



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

ANALÝZA TERNÁRNÍHO MATERIÁLU NA BÁZI CU-SN-SB

THE ANALYSIS OF CU-SN-SB TERNARY ALLOY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Kučera

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Jan Kučera**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Analýza ternárního materiálu na bázi Cu–Sn–Sb

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Pro experimenty extrudování v polotekutém stavu navrhnete alternativní materiál ke slitině obsahující stříbro používané v současnosti. V systému Cu–Sn–Sb identifikujte oblast s vhodnými rozsahy důležitých teplot a experimentálně ověřte použitelnost takové slitiny.

Cíle bakalářské práce:

Zhodnocení a popis v současnosti používaného materiálu s obsahem stříbra.

Návrh alternativní slitiny na bázi CuSnSb.

Analýza připravené slitiny, porovnání s Ag slitinou.

Využití technik termické analýzy, mikroskopie a chemické mikroanalýzy.

Seznam doporučené literatury:

OHNUMA, I., M. MIYASHITA, K. ANZAI, X. J. LIU, H. OHTANI, R. KAINUMA and K. ISHIDA. Phase equilibria and the related properties of Sn-Ag-Cu based Pb-free solder alloys. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2000, 29 (10), 1137-1144 [cit. 2019-12-19]. DOI: 10.1007/s11664-000-0004-9. ISSN 0361-5235. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-000-0004-9>

CHEN, S., A. ZI, W. GIERLOTKA, Ch. YANG, Ch. WANG, S. LIN and Ch. HSU. Phase equilibria of Sn–Sb–Cu system. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2012, 132 (2-3), 703-715 [cit. 2019-1-19]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.088. ISSN 02540584. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058411010042>

LEE, J. J., B. J. KIM and W. S. MIN. Calorimetric investigations of liquid Cu-Sb, Cu-Sn and Cu-Sn-Sb alloys. Journal of Alloys and Compounds [online]. 1993, 202 (1-2), 237-242 [cit. 2019-12-19]. DOI: 10.1016/0925-8388(93)90545-X. ISSN 09258388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092583889390545X>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá nahrazením stříbrného materiálu, v současnosti používaného k experimentální extruzi v polotekutém stavu. Navržený materiál je ze systému Cu-Sb-Sn. Teoretická část práce se zabývá pájením a fázovými diagramy. Experimentální část se věnuje analýze tří navržených slitin ze systému Cu-Sb-Sn, jejich strukturálním a mechanickým vlastnostem. Termické analýzy slitin byly provedeny pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), mikrostruktura pomocí světelného mikroskopu a rastrovacího elektronového mikroskopu, ke zjištění tvrdosti byl dále využit tvrdoměr. Výsledky jsou shrnuty v diskusi.

Abstract

This bachelor thesis deals with substituting silver-based material, currently used for experimental semi-liquid extrusion. The proposed material is from the Cu-Sb-Sn system. The theoretical part of the work deals with soldering and phase diagrams. The experimental part is devoted to the analysis of three proposed alloys from the Cu-Sb-Sn system, their structural and mechanical properties. Thermal analyzes of the alloys were performed using differential scanning calorimetry (DSC), the microstructure using a light microscope and a scanning electron microscope, and a hardness tester was also used to determine the hardness. The results are summarized in the discussion.

Klíčová slova

Cu-Sb-Sn systém, extruze v polotekutém stavu, fázový diagram, bezolovnaté pájky

Key words

Cu-Sb-Sn system, experimental semi-liquid extrusion, phase diagram, lead-free solder

Bibliografická citace

KUČERA, Jan. *Analýza ternárního materiálu na bázi Cu-Sn-Sb*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125736>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Vít Jan.

Čestné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci na téma Analýza ternárního materiálu na bázi Cu-Sn-Sb vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce s použitím odborné literatury a dalších pramenů uvedených v seznamu.

V Brně dne 26.6.2020

.....

Jan Kučera

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu této bakalářské práce doc. Ing. Vítu Janovi, PhD. za dobré a odborné vedení, ochotu, přínosné konzultace a cenné připomínky. Dále děkuji své přítelkyni za střechu nad hlavou. Neméně také děkuji své rodině a přátelům, kteří mi byli velkou oporou po celou dobu mého studia.

Obsah

1 Formulace úlohy.....	10
2 Slitiny vhodné pro extruzi v polotekutém stavu.....	11
2.1 Pájení.....	11
2.2 Tvrdé pájky.....	11
3 Fázové diagramy a jejich využití.....	13
3.1 Binární fázový diagram.....	14
3.2 Ternární fázový diagram.....	14
4 Specifikace používaného materiálu.....	16
5 Návrh alternativní slitiny.....	19
5.1 Náhrada za stříbro.....	19
5.2 Návrh slitin.....	19
5.2.1 Slitina 0.....	21
5.2.2 Slitina 1.....	21
5.2.3 Slitina 2.....	21
6 Experimentální techniky.....	22
6.1 Příprava vzorků.....	22
6.2 Mikrostrukturní analýza.....	22
6.3 Termická analýza.....	23
7 Průběh experimentu.....	24
8 Výsledky.....	26
8.1 Slitina 0.....	26
8.2 Slitina 1.....	29
8.3 Slitina 2.....	32

9 Diskuse.....	35
10 Závěr.....	38
Seznam obrázků.....	39
Seznam tabulek.....	40
Seznam použité literatury.....	41

1 Formulace úlohy

Tato práce navazuje na bakalářskou a diplomovou práci Elišky Matouškové, ve své bakalářské práci se zabývá sestrojením části pseudobinárního diagramu systému Ag-Sn při 10% Sb. Tento materiál využila jako filament pro extruzi v experimentální 3D tiskárně, kterou se zabývá její diplomová práce. Úkolem mé práce je nahradit tento stříbrný materiál za vhodnější variantu.

Hlavní nevýhodou stříbrné slitiny je vysoká cena stříbra, dále pak má nevhodnou mikrostrukturu. Primárními krystaly jsou dlouhé jehlice, které nejspíše brání extruzi. To je velmi nevhodné pro celý proces. Náhradní materiál by proto měl obsahovat méně nákladné prvky a jeho mikrostruktura by neměla tvořit výše zmíněné jehlice. Z technologických důvodů musí mít také podobnou teplotu tání a rozsah likvidus-solidus jako původní slitina.

2 Slitiny vhodné pro extruzi v polotekutém stavu

Jako vhodná skupina materiálů se jeví pájky. Díky jejich vhodným teplotám tání a již velmi dobře známým vlastnostem je možné z těchto materiálů vybrat nějakou vhodnou náhradu.

2.1 Pájení

Pájení je metoda spojování dvou materiálů, která využívá roztavený výplňový materiál. Tento materiál se nazývá pájka. Pájky můžeme dělit na dva typy, na tvrdé pájky u kterých je teplota likvidu vyšší než 450°C a na měkké pájky, jejichž teplota tání tuto hodnotu nepřesáhne. Při pájení je nutné, aby výplňový materiál smáčel povrch, což vede k vytvoření kovových vazeb mezi spojovanými povrchy a pájkou. Pájecí proces je charakterizován těmito procesy:

- Nezbytnou součástí pájení je zahřátí pájky a spojovaných povrchů.
- U většiny případů spojování musí být teplota nižší než teplota tání pájky.
- V některých případech je nutné očištění povrchů spojovaných materiálů pro lepší smáčivost.
- Spoje mají tendenci být silné, když jsou dostatečně vyplněné. Jinak hrozí nebezpečí tvorby křehkých fází mezi pájkou a spojovaným materiálem.
- Pájením lze dosáhnout vysoké únavové rezistence i u složitých spojů.
- Požadavky na kvalitu spoje jsou regulovány složením pájky, nebo technickými parametry při pájení (vakuování, tolerance...).
- Na spoji vznikají zaoblení, které snižují koncentraci napětí na hranách spoje.

Pájení je vhodné pro širokou škálu spojovaných materiálů např. Kov, sklo, keramika plast nebo kompozitní materiály. U nekovových materiálů je zpravidla nutné jejich povrchové pokovení. [1]

2.2 Tvrdé pájky

V praxi existuje velké množství materiálů, které se využívají jako tvrdé pájky. Jejich specifikací se zabývá mezinárodní norma ISO 17672/2016. Tyto materiály nabízejí obrovské množství způsobů využití při pájení. Někdy je tedy obtížné se vyznat jakou pájku použít k jaké aplikaci.

Tuto problematiku dále komplikuje fakt, že chemické složení u některých pájek se liší pouze minimálně. Například u pájky na bázi Cu-P, pouze minimální změna (např. 0,4%) obsahu fosforu má markantní vliv na tekutost a vyplňování mezer. [2]

Nejlepším způsobem je nejprve eliminovat materiály, které pro naši aplikaci některou svou vlastností nevyhovují. Tímto se paleta vhodných pájek zmenší, a je možné si lépe vybrat. Jedním z kritérií podle kterého je možné se rozhodovat, je rozdělení do širších materiálových skupin podle obsažených kovů. Tyto skupiny jsou:

- Pájky na bázi hliníku
- Pájky na bázi stříbra
- Pájky na bázi měď fosfor
- Pájky na bázi mědi
- Vysokoteplotní slitiny na bázi niklu
- Pájky na bázi palladia
- Pájky na bázi zlata [2]

Tvrdé pájky na bázi mědi jsou svým složením částečně příbuzné ke zde zkoumaným materiálům, ty jsou složeny z cínu, antimonu a mědi. Teplota tání analyzovaných slitin je na rozhraní mezi teplotami tání měkkých a tvrdých pájek.

3 Fázové diagramy a jejich využití

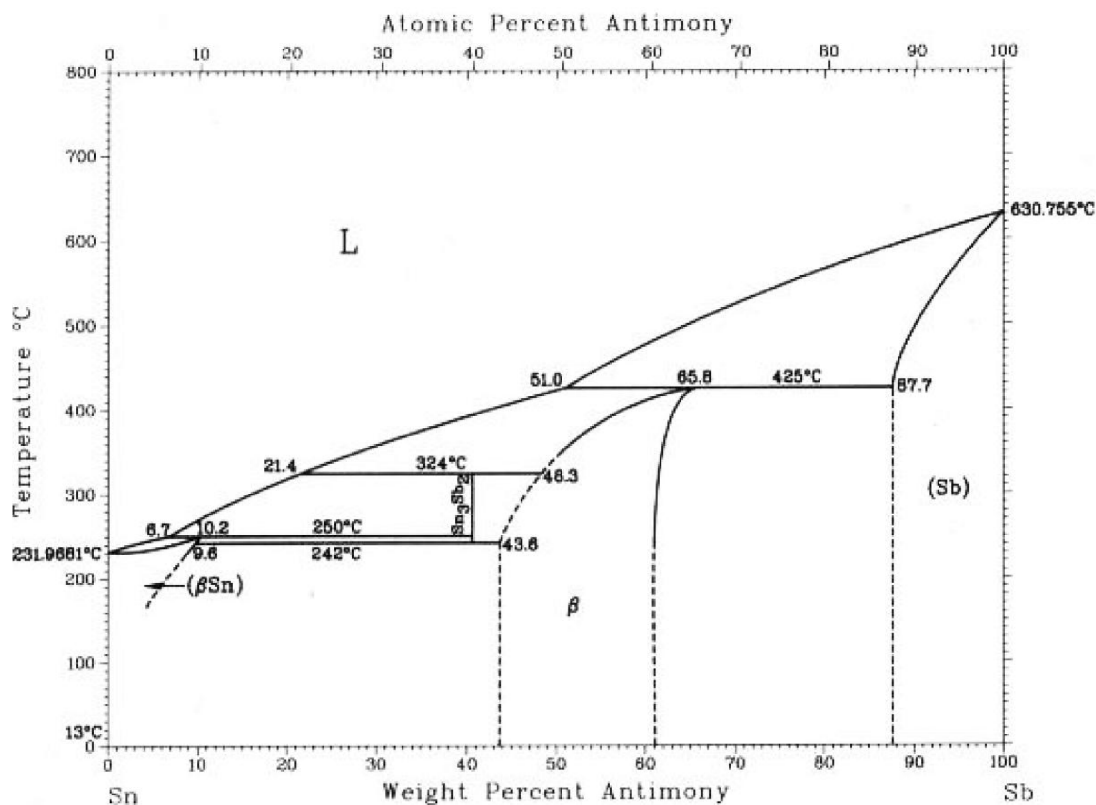
K popisu chování slitin jsou dokonalým nástrojem rovnovážné diagramy. Tyto diagramy mají velký význam i pro polovodiče, keramické materiály a různé chemické technologie. Pomocí rovnovážných diagramů lze o dané slitině zjistit velké množství informací. Například rozsah mísitelnosti složek, teploty tání různých fází, za jakých podmínek může existovat rovnováha a další.[4]

