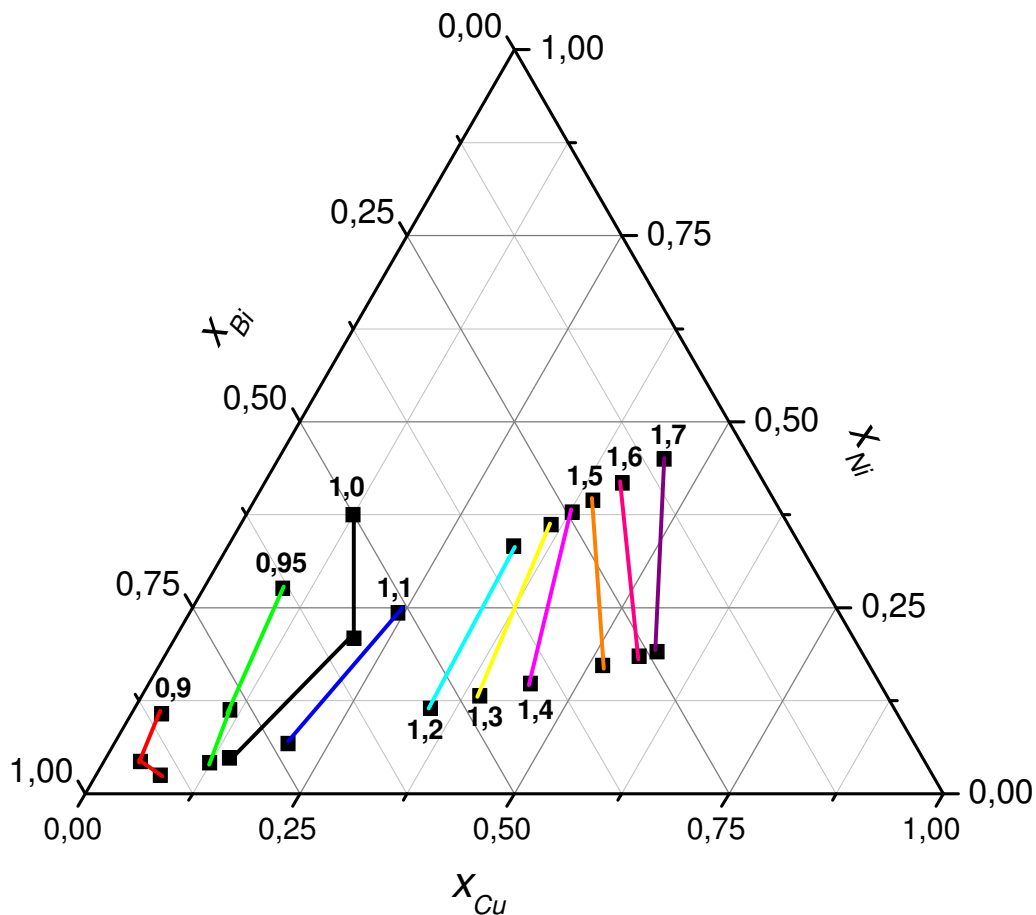
Tabela 13. Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih uzoraka preseka Cu:Ni=1:3 (tri seta merenja)

Oznaka uzorka	Elektroprovodljivost (MS/m)		
E3	1,0088	1,0095	1,0099
F3	0,9585	0,9587	0,9589
G3	0,9348	0,9346	0,9359
H3	0,9211	0,9220	0,9221
J3	0,8887	0,8896	0,8890



Slika 48. Zavisnost električne provodljivosti uzoraka od sadržaja bizmuta preseka Cu:Ni=1:3

Na osnovu dobijenih rezultata zavisnosti električne provodljivosti legura od sastava, konstruisan je dijagram izo-linija električne provodljivosti u Bi-Cu-Ni ternarnom sistemu, prikazan na slici 49.



Slika 49. Dijagram izo-linija električne provodljivosti (u MS/m) u Bi-Cu-Ni ternarnom sistemu

Može se primetiti da sa porastom sadržaja bizmuta u leguri električna provodljivost opada.