Fázové diagramy se dělí podle počtu komponent, které jsou zastoupeny. Názvy těchto diagramů se odvíjejí od latinského pojmenování jednotlivých číslic. Nejvyužívanější jsou diagramy binární a ternární, které obsahují dva a tři komponenty. Vyšší počet komponent je nepraktický, protože zobrazení jejich fázového diagramu vyžaduje nepříjemně vysoké množství dimenzí. Více složkové diagramy se tedy nedají jednoduše zobrazit. [5]

Fázové diagramy uvažujeme při konstantním tlaku a jsou určeny dvěma osami. Vertikální osa znázorňuje teplotu a horizontální osa popisuje procentuální zastoupení složek.[4] Pro správnou interpretaci rovnovážných diagramů jsou důležité poznatky z termodynamiky. Nejdůležitějšími křivkami jsou v diagramu křivka likvidu a křivka solidu. Tyto křivky znázorňují hranici mezi zcela tekutým a zcela tuhým stavem. Dosažení křivky likvidu při snižování teploty znamená počátek krystalizace. Vzniknou krystaly a při následném poklesu teploty rostou až do chvíle kdy teplota dosáhne křivky solidu. V té chvíli krystalizace končí a v objemu se nachází jen tuhá fáze. V oblasti mezi těmito dvěma křivkami se tedy nachází směs tuhé a tekuté fáze. Další křivky znázorňují rovnováhy a koexistence různých fází, jako například tuhé roztoky, intermediální fáze a jejich rovnovážné složení. Pokud bychom chtěli zjistit poměr jednotlivých fází za dané teploty, lze využít pákové pravidlo. Fázové diagramy tedy znázorňují průběhy fázových přeměn při změně teploty.[4][6]

3.1 Binární fázový diagram

Binární fázové diagramy se používají k zobrazení fází, které vznikají mezi dvěma složkami za dané teploty. V praxi se používají diagramy, které uvažují reakce za konstantního tlaku. Hodnota tohoto tlaku je jedna atmosféra.

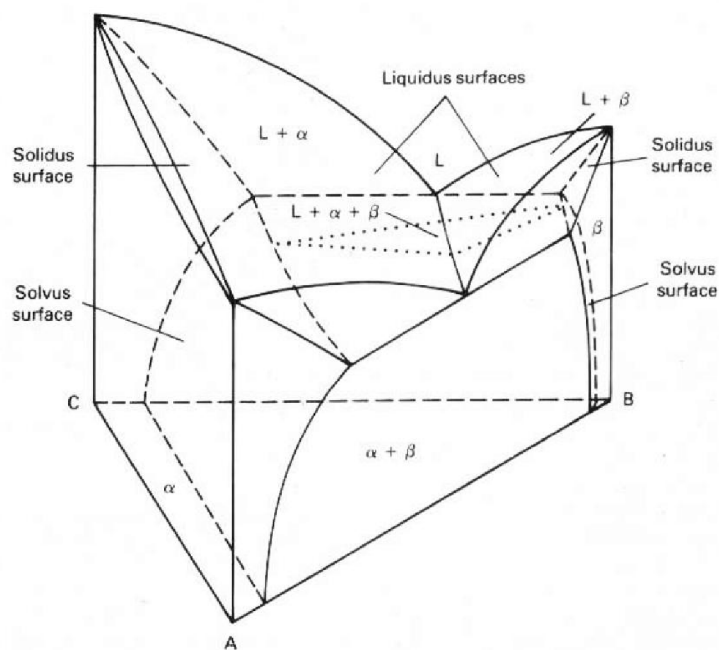


Obr. 1 Binární fázový diagram systému Sb-Sn [5]

Na Obr. 1 můžeme vidět binární fázový diagram systému Sb-Sn. Na levé straně se nachází teplotní osa a dole osa hmotnostních procent antimonu. V horní části tohoto diagramu jsou navíc znázorněna atomová procenta. Pro přesnější odečítání zde autor uvedl důležité hodnoty teplot a hmotnostních procent a vepsal je přímo k daným bodům a přeměnám. Tento diagram se bude dále hodit, neboť cín a antimon jsou prvky, jež jsou obsaženy v analyzovaných slitinách.

3.2 Ternární fázový diagram

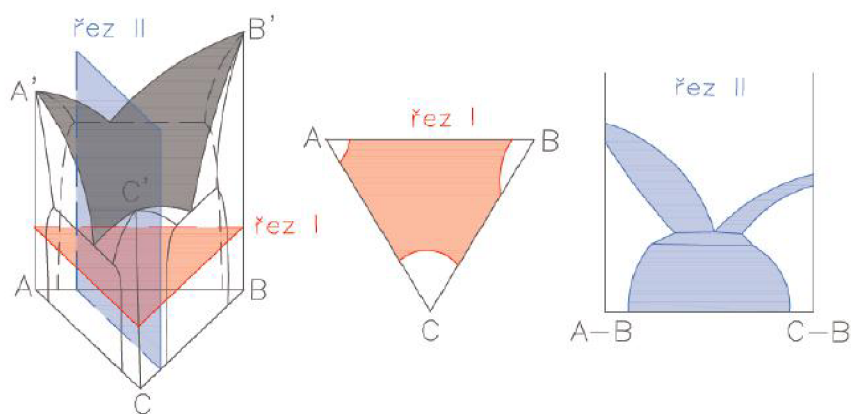
Ternární diagramy obsahují tři složky. Tyto tři složky se zobrazují do trojrozměrného diagramu, hranolu jehož podstava je rovnoramenný trojúhelník. V každém rohu tohoto trojúhelníku se nachází jedna ze tří složek a strany hranolu jsou tedy binárními diagramy složek v příslušných rozích jak je vidět na Obr. 2.



Obr. 2 Obecný ternární diagram (složky A, B, C)[5]

Složky A a C v diagramu na Obr. 2 jsou zcela rozpustné, to je možné vidět na levé straně hranolu, která zobrazuje jejich binární diagram.[4][5]

Vertikálním řezem při konstantní koncentraci jednoho z prvků vznikne pseudobinární diagram jak je vidět na Obr. 3 řez 2. Horizontální řez, tedy řez při konstantní teplotě má tvar rovnoramenného trojúhelníku. Tento trojúhelník nám ukazuje v jakém stavu je slitina o libovolném složení, za dané teploty, toto zobrazení se využívá nejčastěji Obr. 3 řez 1.



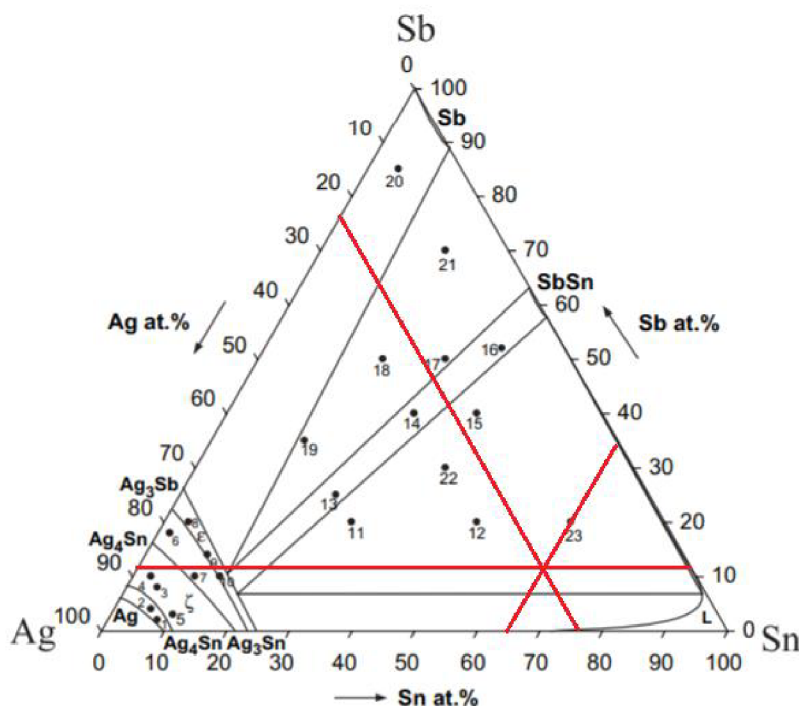
Obr. 3 Řezy ternárním diagramem[6]

4 Specifikace používaného materiálu

Původní stříbrná slitina byla navržena k 3D tisku pro svou podobnost s tvrdými pájkami. Očekávané vlastnosti byly: dobrá mísitelnost v polotekutém stavu, teplota tání kolem 400°C, na pohled přitažlivá stříbřitá barva. Slitina byla dodána o složení (Tabulka 1). Slitina Ag-Sb-Sn je podrobně popsána v bakalářské práci Termická a mikrostrukturní analýza slitiny bezolovnaté pájky.[6] Na Obr. 4 je vidět zanesení do ternárního diagramu.

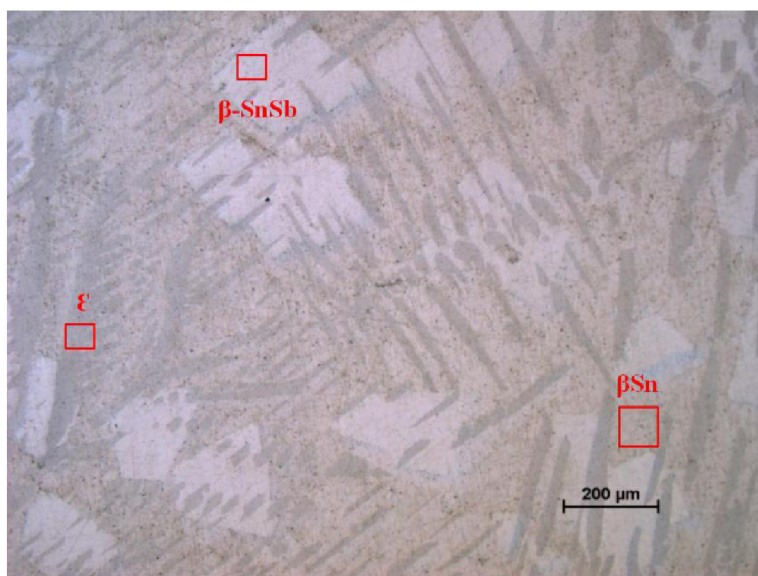
Ag	Sb	Sn
[hm. %]		
24,7	12,0	63,3

Tabulka 1 Zastoupení prvků ve stříbrné slitině



Obr. 4 Ternární diagram Ag-Sb-Sn při 400°C s vyznačenou slitinou [7]

Slitina však vykazuje problémy při extruzi. Extruze probíhá v polotekutém stavu a primární krystaly jsou dlouhé tvrdé jehlice. Ty se pravděpodobně do sebe vklíní a brání tak vytlačování.



Obr. 5 Mikrostruktura stříbrné slitiny

Obr. 5, jejich složení ukazuje Tabulka 2. Jako první z taveniny krystalizuje fáze ϵ ve formě tmavých dlouhých jehlic. Tato fáze obsahuje veškeré stříbro obsažené ve slitině. Na fotografii mikrostruktury je vidět i dendritickou strukturu, která vzniká právě při primárním tuhnutí. Další fáze β -SnSb vytváří krystaly světlejší než okolní matrice, ty mají často pravouhlý tvar s ostrými hranami. Tyto dvě fáze plavou ve fázi β Sn, která tvoří matrici.

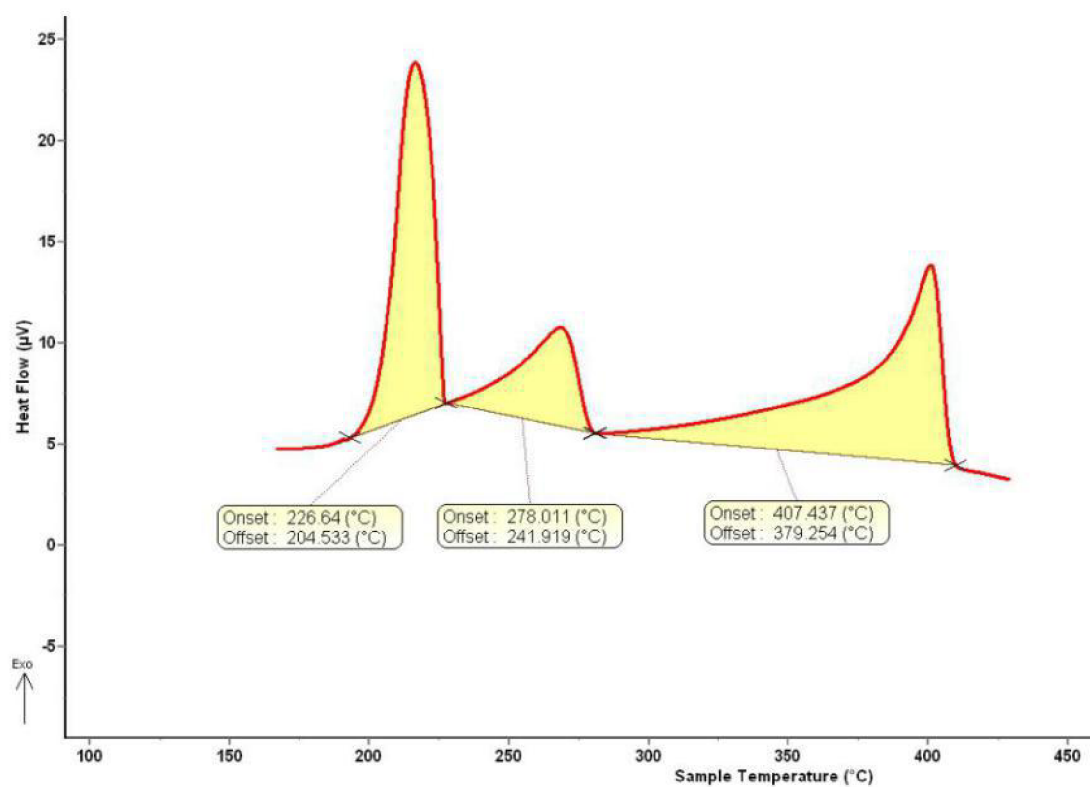
[hm.%]	ϵ	β -SnSb	β Sn
Ag	77,5	-	-
Sb	-	54,5	10,0
Sn	22,5	45,5	90,0

Tabulka 2 Složení jednotlivých fází stříbrné slitiny

Z termické analýzy (Obr. 6) byly získány údaje teplotách při kterých tuhnou jednotlivé fáze. Primární krystalizace fáze ϵ začíná při 407 °C tuhnutí fáze β -SnSb nastává při 278°C a matrice začíná tuhnout při teplotě 227°C

[°C]	ϵ	β -SnSb	β Sn
Onset	407,4	278,0	226,6
Offset	379,3	241,2	204,5

Tabulka 3 Onset a offset jednotlivých fází



Obr. 6 Termická analýza stříbrného materiálu

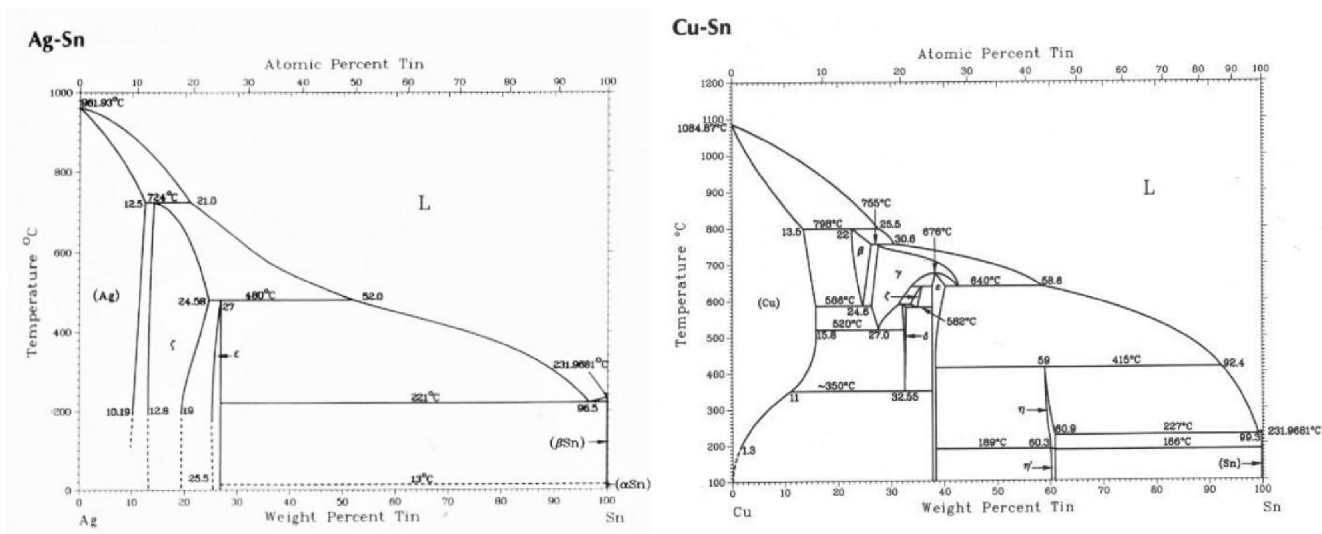
Tvrдость materiálu byla stanovena pomocí metody HV5. Ze šesti měření vyšla průměrná tvrдость 33,9HV.

5 Návrh alternativní slitiny

5.1 Náhrada za stříbro

Stříbro je bílý, lesklý, vysoce tažný, měkký ušlechtilý kov, který krystalizuje v kubické plošně středěné soustavě. Teplota tání stříbra je 961,93 °C.[8] Vhodným kandidátem na jeho náhradu se zdá být měď, je to též ušlechtilý kov a má podobnou teplotu tání 1083 °C.[8] Oba kovy krystalizují FCC mřížce, také nejsou polymorfni. Měď by tedy mohla společně s cínem a antimonem vykazovat podobné vlastnosti jako stříbro.

Z porovnání rovnovážných binárních diagramů systému Ag-Sn a systému Cu-Sn (Obr. 7), je zřejmá podobnost. V obou diagramech převládá peritektická přeměna. Stříbro i měď mají značně vyšší teplotu tání než cín. Křivka likvidu se tedy svažuje se snižujícím se obsahem stříbra/mědi. V diagramu Cu-Sn se situace komplikuje při vyšším obsahu mědi, tato oblast však pro nás není významná. Pro přesnější porovnání by však bylo potřeba pseudobinární diagramy s určitým množstvím antimonu.



Obr. 7 Porovnání binárních diagramů Ag-Sn a Cu-Sn [5]

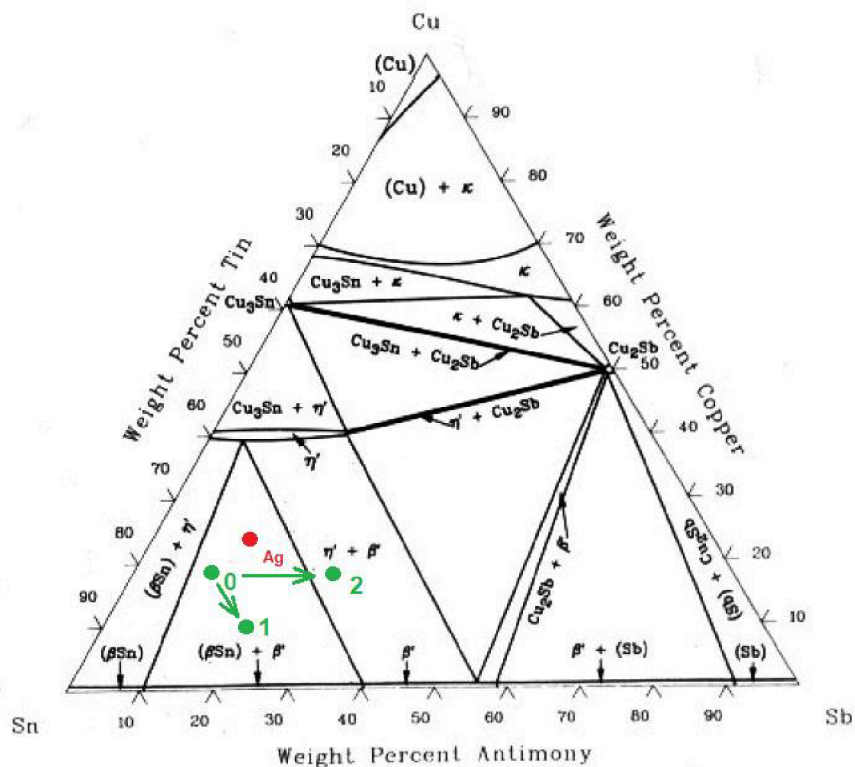
5.2 Návrh slitin

Oblasti obou ternárních diagramů s nízkým obsahem mědi/stříbra vykazují podobné vlastnosti. Diagramy ukazují na přítomnost tří fází. Stříbrná slitina se pohybuje v části diagramu s vysokým obsahem cínu, toto složení poskytuje výhodu nižšího bodu tání. Pokud bychom tedy zachovali složení a pouze změnili stříbro za měď, struktura i teploty

by mohly být podobné. Proto jsem zvolil následující tři alternativní slitiny (Tabulka 4) Rozložení slitin v ternárním diagramu je na Obr. 8. Červeně je vyznačena stříbrná slitina, ta by se v tomto diagramu podle složení neměla objevit, avšak je zde vynesena pro porovnání, zeleně pak slitiny navržené.

[hm.%]	Slitina 0	Slitina 1	Slitina 2	Slitina Ag
Cu	20	10	25	-
Sb	10	20	20	12,0
Sn	70	70	55	63,3
Ag	-	-	-	24,7

Tabulka 4 Navržené složení alternativních slitin



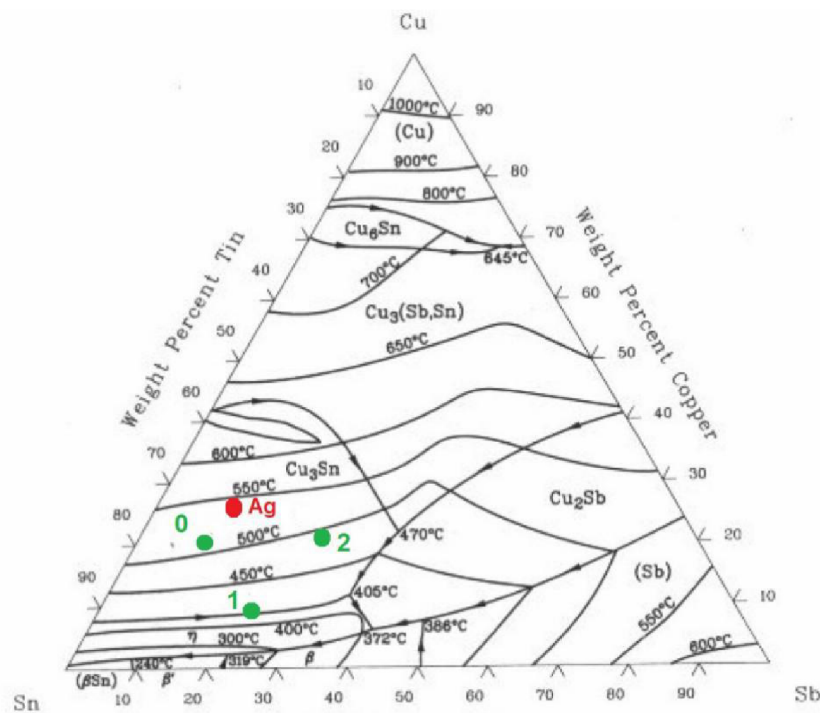
Obr. 8 Ternární diagram systému Cu-Sb-Sn s vyznačenými slitinami [5]

5.2.1 Slitina 0

Tato slitina se nejvíce podobá původní stříbrné slitině, proto také nese název 0. Oproti stříbrné slitině má procentuálně nižší obsah mědi, toto snížení má za cíl kompenzovat vyšší teplotu tání mědi. Další navrhované slitiny byly odvozeny snížením, nebo zvýšením procentuálního množství jednotlivých prvků této slitiny 0.

5.2.2 Slitina 1

Slitina 1 má nejnižší obsah mědi ze všech navržených slitin. To přináší nevýhodu z hlediska tvrdosti, avšak v diagramu plochy likvidu se daná slitina přesune do oblasti s primární krystalizací fáze η (Obr. 10). To znamená, že při tomto složení oproti ostatním slitinám, nekystalizuje jako první fáze Cu_3Sn . Tato skutečnost by mohla mít vliv na konečnou mikrostrukturu.



Obr. 9 Diagram plochy likvidu s vyznačenými slitinami [5]

5.2.3 Slitina 2

Slitina 2 obsahuje oproti slitině 0 vyšší množství mědi a antimonu na úkor cínu. Díky nižšímu obsahu cínu by tato slitina mohla být tvrdší. To ale bude za cenu vyšší teploty likvidu. Dále se tato slitina přesunula v ternárním diagramu do oblasti s obsahem jiných fází, jak je vidět na Obr. 8. Tato skutečnost by také mohla mít vliv na výslednou mikrostrukturu.

6 Experimentální techniky

Pro snadnou analýzu materiálu je nutné velké množství přístrojů, ty je možné potkat v metalografické laboratoři. Analýzu můžeme dělit na několik fází, ve kterých jsou potřeba rozdílné přístroje.