## 7. ZAKLJUČAK

---

U okviru realizacije doktorske disertacije izvršeno je eksperimentalno ispitivanje faznih ravnoteža legura ternarnog Bi-Cu-Ni sistema, koji predstavlja osnovu za razvoj novih lemnih materijala za primenu na povišenim temperaturama. Na bazi najnovijih literaturnih podataka vezanih za termodinamički opis sastavih binarnih sistema i na osnovu dobijenih i prezentovanih eksperimentalnih rezultata izvršena je termodinamička optimizacija ispitivanog ternarnog sistema. Primenom definisanih termodinamičkih parametara proisteklih iz obavljenih eksperimentalnih istraživanja, omogućen je proračun kompletnih faznih dijagrama ispitivanog ternarnog sistema. Kao dopunska karakterizacija legura ispitivanog sistema određena je i tvrdoća i električna provodljivost.

Ispitivanje faznih ravnoteža u Bi-Cu-Ni ternarnom sistemu je izvedeno eksperimentalno, primenom više različitih tehnika i metoda karakterizacije: skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzionom spektrometrijom (SEM-EDS), diferencijalna termijska analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC). Analitička obrada dobijenih eksperimentalnih rezultata vršena je primenom CALPHAD metode.

Strukturna analiza ispitivanog Bi-Cu-Ni ternarnog sistema primenom SEM-EDS metode potvrdila je postojanje svih očekivanih faza u ovom ternarnom sistemu: faze na bazi bakra i nikla, zatim faze koje za osnovu imaju bizmut i nikl - NiBi, NiBi<sub>3</sub> i fazu na bazi bizmuta.

Primenom metoda termijske analize DTA/DSC određene su i definisane karakteristične temperature faznih transformacija za tri ispitivana vertikalna preseka u Bi-Cu-Ni sistemu.

Termodinamička optimizacija ispitivanog Bi-Cu-Ni ternarnog sistema je izvedena korišćenjem eksperimentalnih rezultata fazne ravnoteže iz literature, zajedno sa eksperimentalno dobijenim DTA/DSC rezultatima u okviru realizacije doktorske disertacije, primenom PARROT modula sadržanog u bazi podataka korišćenog Thermo-Calc termodinamičkog softvera. Na ovaj način definisani su novi, ternarni termodinamički parametri za tečnu i BiNi fazu u kojima je uzeta u obzir eksperimentalno potvrđena rastvorljivost bakra u BiNi fazi.

Proračun ravnotežnih faznih dijagrama u ispitivanom Bi-Cu-Ni sistemu izveden je na osnovu optimiziranih termodinamičkih parametara za sastavne binarne sisteme i dodatnih termodinamičkih parametara, određenih u eksperimentalom delu. Proračunati

fazni dijagrami izotermalnih preseka na 300°C, 400°C i 500°C su upoređeni sa EPMA rezultatima iz literature i ustanovljeno je dobro međusobno slaganje koje se kreće u okviru eksperimentalne greške analize. Proračunati fazni dijagrami tri vertikalna preseka su upoređeni i sa eksperimentalno dobijenim rezultatima DTA/DSC analiza i utvrđeno je dobro međusobno slaganje.

Utvrđeno je postojanje sledećih nonvarijantnih reakcija:

-ternarna kvazi-peritektička reakcija na 430,5 °C: LIQUID+BI<sub>3</sub>NI ↔ FCC\_A1+BI<sub>3</sub>NI (U1)

-ternarna eutektička reakcija na 268,7 °C: LIQUID ↔ FCC\_A1+BI<sub>3</sub>NI+RHOMBO\_A7 (E1)

Rezultati merenja tvrdoće ukazuju na smanjenje vrednosti sa povećanjem sadržaja bizmuta u leguri. Poznavanje zavisnosti tvrdoće od sastava legure omogućilo je konstrukciju dijagrama izo-linija za tvrdoću u Bi-Cu-Ni ternarnom sistemu.

Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanog Bi-Cu-Ni ternarnog sistema pokazuju da sa povećanjem sadržaja bizmuta u leguri, vrednost električne provodljivosti opada. Na osnovu dobijenih rezultata zavisnosti električne provodljivosti od sastava legura u okviru ispitivanog ternarnog sistema, konstruisan je dijagram izo-linija električne provodljivosti u Bi-Cu-Ni ternarnom sistemu.

Na osnovu analize i obrade dobijenih eksperimentalnih rezultata određene su termodinamičke, strukturne, kao i neke mehaničke i električne karakteristike legura ispitivanog Bi-Cu-Ni ternarnog sistema.

Imajući u vidu da ispitivani Bi-Cu-Ni ternarni sistem legura do sada nije u potpunosti proučen, prezentovani rezultati dobijeni na osnovu sprovedenih istraživanja, predstavljaju naučni doprinos u sveobuhvatnijem poznavanju ovog sistema.

Pored naučnog značaja, dobijeni rezultati imaju i ekonomski značaj jer daju mogućnost pouzdane procene za primenu ovih legura kao supstitutivnih ekoloških lemova bez olova, u savremenoj elektronskoj industriji.

## 8. LITERATURA

---

1. Y. Li and C.P. Wong: Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications. *Mater. Sci. Eng.*, R 51 (2006) 1.
2. T. Laurila, V. Vuorinen, and J.K. Kivilahti: Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials. *Mater. Sci. Eng.*, R 49 (2005) 1.
3. Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, Y. Yamada, Y. Yagi, Y. Nishibe, and K. Ishida: Development of Bi-base hightemperature Pb-free solders with second-phase dispersion: Thermodynamic calculation microstructure, and interfacial reaction. *J. Electron. Mater.* 35 (2006) 1926.
4. J.N. Lalena, N.F. Dean, and M.W. Weiser: Experimental investigation of Ge-doped Bi-11Ag as a new Pb-free solder alloy for power die attachment. *J. Electron. Mater.* 31 (2002) 1244.
5. M. Rettenmayr, P. Lambracht, B. Kempf, and M. Graff: High melting Pb-free solder alloys for die-attach applications. *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005) 965.
6. A.T. Dinsdale, A. Kroupa, J. Vizdal, J. Vrestal, A. Watson, A. Zemanova, COST 531 Database for Lead-free Solders, Ver. 2.0 (2006) unpublished research, COST531 homepage: <http://www.univie.ac.at/cost531/>.
7. K.L. Meissner: Equilibrium studies of copper and bismuth over three mixtures containing. *Z. Metallkd.* 14 (1922) 173.
8. D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, S.W. Chen, and Y.A. Chang: Cu–Ni, in *Binary Alloy Phase Diagrams* (ASM International, Materials Park, OH, 1990).
9. F. Gao, C. Wang, X. Liu, Y. Takaku, I. Ohnuma, K. Ishida, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 2644.
10. Heycock, C.T., Neville, F.H.: *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 189 (1897) 25.
11. Hiorns, A.H.: *Trans. Faraday Soc.* 1 (1905) 179.
12. Jeriomin, K.: *Z. Anorg. Chem.* 55 (1907) 412.
13. Portevin, M.A. *Rev. Met.* 4 (1907) 1077.
14. Kleppa, O.J.: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 6047.
15. Taylor, J.W.: *Rev. Met.* 54 (1957) 960.
16. Oelsen, W., Schürmann, E., Buchholtz, D.: *Arch. Eisenhüttenw.* 32 (1961) 39.
17. Nathans, M.W., Leidner, M.: *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 2012.
18. Gomez, M., Martin-Garin, L., Ebert, H., Bedon, P., Desré, P.: *Z. Metallkde.* 67 (1976) 131.
19. Taskinen, P., Niemi, J.: *Scand. J. Metall.* 10 (1981) 195.