6.1 Příprava vzorků

Při přípravě vzorků je důležitou součástí broušení a leštění. Broušení proběhlo na metalografické brusce. Principem broušení je odebírání materiálu brusným kotoučem. Vzorek se vůči brusnému papíru pohybuje dvojitým rotačním pohybem, aby nevznikaly hluboké rýhy. Brusné papíry se dělí podle hrubosti zrna. Důležitý je dostatečný přívod chladicí kapaliny, pro odvádění tepla, vytrhaných brusných zrn a odebíraného materiálu. V tomto případě byla jako chladicí kapalina využita voda.

Principem leštění již není odebírání materiálu, ale spíše zarovnávaní povrchu. Pro leštění se používá stejná bruska, ale brusný papír se vymění za speciální kotouč s tkaninou. Na tuto tkaninu se nanáší diamantová pasta. Jako chladicí kapalina se používá ethanol.

6.2 Mikrostrukturní analýza

Ke zkoumání mikrostruktury bylo využito světelného mikroskopu a elektronového mikroskopu.

Optická mikroskopie slouží k zobrazení malých struktur (až 0,2 μm), které nejsou viditelné pouhým okem. Pro světelnou mikroskopii se využívá viditelná část světelného spektra, ta je také limitujícím faktorem. Vzorek lze pozorovat různými kontrastními metodami.[4]

Elektronový mikroskop místo světelného záření používá k osvětlení vzorku proud elektronů, jejich vlnová délka je až 6 pikometrů. Vlnová délka je u světelného mikroskopu limitující, jejím zmenšením tedy můžeme dosáhnout mnohonásobného snížení rozlišitelné vzdálenosti a tedy vysokých zvětšení. Dalším pozitivním faktem plynoucím z geometrie elektronové optiky je i vysoká hloubka ostrosti. Pro správnou funkci je nutné, aby byl vzorek vodivý, jinak dochází k hromadění elektronů na jednom místě a další vystřelené elektrony se od těchto nakumulovaných elektronů odráží. V elektronovém mikroskopu je možné používat dva základní módy zobrazení: v sekundárních elektronech a ve zpětně odražených elektronech. Sekundární elektrony primárně zobrazují povrchový reliéf, oblasti vzorku přivrácené k detektoru jsou světlé a oblasti odvrácené od detektoru jsou tmavší.

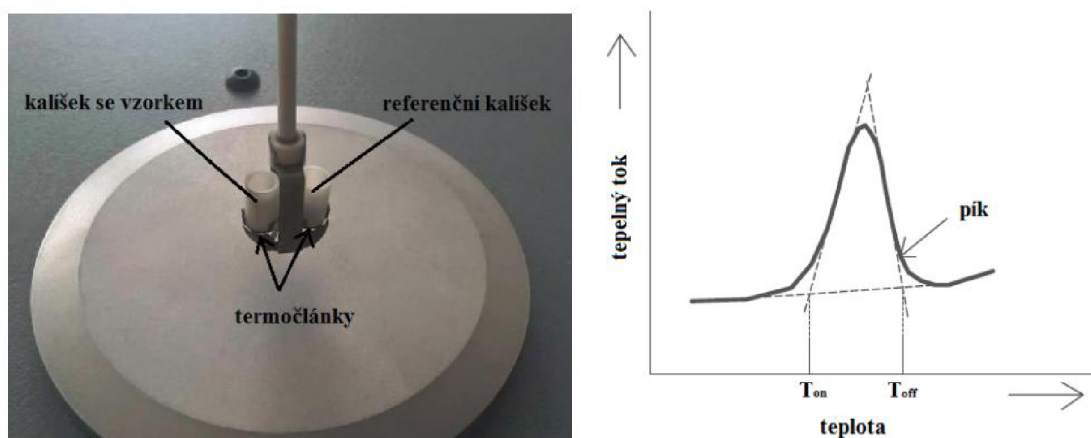
Zpětně odražené elektrony jsou výrazně citlivé na chemické složení vzorku - oblast s vysokým průměrným atomovým číslem jsou jasné, oblasti s nízkým průměrným atomovým číslem jsou tmavé.

Při reakci vzorku s elektronovým svazkem vzniká mimo jiné také charakteristické Rentgenovo záření, které je možno použít pro určení chemického složení místa, do kterého paprsek dopadá. K tomu se využívá buď vlnově disperzní spektrometr, nebo energiově disperzní spektrometr.

Abychom mohli vzorek, který je sám o sobě nevodivý, správně pozorovat je nutné jej nejdříve pokovit, nebo nauhličit.[4][6]

6.3 Termická analýza

K termické analýze byl využit přístroj DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie). Pracuje na principu porovnávání tepelného toku do referenčního vzorku s tepelným tokem do zkoumaného vzorku při udržování stejné teploty za konstantního zahřívání. Přístroj snímá dva vzorky, referenční a zkoumaný, které jsou umístěny na teplotních čidlech (Obr. 11). Měří rozdíl teplot těchto dvou vzorků. Při nárůstu, nebo poklesu teploty, které jsou způsobeny exotermní, nebo endotermní reakcí, je tento rozdíl teploty zaznamenán do zatěžovací křivky. Výsledkem měření je křivka závislosti tepelného toku na čase. Při zaznamenání píku proběhla ve vzorku exo/endotermická reakce viz. Obr. 11. Plocha pod křivkou píku je přímo úměrná velikosti spotřebované, nebo dodané energie.[6][9][10]



Obr. 10 Zobrazení uložení vzorků v přístroji DSC a zobrazení píku [6]

7 Průběh experimentu

Po navržení vhodných experimentálních slitin bylo nutné je navážít tak aby odpovídaly jednotlivým procentuálním složením. Navážení čistých prvků se v této práci nezdařilo zcela přesně, protože čisté prvky byly ve formě velkých broků, které bylo obtížné dělit. Čistotu jednotlivých prvků udanou dodavatelem zobrazuje Tabulka 5.

Cu	Sb	Sn
99,99%	99,9%	99,99%

Tabulka 5 Čistota čistých prvků

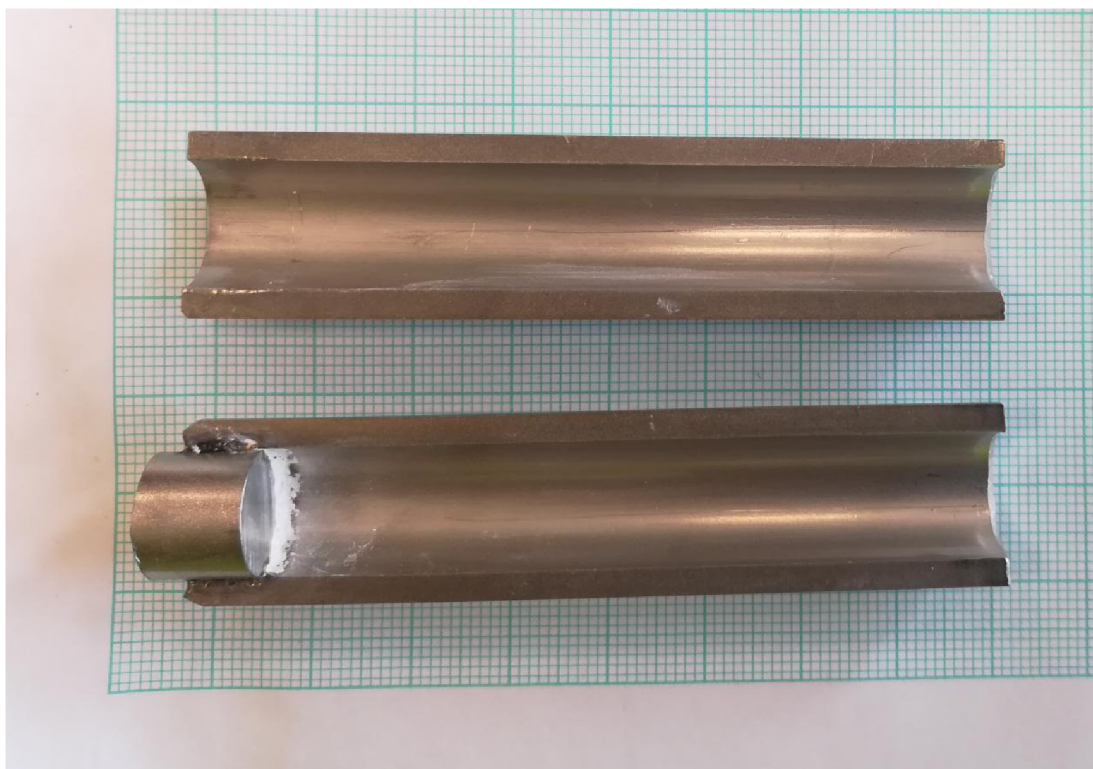
Největší rozdíl mezi naváženým složením a navrženým činí 2%. Složení zobrazuje Tabulka 6.

	0			1			2		
	Navržené [hm.%]	Naváženo [g]	Reálné [hm.%]	Navržené [hm.%]	Naváženo [g]	Reálné [hm.%]	Navržené [hm.%]	Naváženo [g]	Reálné [hm.%]
Cu	20	27,56	17,8	10	13,85	9,2	20	30,00	18,6
Sb	10	18,37	11,7	20	32,51	21,6	25	40,49	25,1
Sn	70	109,77	70,5	70	104,15	69,2	55	90,81	56,3
Celkem	100	155,7	100	100	150,5	100	100	161,3	100

Tabulka 6 Navržené a reálné složení alternativních slitin

Od každé slitiny bylo naváženo zhruba 150 g. Tyto čisté prvky byly následně roztaveny v peci na vzduchu a odlity do malých ocelových kokil (Obr. 12). Chlazení probíhalo na vzduchu s bezprostředním dochlazením ve vodě. Cílem bylo dosáhnout maximálně homogenní mikrostruktury, chemického složení a vyhnout se vzniku vad v pomalu tuhoucím ingotu. Takto připravené ingoty o průměru 10mm a délce přibližně 50-80mm bylo třeba rozříznout a vytvořit z nich metalografické vzorky. Z těchto ingotů bylo dále nutné vyříznout malé vzorky o rozměrech 2x2x3mm pro termickou analýzu.

Příprava metalografických vzorků probíhala standardní cestou. Vzorky byly lisovány za tepla, následně vybroušeny a vyleštěny mokrou cestou. Posledním krokem přípravy bylo leštění na diamantové pastě zrnitosti 0,7 mikrometrů.



Obr. 11 Ocelová kokila v rozloženém stavu

Na takto připravených vzorcích již mohla proběhnout mikrostrukturní analýza a měření tvrdosti. Mikrostruktura byla hodnocena světelnou mikroskopií ve světlém poli, další hodnocení v elektronovém mikroskopu probíhalo v módu sekundárních a zpětně odražených elektronů. Pro chemické analýzy složení materiálu u ingotů i složení jednotlivých fází bylo použito metody energiově disperzní spektrometrie.

Hodnocení tvrdosti probíhalo na vybroušených vzorcích metodou dle Vickerse kde zkušební zatížení bylo 50 N toto zatížení odpovídá zkoušce HV5. Na každém vzorku bylo provedeno šest měření pro přesnější stanovení tvrdosti.

Termická analýza byla provedena na přístroji typu SETSYS Evolution od značky SETARAM Instrumental. Všechny slitiny byly analyzovány stejným způsobem. Vzorky slitiny byly vloženy do keramického kelímku a spuštěny do pece. Z pece bylo nutné vyčerpát vzduch, aby při tavení nedocházelo k oxidaci. Místo vzduchu se napustil do komory inertní plyn argon. Následovaly dva cykly ohřevu a chlazení, které měly za úkol zanalyzovat tepelné toky při různých rychlostech ohřevu a ochlazování. První cyklus obnášel ohřev rychlostí 10 K/min a následné ochlazování stejnou rychlostí. V druhém cyklu proběhl ohřev a ochlazování rychlostí 5 K/min. Výsledky z prvního a druhého cyklu se výrazně neliší proto zde uvedené výsledné křivky jsou z ochlazování rychlostí 10 K/min. Pro vlastní hodnocení materiálů byly brány v úvahu obě měření.

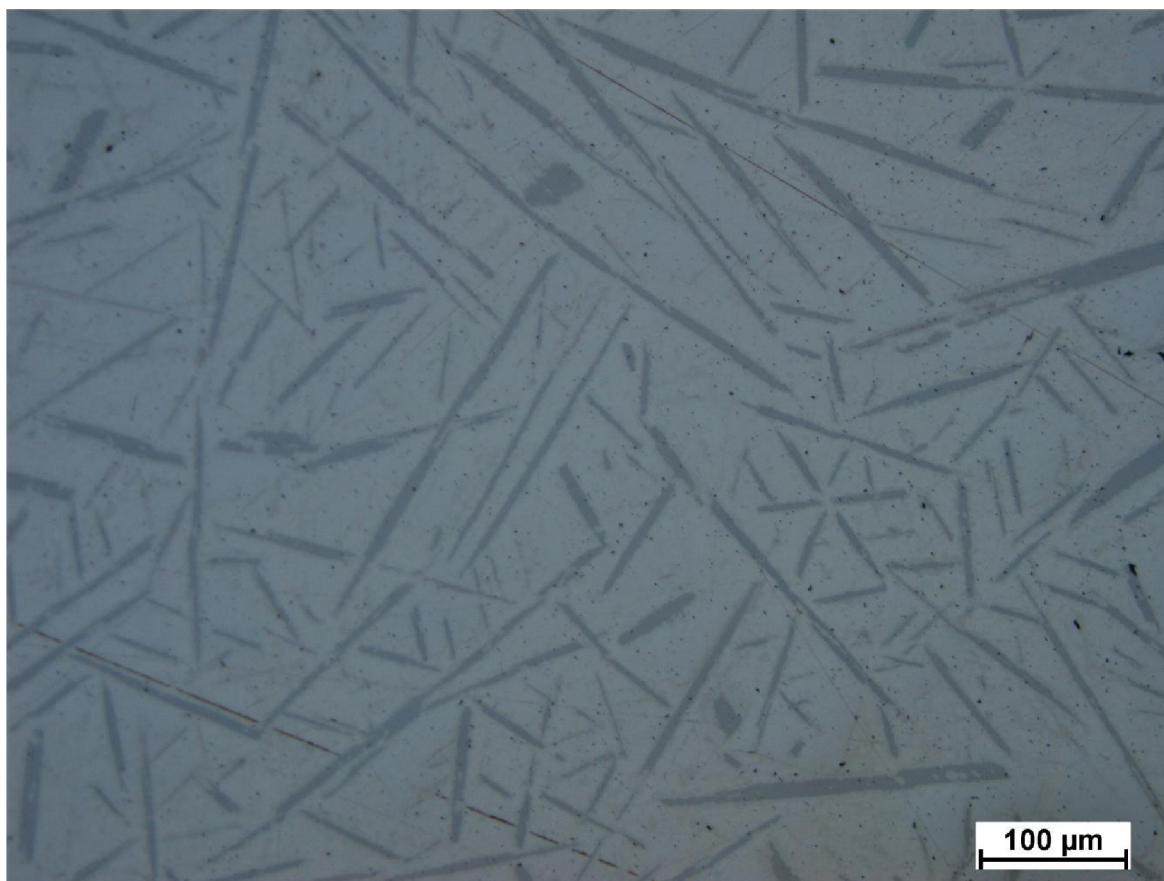
8 Výsledky

8.1 Slitina 0

Slitina chemicky nejvíce podobná původní stříbrné slitině, obsahuje čtyři fáze. Výsledné složení slitiny 0 bylo zjištěno pomocí metody EDS a zobrazuje ho Tabulka 7. Toto složení se od naváženého složení liší pouze lehce a bylo způsobeno nejspíše oxidací prvků při tavení.

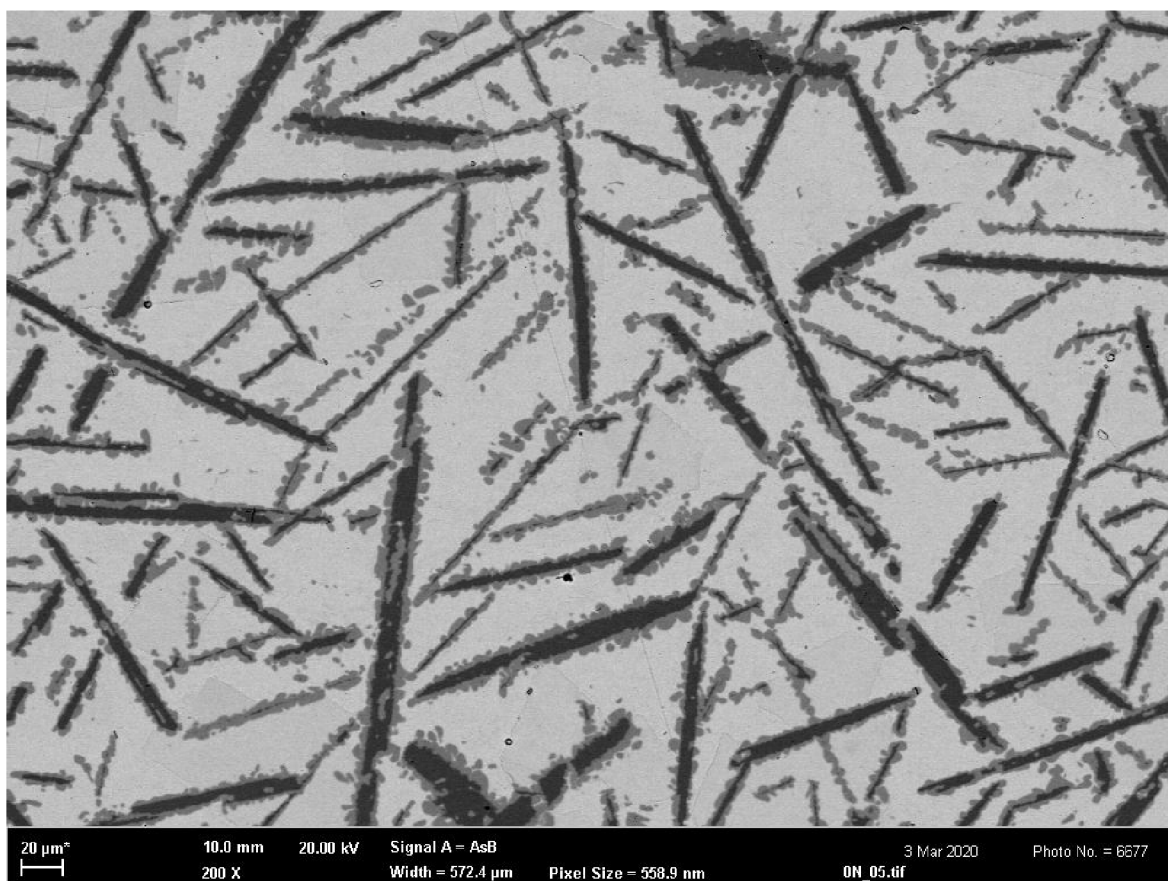
Cu	Sb	Sn
[hm.%]		
17,27	11,92	70,81

Tabulka 7 Hmotnostní složení slitiny 0



Obr. 12 Přehled mikrostruktury na světelném mikroskopu slitina 0

Na slitině byla provedena analýza mikrostruktury na světelném mikroskopu, ale výsledky nebyly uspokojující (Obr. 12), slitina je velmi měkká a nebylo možné ji uspokojivě vybrousit. Následně byly tedy všechny vzorky analyzovány i na elektronovém mikroskopu. Struktura byla mnohem lépe rozeznatelná (Obr. 14).



Obr. 13 Mikrostruktury slitiny 0 elektronový mikroskop

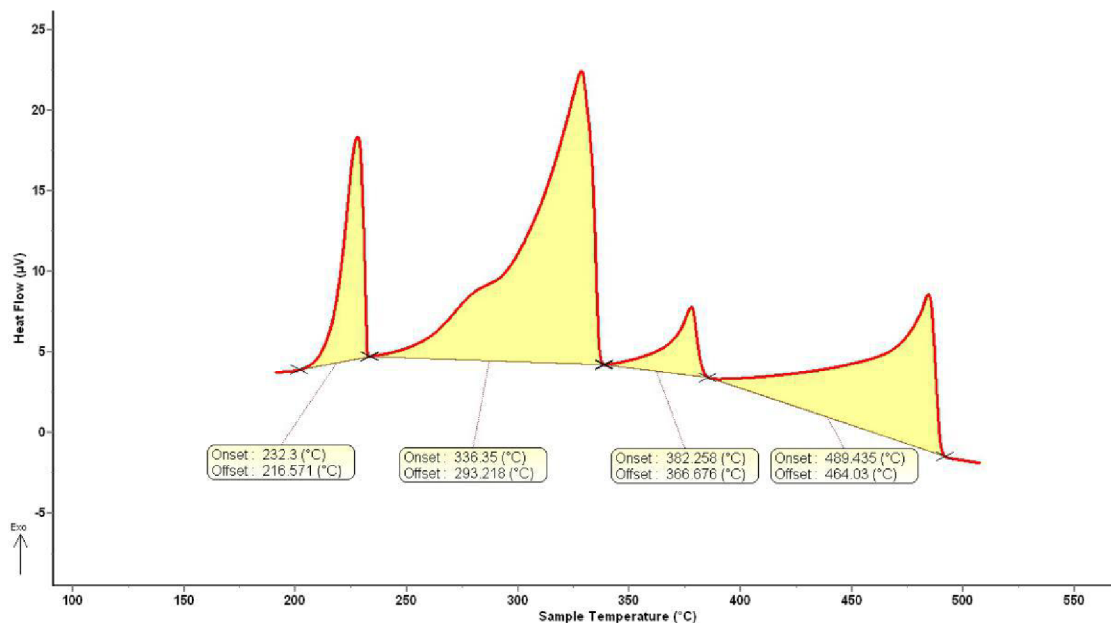
Slitina obsahuje čtyři fáze, dlouhé tmavé jehlice jsou tvořeny fází Cu_3Sn , šedé tečky které se nejčastěji vyskytují v okolí jehlic tvoří fáze η . Dále slitina obsahuje špatně rozpoznatelné šedé krychlové krystaly, které jsou tvořeny fází β . Matrici tvoří fáze βSn . Názvy jednotlivých fází byly odvozeny z binárních diagramů, neboť všechny fáze jsou v podstatě binární pouze s malým obsahem třetího prvku.

Tabulka 8 zobrazuje složení jednotlivých fází. Toto složení bylo získáno pomocí metody EDS.

[hm.%]	Cu_3Sn	η	β	βSn
Cu	60,6	38,4	1,1	0,3
Sb	2,7	5,3	43,0	8,2
Sn	36,7	56,3	55,9	91,5

Tabulka 8 Chemické složení fází slitiny 0

Termická analýza byla provedena na vzorku odebraném z odlitého ingotu. Z ingotu byla odříznuta vrchní část, která nemá vypovídající hodnotu chemického složení, z důvodu pomalejšího tuhnutí. Ze střední části ingotu byl vyříznut vzorek pro termickou analýzu, ta byla provedena na přístroji DSC.



Obr. 14 Výsledky termické analýzy slitiny 0 při ochlazování 10K/min

Termická analýza (Obr. 14) zaznamenala při tuhnutí čtyři významné exotermické píky. Ty odpovídají tuhnutí čtyř fází pozorovaných v mikrostruktuře. Jehlice Cu_3Sn krystalizují jako první a kolem nich se poté tvoří fáze η . Další tuhne fáze β a na závěr ztuhne matrice βSn . Jednotlivé teploty tuhnutí popisuje Tabulka 9.