20. Chakrabarti, D.J., Laughlin, D.E.: *Bull. Alloy Phase Diagrams* 5 (1984) 148.
21. Niemelä, J., Effenberg, G., Jack, K., Spencer, P.J.: *CALPHAD* 10 (1986) 77.
22. Hanson, D., Ford, G.W.: *J. Inst. Met.* 37 (1927) 169.
23. Ehret, W.F., Fine, R.D.: *Philos. Mag.* 10 (1930) 551.
24. Raub, E., Engel, A.: *Z. Metallkde.* 37 (1946) 76.
25. Voce, E., Hallows, A.R.C.: *J. Inst. Met.* 73 (1947) 323.
26. Bassi, G.: *Z. Metallkde.* 48 (1957) 394.
27. Vasilev, M.V.: *Zh. Fiz. Khim.* 55 (1981) 595; *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* 55 (1981) 338.
28. Nikolskaya, A.V., Lomov, A.L., Gerasimov, Ya.I.: *Zh. Fiz. Khim.* 33 (1959) 1134.
29. Lomov, A.L., Krestovnikov, A.N.: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Met.* 1 (1964) 84.
30. Azakami, T., Yazawa, A.: *J. Min. Met. Inst. Jpn.* 83 (1967) 666.
31. Bode, J., Gerlach, J., Pawlek, F.: *Erzmetall* 24 (1971) 480.
32. Predel, B., Emam, A.: *Z. Metallkde.* 64 (1973) 496.
33. Takeuchi, S., Uemura, O., Ikeda, S.: *Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A* 25 (1974) 41.
34. Kawakami, M.: *Sci. Rept. Tohoku Univ.* 19 (1930) 521.
35. O. Teppo, J. Niemela, P. Taskinen, Report TKK-V-B50, University of Technology, Helsinki, (1989).
36. O. Teppo, J. Niemela, P. Taskinen, *Thermochim. Acta* 137 (1990) 173.
37. Portevin, A.: *C.R. Acad. Sci. Paris* 145 (1907) 1168; *Rev. Mét.* 5 (1908) 110.
38. Voss, G.: *Z. Anorg. Chem.* 57 (1908) 52.
39. Hägg, G., Funke, G.: *Z. Phys. Chem. B* 6 (1930) 272.
40. Hansen, M., Anderko, K.: *Constitution of Binary Alloys., Second. Ed., New York: McGraw-Hill Book Comp.* 1958.
41. Nash, P.: *Bull. Alloy Phase Diagrams* 6 (1985) 345.
42. Shavinski, B.M., Artykhin, P.I., Mitayakhin, Yu.L.: *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk* 1979, 70.
43. Johnson, J.W., Jesseman, D.S.: *U.S. At. Energy Comm. NEPA-1221, 1949, Nucl. Sci. Abstr.* 16 (1962) 6716.
44. Feschotte, P., Rosset, J.-M.: *J. Less-Common Met.* 143 (1988) 31.
45. Kumar, P., Sadana, Y.N.: *J. Less-Common Met.* 43 (1975) 259.
46. Iwase, M., McLean, A.: *Metall. Trans. B* 14 (1983) 765.
47. G.P. Vassilev, X.J. Liu, K. Ishida, *J. Phase Equil. Diffusion* 26 (2005) 161.
48. G.P. Vassilev, J. Romanowska, G. Wnuk, *Intern. J. Mater. Res.* 98 (2007) 468.
49. G.P. Vassilev, V. Gandova, P. Docheva, *Cryst. Res. Technol.* 44 (2009) 25.