[°C]	Cu_3Sn	η	β	βSn
Onset	489,4	382,3	336,4	232,3
Offset	464,0	366,7	293,2	216,6

Tabulka 9 Teploty tuhnutí fází ve slitině 0

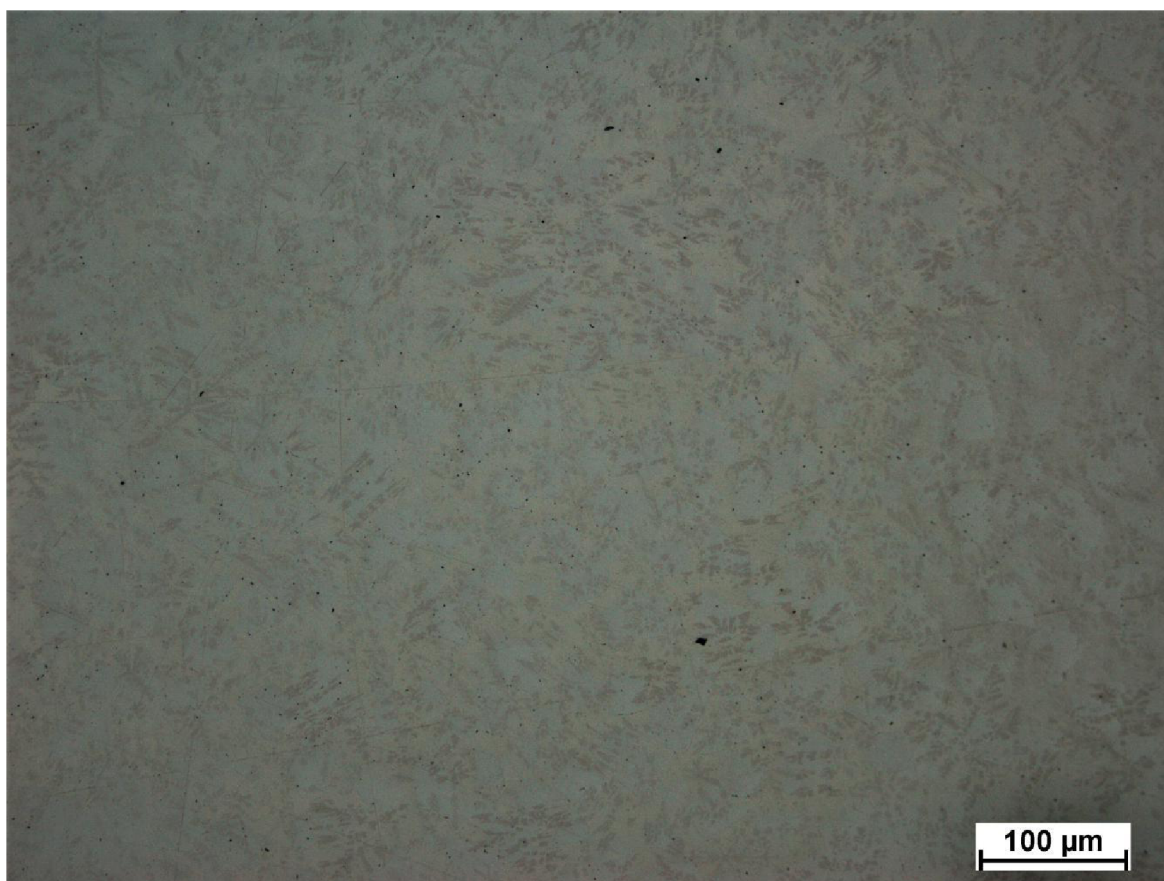
Metodou HV5 byla zjištěna tvrdost. Z šesti měření vyšla průměrná tvrdost 55,3 HV.

8.2 Slitina 1

Slitina obsahující nejnižší množství mědi. V mikrostruktuře jsou přítomny tři fáze. Jako u předchozí slitiny bylo skutečné chemické složení slitiny zjištěno pomocí elektronového mikroskopu metodou EDS. Oproti návrhu se množství mědi snížilo, tento fakt však zajistil v diagramu plochy likvidu (Obr. 9) přesun do oblasti primární krystalizace fáze η . Proto není toto snížení množství mědi překážkou.

Cu	Sb	Sn
[hm.%]		
8,68	21,45	69,87

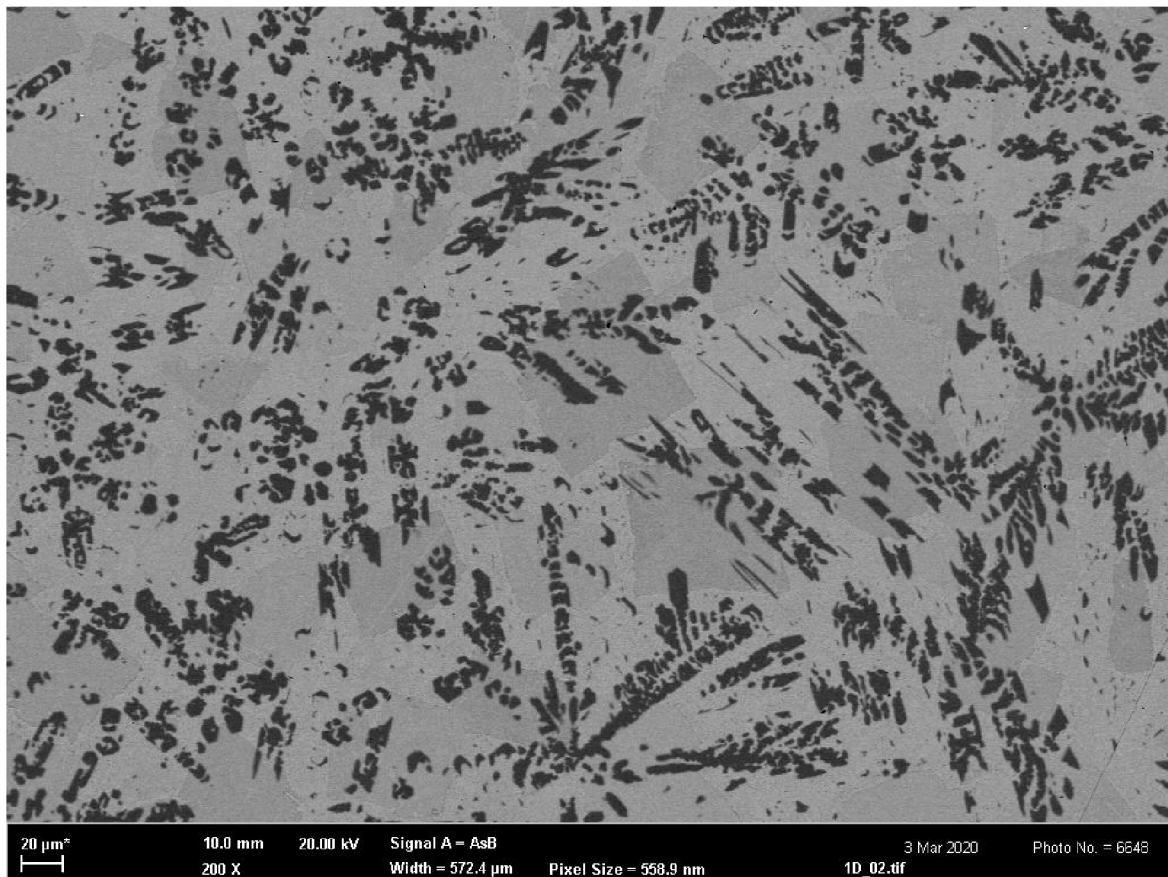
Tabulka 10 Hmotnostní složení slitiny 1



Obr. 15 Přehled mikrostruktury na světelném mikroskopu slitina 1

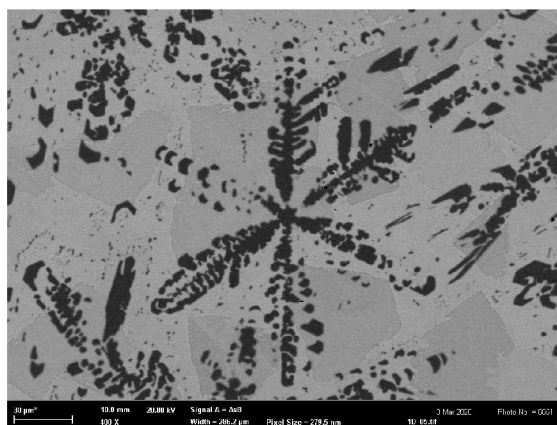
Na Obr. 15 není zcela zřetelné z čeho se skládá mikrostruktura. Lze zde zachytit drobnou tmavší fázi. V mikrostruktuře však již nejsou dlouhé jehlice a krystaly jsou již

znatelně menší. Pro lepší přehled bylo třeba analyzovat vzorek i na elektronovém mikroskopu.



Obr. 16 Mikrostruktura slitiny 1 elektronový mikroskop

Slitina 1 obsahuje tři fáze. Jako první krystalizuje z taveniny fáze η , na Obr. 16 je vidět, že tvoří dendritické struktury, ve většině případů neleží osa dendritu v rovině výbrusu. Na fotografii se tak jeví jako zdánlivě tvořen z malých částí. Další fází vyskytující se v mikrostruktúře je fáze β ve formě nám již známých krychlových krystalů. Matrice je tvořena fází βSn . Na Obr. 18 je zachycena názorná ukázka dendritické struktury.



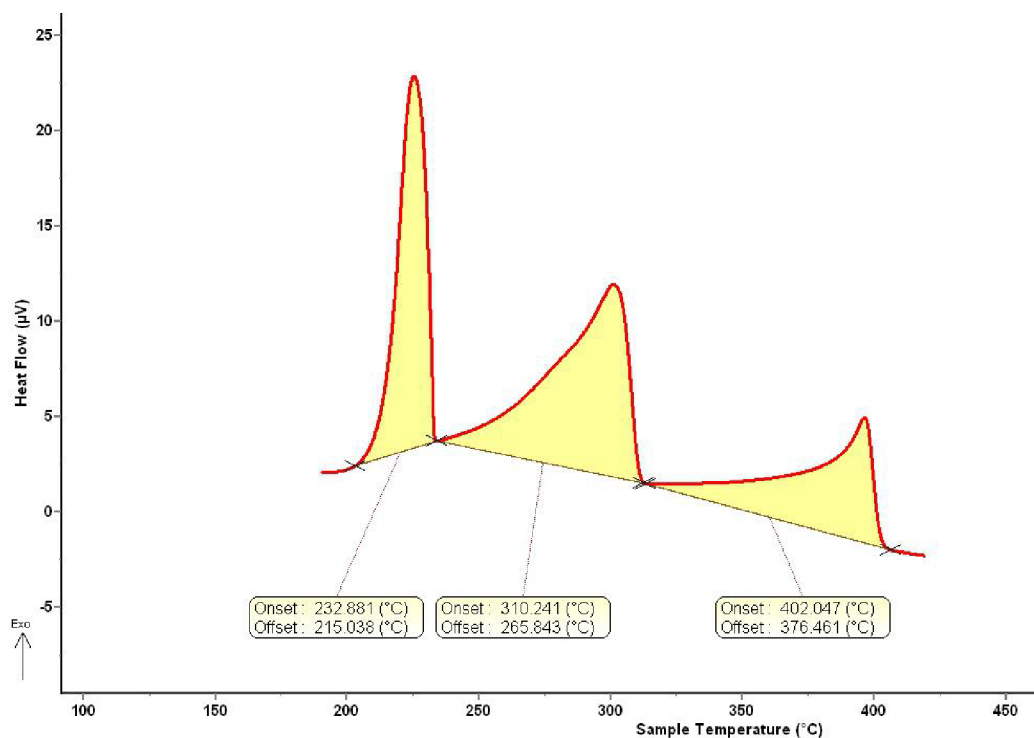
Obr. 17 Dendritická struktura

Jednotlivé zastoupení prvků ve fázích slitiny 1 zachycuje Tabulka 11.

[hm.%]	η	β	βSn
Cu	38,3	-	-
Sb	11,2	45,7	8,8
Sn	50,4	54,3	91,2

Tabulka 11 Chemické složení fází slitiny 1

Výsledky termické analýzy (Obr. 19) ochlazování slitiny 1, ukazují na přítomnost tří exotermických reakcí. Jako první krystalizuje fáze η ve formě dendritů. Poté krystalizují krychle tvořené fází β . Na závěr tuhne matrice fáze βSn . Teploty tuhnutí jednotlivých fází zobrazuje Tabulka 12.