50. S.-K. Seo, M.G. Cho, H.M. Lee, J. El. Mat. 36 (2007) 1536.
51. Gautier, H.: Bull. Soc. Encour. Ind. Natl. 1 (1896) 1309.
52. Gautier, H.: C. R. Acad. Sci. 123 (1896) 173.
53. Guertler, W., Tammann, G.: Z. Anorg. Chem. 52 (1907) 25.
54. Kurnakov, N.S., Zemcznzy, S.F.: Zh. Anorg. Chem. 54 (1907) 151.
55. Kurnakov, N.S., Zemcznzy, S.F.: Zh. Russ. Fiz.Khim. Ova. 39 (1907) 211.
56. Tafel, V.E.: Metallurgie 5 (1908) 348.
57. de Cesaris, P.: Gazz. Chim. Ital. 43 (1913) 365.
58. Feest, A.E., Doherty, R.D.: J. Inst. Met. 99 (1971) 102.
59. Bastow, B.D., Kirkwood, D.H.: J. Inst. Met. 99 (1971) 277.
60. Schürmann, E., Schulz, E.: Z. Metallkde. 62 (1971) 758.
61. Schlesinger, M.E., Newkirk, J.W.: J. Phase Equilibria 14 (1993) 54.
62. Kubaschewski, O., Spencer, P.J.: J. Less-Common Met. 114 (1985) 43.
63. S. an Mey: Z. Metallkde. 78 (1987) 502.
64. Lukas, H.L., Henig, E.T., Zimmermann, B.: CALPHAD 1 (1977) 225.
65. Predel, B., Mohs, R.: Arch. Eisenhüttenwes. 42 (1971) 575.
66. S. an Mey: Thermodynamic re-evaluation of the Cu–Ni system. Calphad 16, (1992), 255.
67. Lihl, F., Ebel, H., Reichl, A., Kaminitshchek, A.: Z. Metallkde. 59 (1968) 735.
68. Faninger, G.: Z. Metallkde. 62 (1971) 152.
69. Jansson, Å.: "A Thermodynamic Evaluation of the Cu-Fe-Ni System", Materials Research Center, The Royal Inst. of Technology, Stockholm (1987).
70. Tomiska, J., Neckel, A.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88 (1984) 551.
71. Sharma, R.C.: Trans. Indian Inst. Met. 35 (1982) 372.
72. Meijering, J.L., Acta Metall. 5 (1957) 257.
73. Elford, L., Müller, F., Kubaschewski, O.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73 (1969) 601.
74. Hong, S.I., Choi, I.S., Nam, S.W.: J. Mater. Sci. 19 (1984) 1672.
75. Larrain, J.M.: Can. Metall. Q. 18 (1979) 401.
76. Notin, M., Lefebvre, G., Hertz, J.: J. Solid State Chem. 28 (1979) 109.
77. Sachtler, W.M.H., Dorgelo, G.J.H., Jongepier, R.: Proc. Sympos. Basic Problems Thin Film Physics, Clausthal-Göttingen, (1965) 218.
78. Sachtler, W.M.H., Dorgelo, G.J.H.: J. Catalysis 4 (1965) 654.
79. Schultz, C.W., Zellars, G.R., Payne, S.L., Foerster, E.F.: U.S. Bureau of Mines, Rept. Investig. No. 6410 (1964).