Obr. 18 Výsledky termické analýzy slitiny 1 při ochlazování (10K/min)

[°C]	η	β	βSn
Onset	402,0	310,2	232,8
Offset	376,5	265,8	215,0

Tabulka 12 Teploty tuhnutí fází ve slitině 1

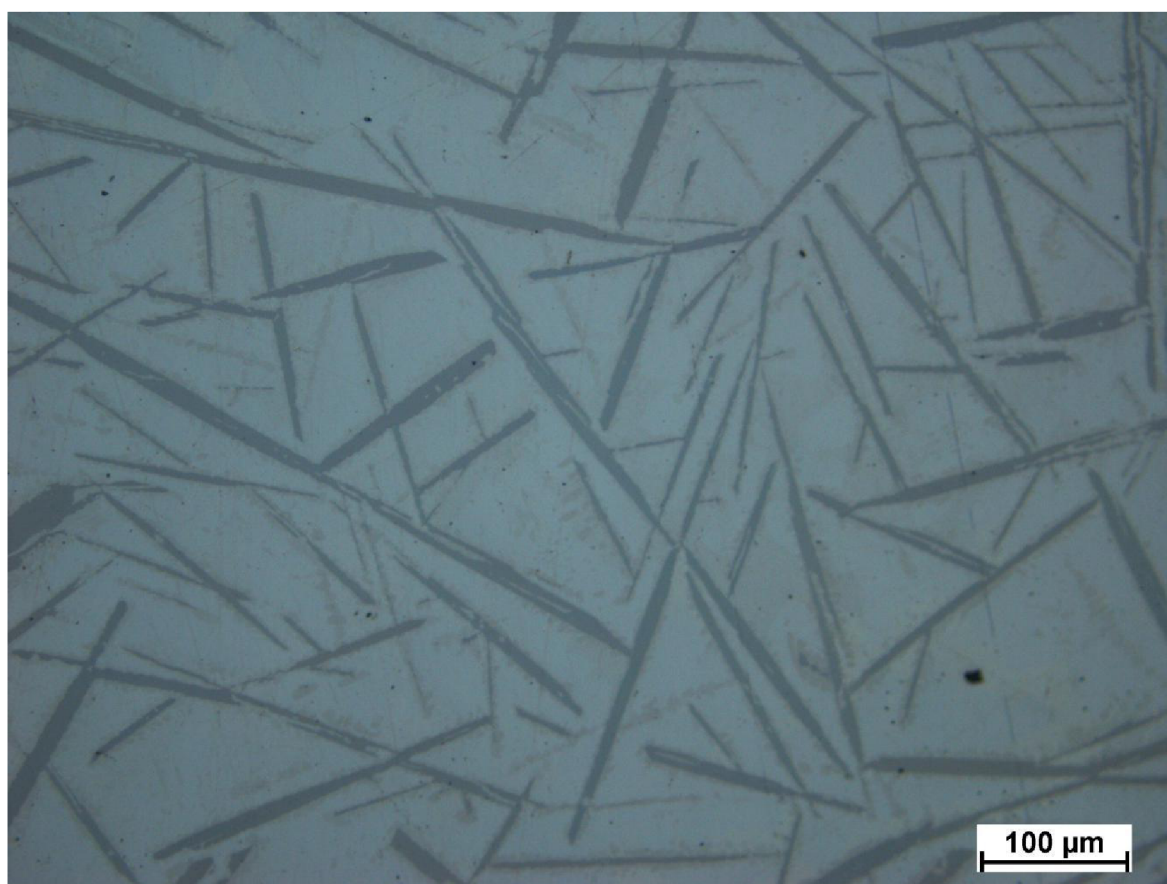
Tvrdość slitiny 1 byla stanovena metodou HV5. Ze šesti měření byla stanovena tvrdość 48,1HV.

8.3 Slitina 2

Slitina 2 obsahuje vyšší procento mědi i antimonu než ostatní slitiny. Z mikrostruktury je vidět, že jsou přítomny čtyři fáze. Skutečné chemické složení bylo zjištěno pomocí metody EDS a zobrazuje jej Tabulka 13.

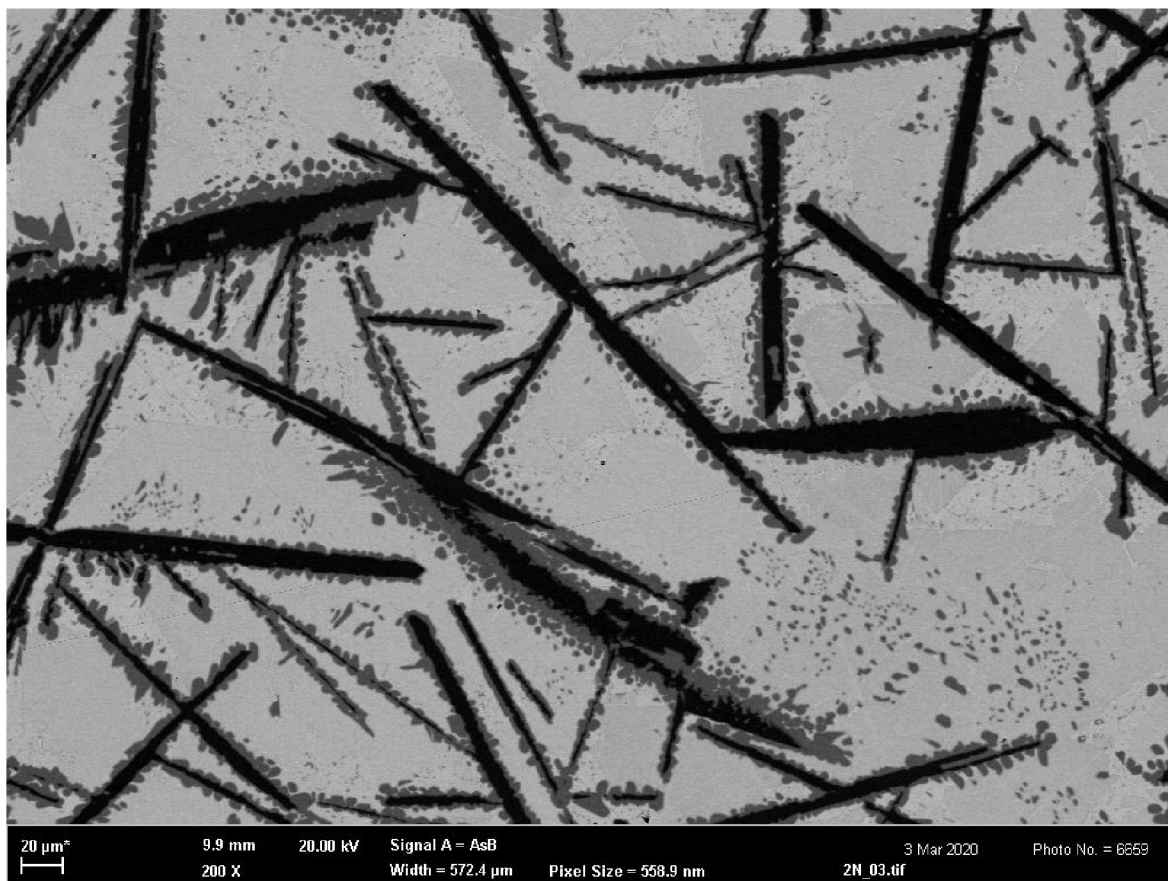
Cu	Sb	Sn
[hm.%]		
18,54	25,72	55,74

Tabulka 13 Hmotnostní složení slitiny 2



Obr. 19 Přehled mikrostruktury na světelném mikroskopu slitina 2

Fáze mají podobný charakter jako u slitiny 0. V mikrostruktuře jsou přítomny tmavší jehlice tvořené fází Cu_3Sn . Kolem jehlic se tvoří fáze η . Dále pak je přítomna fáze β ve formě krychlí. Matrice je tvořena fází βSn . (Obr. 21)

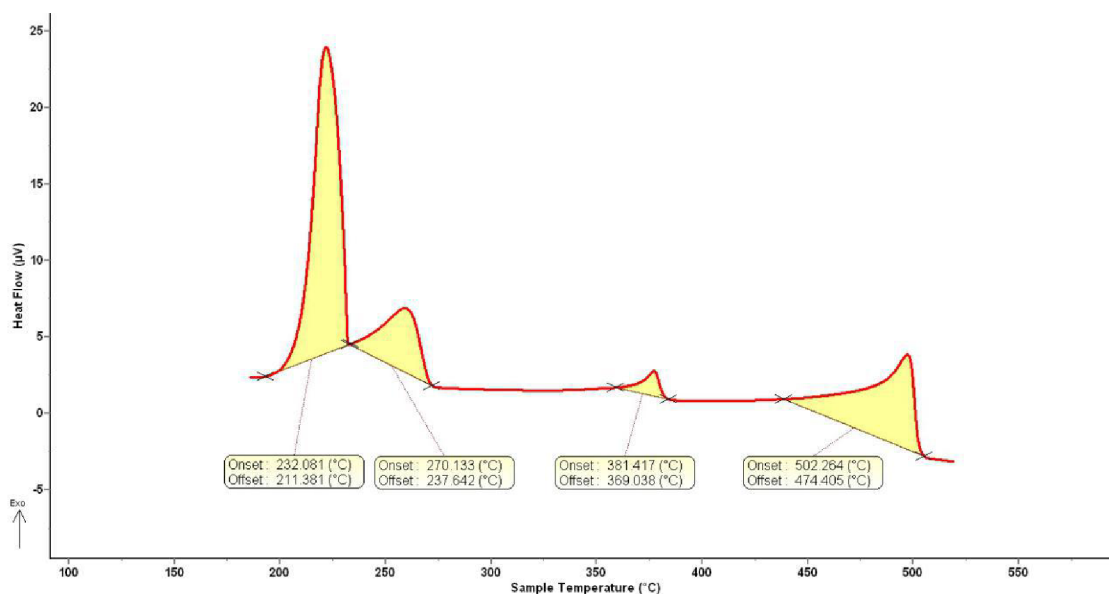


Obr. 20 Mikrostruktura slitiny 2 elektronový mikroskop

Pomocí metody EDS bylo zjištěno složení jednotlivých fází . Tabulka 14

[hm.%]	Cu ₃ Sn	η	β	βSn
Cu	60,7	37,9	-	0,5
Sb	5,8	18,1	49,0	10,5
Sn	33,5	44,0	51,0	89,0

Tabulka 14 Chemické složení fází slitiny 2



Obr. 21 Výsledky termické analýzy slitiny 2 při ochlazování (10K/min)

Z výsledků termické analýzy je zřejmé, že při ochlazování proběhly čtyři exotermické reakce. To odpovídá počtu fází přítomných v mikrostruktúře. V grafu (Obr. 21) je vidět, že jako první z taveniny krystalizuje fáze Cu_3Sn . Další fází, která krystalizuje je fáze η . Po delší prodlevě začne ze zbylé taveniny vznikat fáze β a βSn . Teploty tuhnutí jednotlivých fází zobrazuje Tabulka 15.

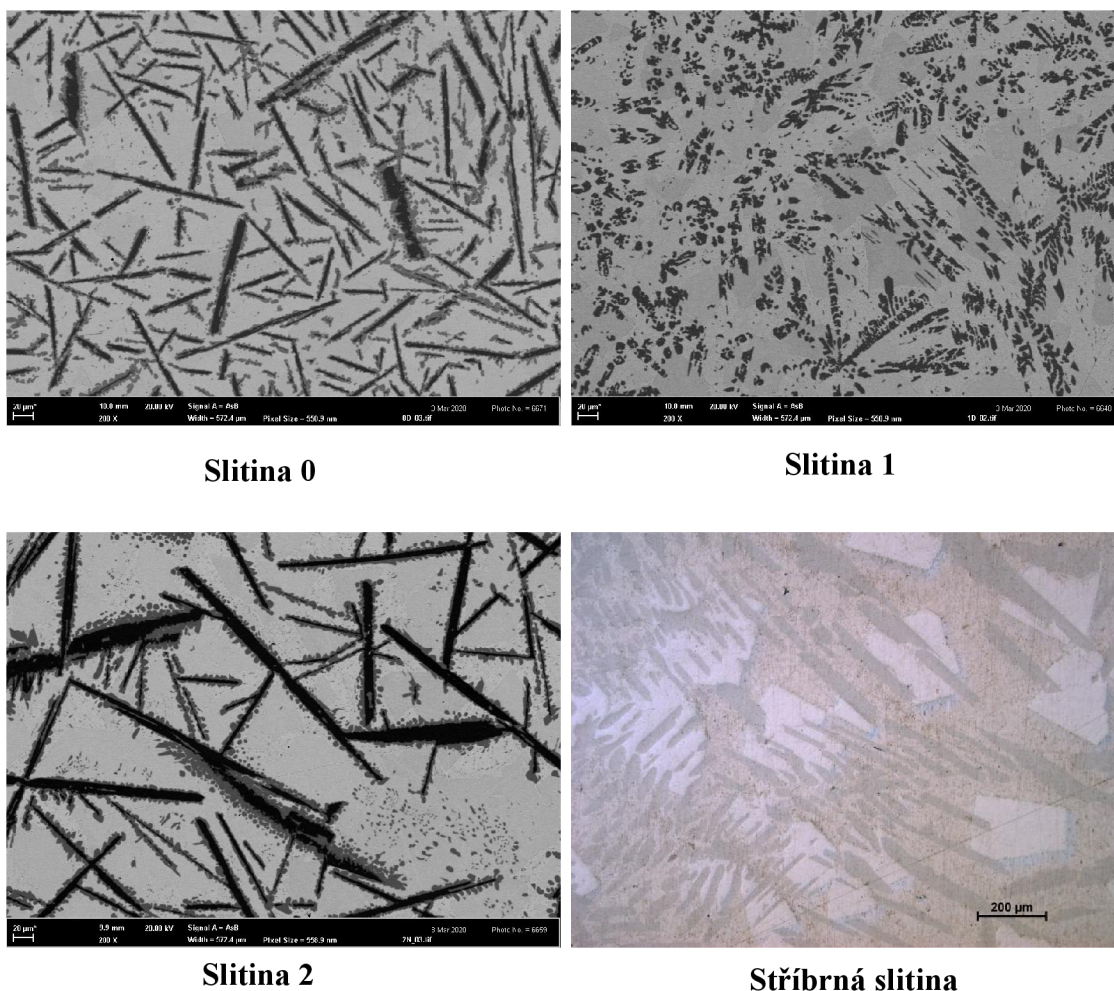
[°C]	Cu_3Sn	η	β	βSn
Onset	502,3	381,4	270,1	232,1
Offset	474,4	369,0	237,6	211,4

Tabulka 15 Teploty tuhnutí fází ve slitině 2

Tvrdoost slitiny 2 byla stanovena metodou HV5. Ze šesti měření byla zjištěna průměrná tvrdoost 101,2 HV.

9 Diskuse

Z hlediska mikrostruktury jsou navrženy alternativní materiály podobné původní stříbrné slitině, zejména slitina 0 a slitina 2. Mikrostruktura těchto dvou slitin obsahuje čtyři fáze, z nichž tři jsou ekvivalentní fázím v původní stříbrné slitině. Jehlice objevující se u slitin 0 a 2 jsou tvořeny intermetalickou fází Cu_3Sn a jsou tvrdší než ostatní fáze. U všech zkoumaných slitin se objevila nová fáze η . Tato fáze obsahuje všechny tři prvky. U slitin 0 a 2 obklopuje tato fáze jehlice. U slitiny 1, u které se nevyskytují jehlice Cu_3Sn krystalizuje fáze η jako první a tvoří dendritické struktury. Porovnání slitin z hlediska mikrostruktury je vidět na Obr. 23. Velikost výsledných struktur silně závisí na rychlosti ochlazování. Pomaleji ochlazované slitiny mají strukturu hrubší.



Obr. 22 Porovnání slitin

Z navržených slitin z hlediska mikrostruktury nejlépe původní stříbrné slitině odpovídají slitiny číslo 0 a 2. Ovšem obě tyto slitiny mají ve struktuře tvrdé jehlicovité útvary. Ty jsou z hlediska pevnostních vlastností nevhodné a také z technologického

hlediska mohou představovat problém. Má-li být slitina používána pro extruzi v polotekutém stavu, mohou jehlice ucpávat trysku. V tomto kontextu slitina číslo 1 nabízí mikrostrukturu bez jehlic tvořenou relativně malými dendrity. Ty se při extruzi pravděpodobně při mechanickém namáhání rozlámou na malé částice, které dále nebudou bránit pohybu polotekuté slitiny extrudérem.

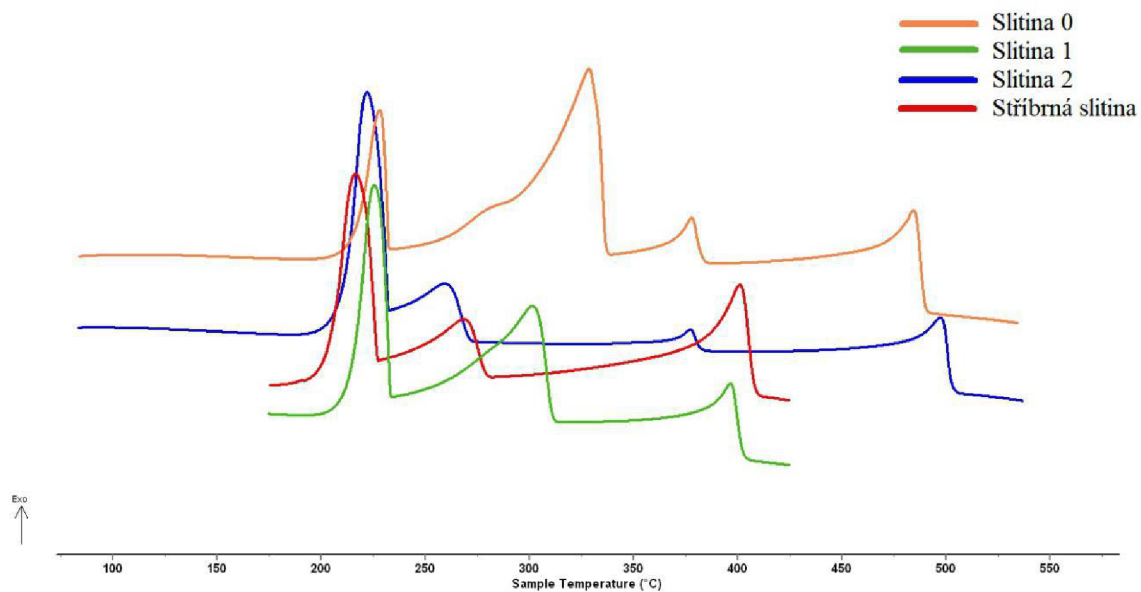
Chemické složení fází u všech navržených slitin odpovídá fázím uváděným v binárních resp. ternárním rovnovážném fázovém diagramu. Fáze Cu_3Sn typická svou jehlicovitou morfologií je binární intermetalikum pocházející ze systému Cu-Sn. Přítomnost antimonu v analyzovaných slitinách se na jejím složení nijak neprojevuje. Fáze η vždy obsahuje všechny tři prvky s vysokým zastoupením mědi. Složení fází β a βSn se u slitin liší minimálně. Obsahují pouze cín a antimon, jedná se o intermediární fázi s proměnným složením, tuhý roztok na bázi cínu. Ve srovnání s předchozími intermetaliky jsou výrazně měkčí.

Z hlediska tvrdosti překonaly všechny navržené slitiny slitinu původní, to je nejspíše způsobeno vyšším množstvím přítomných tvrdých intermetalických fází, které obsahují antimon a měď, která v navrhovaných slitinách nahrazuje stříbro. Porovnání tvrdosti slitin zobrazuje Tabulka 16.

[HV]	Slitina 0	Slitina 1	Slitina 2	Slitina Ag
Tvrдость	55,3	48,1	101,2	33,9

Tabulka 16 Tabulka tvrdostí měřených slitin

Další velmi důležitou vlastností pro extruzi v polotekutém stavu je teplota likvidu a šířka pásma mezi lividem a solidem. Technologicky vhodná je slitina s nízkou teplotou likvidu a širokým pásmem polotekutého stavu. Takováto slitina se snadno nataví a není problém udržet ji v polotekutém stavu i při průchodu složitým mechanismem extruderu.



Obr. 23 Porovnání termických analýz navržených slitin

Porovnání termických analýz všech navrhovaných slitin a slitiny stříbrné zobrazuje Obr. 23. Z hlediska termické analýzy je původní slitině nejpodobnější slitina 1. U slitin 0 a 2 jsou teploty likvidy vyšší; krystalizace fáze Cu_3Sn začíná již kolem 500°C . Všechny slitiny mají finální teplotu solidu kolem 220°C . Slitiny 0 a 2 mají široké pásmo polotekutého stavu avšak z technologických důvodů je vhodnější nižší teplota tání. Toto kritérium splňuje slitina 1.

Vzhledem k tomu, že i z hlediska mikrostrukturního, kde se u slitiny nevyskytují hrubé jehlice tvrdé fáze Cu_3Sn , ale členité dendrity fáze η , které pravděpodobně budou méně překážet toku materiálu extrudérem, lze jako nejvhodnější slitinu ze tří navrhovaných složení označit slitinu 1. Lze očekávat, že při zachování stejných nebo velmi podobných technologických teplot pro extruzi, se tato slitina bude chovat lépe, tedy extrudovat snáz, než původní slitina obsahující stříbro.

10 Závěr

Cílem práce bylo navrhnout ekvivalentní slitinu k původnímu stříbrnému materiálu. Byly navrženy tři alternativní slitiny. Jako nejvhodnější alternativa pro náhradu stříbrné slitiny se jeví Slitina 1. Slitina poskytuje vyšší tvrdost, obdobné rozmezí technologických teplot a v mikrostruktuře se neobjevují tvrdé jehlice. V neposlední řadě je měď cenově dostupnější než stříbro, tato skutečnost tak sníží cenu experimentálního materiálu.

Experimentální část práce se zabývala analýzou slitin navržených podle teoretického rozboru ternárních diagramů Ag-Sb-Sn a Cu-Sb-Sn. Práce zahrnovala postupné experimentální kroky: přípravy vzorků v mikroměřítku pro DSC, ale i odlití malých ingotů. Všechny navržené slitiny byly analyzovány pomocí DSC, byly připraveny metalografické výbrusy a mikrostruktury analyzovány světelnou i analytickou elektronovou mikroskopií. Tvrdost byla hodnocena metodou na tvrdoměru. Analýza všech navržených slitin se zdařila podle očekávání.

Seznam obrázků

Obr. 1 Binární fázový diagram systému Sb-Sn [5].....	14
Obr. 2 Obecný ternární diagram (složky A, B, C)[5].....	15
Obr. 3 Řezy ternárním diagramem[6].....	15
Obr. 4 Ternární diagram Ag-Sb-Sn při 400°C s vyznačenou slitinou [7].....	16
Obr. 5 Mikrostruktura stříbrné slitiny.....	17
Obr. 6 Termická analýza stříbrného materiálu.....	18
Obr. 7 Porovnání binárních diagramů Ag-Sn a Cu-Sn [5].....	19
Obr. 8 Ternární diagram systému Cu-Sb-Sn s vyznačenými slitinami [5].....	20
Obr. 9 Diagram plochy likvidu s vyznačenými slitinami [5].....	21
Obr. 10 Zobrazení uložení vzorků v přístroji DSC a zobrazení píku [6].....	23
Obr. 11 Ocelová kokila v rozloženém stavu.....	25
Obr. 12 Přehled mikrostruktury na světelném mikroskopu slitina 0.....	26
Obr. 13 Mikrostruktury slitiny 0 elektronový mikroskop.....	27
Obr. 14 Výsledky termické analýzy slitiny 0 při ochlazování 10K/min.....	28
Obr. 15 Přehled mikrostruktury na světelném mikroskopu slitina 1.....	29
Obr. 16 Mikrostruktura slitiny 1 elektronový mikroskop.....	30
Obr. 17 Dendritická struktura.....	30
Obr. 18 Výsledky termické analýzy slitiny 1 při ochlazování (10K/min).....	31
Obr. 19 Přehled mikrostruktury na světelném mikroskopu slitina 2.....	32
Obr. 20 Mikrostruktura slitiny 2 elektronový mikroskop.....	33
Obr. 21 Výsledky termické analýzy slitiny 2 při ochlazování (10K/min).....	34
Obr. 22 Porovnání slitin.....	35
Obr. 23 Porovnání termických anlyz navržených slitin.....	37

Seznam tabulek

Tabulka 1 Zastoupení prvků ve stříbrné slitině.....	16
Tabulka 2 Složení jednotlivých fází stříbrné slitiny.....	17
Tabulka 3 Onset a offset jednotlivých fází	17
Tabulka 4 Navržené složení alternativních slitin.....	20
Tabulka 5 Čistota čistých prvků.....	24
Tabulka 6 Navržené a reálné složení alternativních slitin.....	24
Tabulka 7 Hmotnostní složení slitiny 0.....	26
Tabulka 8 Chemické složení fází slitiny 0.....	27
Tabulka 9 Teploty tuhnutí fází ve slitině 0.....	28
Tabulka 10 Hmotnostní složení slitiny 1.....	29
Tabulka 11 Chemické složení fází slitiny 1.....	31
Tabulka 12 Teploty tuhnutí fází ve slitině 1.....	31
Tabulka 13 Hmotnostní složení slitiny 2.....	32
Tabulka 14 Chemické složení fází slitiny 2.....	33
Tabulka 15 Teploty tuhnutí fází ve slitině 2.....	34
Tabulka 16 Tabulka tvrdostí měřených slitin.....	36

Seznam použité literatury

- [1] JACOBSON, David M. a Giles HUMPSTON. Principles of Brazing. ASM International, 2005. ISBN 0-87170-812-4.
- [2] ROBERTS, P.M. Introduction to BRAZING TECHNOLOGY. Taylor & Francis Group, 2016. ISBN 978-1-4987-5845-1.
- [3] ROBERTS, Philip. Industrial brazing practice. 2nd ed. Taylor & Francis Group, 2013. ISBN 978-1-4665-6775-7.
- [4] PTÁČEK, Luděk. Nauka o materiálu I. 2., opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003. ISBN 80-720-4283-1.
- [5] BAKER, H a H OKAMOTO. ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams. 1992. ISBN 0871703815.
- [6] MATOUŠKOVÁ, E. *Termická a mikrostrukturní analýza slitiny bezolovnaté pájky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 40s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..
- [7] LIN, Ch.-Y., Ch. LEE, X. LIU a Y.-W. YEN. Phase equilibria of the Sn-Sb-Ag ternary system and interfacial reactions at the Sn-Sb/Ag joints at 400 °C and 150 °C. Intermetallics [online]. 2008.
- [8] Periodická tabulka [online]. b.r. [cit. 2020-06-17]. Dostupné z: www.prvky.com
- [9] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Termická analýza. Olomouc, 2011.
- [10] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. Termická analýza. VŠCHT PRAHA, 2012.