80. Hultgren, R., Desai, P.D., Hawkins, D.T, Gleiser, M., Kelley, K.K.: "Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys", Amer. Soc. for Metals, Metals Park (Ohio), (1973).
81. Kulkarni, A.D., Johnson, R.E.: Metall. Trans. 4 (1973) 1723.
82. Melnikov, Yu.T., Novoselov, V.E.: Russ. J. Phys. Chem. 50 (1976) 1416.
83. Tomiska, J., Neckel, A.: Int. J. Mass-Spectrom. Ion Phys. 47 (1982) 223.
84. Dokken, R.N., Elliot, J.F.: Trans. AIME 233 (1965) 1351.
85. Benz, M.G., Elliott, J.F.: Trans. AIME 230 (1964) 706.
86. Yozaki, Y., Iguchi, Y., Ban-Ya, S., Fuwa, T.: Proc. Int. Symp. of Chem. Metallurgy of Iron and Steel (1971) 130.
87. El Khasan, A., Abdel-Aziz, K., Vertman, A.A., Samarin, A.M.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1966) 19.
88. Pool, M.J., Arpshofen, I., Predel, B., Schultheiss, E.: Z. Metallkde. 70 (1979) 656.
89. Nanis, L.: Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1954).
90. Gerasimov, Ya.A., Vecher, A.A., Geiderikh, A.V.: Dokl. Akad Nauk SSSR 122 (1958) 834.
91. Rapp, R.A., Maak, F.: Acta Metall. 10 (1962) 63.
92. Vecher, A.A., Gerasimov, Ya.A.: Zh. Fiz. Khim. 37 (1963) 490.
93. Moser, Z., Zakulski, W., Spencer, P., Hark, K.: CALPHAD 9 (1985) 257.
94. Katayama, J., Shimatani, H., Kozuka, Z.: Nippon Kinzoku Gakkaishi 37 (1973) 509.
95. Kontopoulos, A.: Trans. Inst. Min. Metall. C 87 (1978) 1.
96. Vrestal, J., Stransky, K.: Kovove Mat. 3 (1973) 203.
97. Oriani, R.A.: Acta Metall. 7 (1959) 808.
98. Notin, M., Djamshidi, B., Guchon, J.C., Hertz, J.: Ann. Chim. Franc. 6 (1981) 429.
99. SGTE Unary Database, Version 4.4, Scientific Group Thermodata Europe, Teddington, UK, 2001
100. COST531 Thermodynamic Database, Vs.3.0 (2008).
101. [www.chemicool.com](http://www.chemicool.com)
102. [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
103. [sr.wikipedia.org](http://sr.wikipedia.org)
104. [www.jeol.com](http://www.jeol.com)
105. [www.foerstergroup.com](http://www.foerstergroup.com)
106. [www.calphad.org](http://www.calphad.org)
107. N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD (A Comprehensive Guide), Elsevier, London, 1998.
108. H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad method, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.

109. Muggianu, Y.M., Gambino, M., Bros, J.P.: J. Chem. Phys. 22 (1975) 83–88.

110. <http://www.computherm.com>

111. W. Cao, S.-L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y.A. Chang, R. Schmid-Fetzer, W.A. Oates: CALPHAD, 33 (2) (2009) 328-342.

112. <http://www.thermocalc.com>

113. A. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, J. Vrestal, A. Zemanova, J. Vizdal, *COST Action 531 - Atlas of Lead free soldering*, COST office, Brussels, 2008, pp. 124, ISBN: 978-80-86292-28-1.

114. M. Hillert, L.-I. Steffansson, Acta Chem. Scand. 24 (1970) 3618.

115. B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, CALPHAD 2 (1985) 153.

## Dodatak literaturi

### Publikovani i saopšteni radovi iz okvira ove doktorske disertacije

(M22) Rad u istaknutom međunarodnom časopisu

1. Branislav Marković, Dragana Živković, Jan Vřešťál, Dragan Manasijević, Duško Minić, Jasna Stajić-Trošić, Radiša Todorović, *Experimental study and thermodynamic remodeling of the Bi-Cu-Ni system*, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol 34 (2010) 294-300, DOI: 10.1016/j.calphad.2010.05.004.

(M23) Rad u međunarodnom časopisu

1. Branislav Marković, Dragana Živković, Dragan Manasijević, Miroslav Sokić, Duško Minić, Jasna Stajić-Trošić, Nadežda Talijan, *Thermal, structural and electrical properties of some Bi-Cu-Ni alloys*, Archives of Metallurgy and Materials, (in press, vol. 58, 2, 2013).

(M33) Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. B. Marković, D. Živković, D. Manasijević, M. Sokić, D. Minić, J. Stajić-Trošić, *Investigation of thermal, structural, mechanical and electrical properties of Bi-Cu-Ni alloys*, ICAMMM – International Conference on Applied Mechanics, Materials and Manufacturing, Muscat, Oman, 2010.

2. D. Živković, B. Marković, D. Manasijević, D. Minić, N. Talijan, M. Sokić, N. Štrbac, *Thermodynamics and characteriyation of selected Bi-Cu-Ni lead-free solder alloys for high temperature application*, II International Congress "Engineering, Ecology and Materials in the Processing Industry", Proceedings, 9.-11. marta 2011, Jahorina, Ed.: M. Pavlović etc., 1239-1244. ISBN 978-99955-81-01-5.

3. B. Marković, D. Živković, D. Manasijević, N. Talijan, M. Sokić, V. Čosović, *Investigation of phase equilibria and characterization of the alloys in the CuNi-Bi section of the Bi-Cu-Ni system*, 20<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012, Prag, 2012, CD-ROM of full texts: files/0280 (6 pages), ISBN 978-80-905035-1-9, [www.chisa.cz/2012](http://www.chisa.cz/2012)

(M34) Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. Branislav Marković, Dragana Živković, Jan Vřešťál, Dragan Manasijević, Duško Minić, Nadežda Talijan, Radiša Todorović, *Experimental study and thermodynamic modeling of the Bi-Cu-Ni ternary system*, CALPHAD XXXIX An International Conference on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry, Ed. Byeong-Joo Lee, Chang-Seok Oh, Joonho Lee, CALPHAD XXXIX Program and Abstracts, Jeju, Korea (South), 23.-28. maj 2010, 135.  
[http://www.calphad.org/meetings/2010/Calphad\\_XXXIX\\_Program&Abstract\\_0517.pdf](http://www.calphad.org/meetings/2010/Calphad_XXXIX_Program&Abstract_0517.pdf)



(M64) Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

1. B. Marković, D. Živković, D. Manasijević, M. Sokić, N. Talijan, V. Čosović, *Ispitivanje faznih ravnoteža legura u sistemu Bi-Cu-Ni*, V simpozijum o termodinamici i faznim dijagramima, Zbornik izvoda radova, Urednik: D.Živković, Kladovo, 2011, 9, ISBN: 978-86-80987-91-0.

## BIOGRAFIJA

Mr Branislav R. Marković, istraživač saradnik u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, rođen je 07.01.1969. godine u Zaječaru. Osnovnu i srednju školu završio je u Zaječaru. Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu upisao 1988. godine, gde je diplomirao 1996. godine na Katedri za obojenu metalurgiju sa prosečnom ocenom 8,74 i ocenom na diplomskom radu 10.

Magistarske studije upisao je 1996. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu na Katedri za obojenu metalurgiju i završio sa srednjom ocenom 9,87. Magistarsku tezu sa nazivom "Ispitivanje kinetike procesa luženja bakar(I)-sulfida natrijum-hloridom" odbranio je 02.07.2001. godine i na taj način je stekao naziv magistra tehničkih nauka.

Od 1996. godine radi u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina kao istraživač-pripravnik u okviru Centra za metalurške tehnologije gde je od zasnivanja radnog odnosa angažovan na projektima Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije i u proizvodnoj delatnosti ITNMS-a. Istraživačka delatnost mr Branislava R. Markovića obuhvata istraživanje mogućnosti prerade ruda i koncentrata hidrometalurškim i pirometalurškim procesima i istraživanja mogućnosti prerade nestandardnih sekundarnih sirovina obojenih metala. U zvanje istraživač-saradnik izabran je 2001.god.

Učestvovao je u izradi nekoliko tehničkih rešenja uvedenih u proizvodnju, više radova objavljenih u časopisima međunarodnog i nacionalnog značaja, kao i velikog broja radova saopštenih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Бранислав Марковић \_\_\_\_\_

број уписа \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Испитивање фазних равнотежа и карактеризација легура у систему Bi-Cu-Ni

---

- 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 Београду, \_\_\_\_\_ 06.11.2012. \_\_\_\_\_

*Б. Марковић*

---

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Бранислав Марковић

Број уписа \_\_\_\_\_

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Испитивање фазних равнотежа и карактеризација легура у систему Bi-Cu-Ni

Ментор Др Драгана Живковић, редовни професор

Потписани Бранислав Марковић

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 Београду, 06.11.2012.

Б. Марковић

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Испитивање фазних равнотежа и карактеризација легура у систему Bi-Cu-Ni

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).

Потпис докторанда

У Београду, 06.11.2012.

