



# 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

## TERMICKÁ A MIKROSTRUKTURNÍ ANALÝZA SLITINY BEZOLOVNATÉ PÁJKY

LEAD-FREE SOLDER THERMAL AND MICROSTRUCTURE ANALYSIS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Eliška Matoušková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2017



# Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	<b>Eliška Matoušková</b>
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	<b>doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2016/17

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:

## Termická a mikrostrukturní analýza slitiny bezolovnaté pájky

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Proveďte termickou analýzu DSC a mikrostrukturní analýzu zadaných složení pájky na bázi stříbra a cínu s konstantním obsahem antimonu. Na základě výsledků navrhnete možnou podobu pseudobinárního diagramu Ag-Sn (10Sb).

### Cíle bakalářské práce:

Obznámení s technikami DSC a metalografie, porozumění DSC signálu a interpretace mikrostruktury měřených vzorků ze systému Ag-Sn-Sb. Určení pseudobinárního diagramu, zvládnutí interpretace a kombinace výsledků z rozdílných experimentálních technik.

### Seznam doporučené literatury:

BROWN, M. E. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier B. V., 1998.

ŠTARHA, P. a TRÁVNÍČEK, Z. Termická analýza. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.

PTÁČEK, L. a kol. Nauka o materiálu II. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. 384 s. ISBN 80-7204-248-3.

DINSDALE et al. Atlas of Phase diagrams for Lead-Free Soldering, COST 531.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

## **Abstrakt**

Bakalářská práce se zabývá systémem Ag-Sn-Sb, konstrukcí pseudobinárního diagramu 90Ag10Sb - 90Sn10Sb a konstrukcí ternárního diagramu při teplotě 20°C. Teoretická část práce se zabývá pájením, fázovými diagramy a metodikou určování fázových diagramů. Experimentální část popisuje tvorbu pěti slitin a jejich následné zkoumání. Analýzy slitin byly provedeny pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), světelného mikroskopu a rastrovacího elektronového mikroskopu. Výsledky z těchto termických a mikrostrukturních analýz byly zpracovány do výsledného pseudobinárního a ternárního diagramu.

## **Abstract**

The bachelor thesis deals with Ag-Sn-Sb system, construction of pseudobinary diagram 90Ag10Sb – 90Sn10Sb and construction of ternary diagram at 20 °C. The theoretical part deals with soldering, phase diagrams and methodics of determination of phase diagrams. The experimental part is focused on describing the creation of five alloys and their further exploration. Alloy analyzes were performed by differential scanning calorimetry (DSC), light microscope and scanning electron microscope. Results from these thermal and microstructural analyzes were processed into the resulting pseudobinary and ternary diagram.

## **Klíčová slova**

Ag-Sn-Sb systém, bezolovnaté pájky, Ag-Sn(10Sb) diagram, fázový diagram

## **Key words**

Ag-Sn-Sb system, Lead-free solder, Ag-Sn(10Sb) diagram, Phase diagram

## **Bibliografická citace**

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..

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Termická a mikrostrukturní analýza slitiny bezolovnaté pájky vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne 26. 5. 2017

.....

Eliška Matoušková

## **Poděkování**

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu této bakalářské práce doc. Ing. Vítu Janovi, PhD. za dobré a odborné vedení, ochotu, přínosné konzultace a cenné připomínky. Dále děkuji Mgr. Janu Čuperovi za veškerou pomoc a projevenou ochotu při provádění analýz. Neméně také děkuji své rodině a přátelům, kteří mi byli velkou oporou po celou dobu mého studia.



# Obsah

1	Bezolovnaté pájky .....	3
2	Pájení .....	4
2.1	Vlastnosti pájek.....	4
2.1.1	Difuze.....	4
2.1.2	Smáčivost .....	4
2.1.3	Roztékavost.....	5
2.1.4	Vzlínavost .....	5
2.1.5	Pracovní teplota.....	5
2.2	Požadavky pro pájení .....	6
2.3	Měkké a tvrdé pájení.....	6
3	Fázové diagramy .....	7
3.1	Binární diagram .....	7
3.2	Ternární diagram.....	7
3.3	Sestrojování rovnovážných diagramů.....	8
4	Experimentální techniky určování fázových diagramů.....	9
4.1	Metalografická laboratoř.....	9
4.1.1	Broušení .....	9
4.1.2	Leštění .....	9
4.2	Světelná mikroskopie.....	9
4.3	Elektronová mikroskopie a mikroanalýza .....	10
4.4	DSC.....	10
4.5	Pec a ochlazovací prostředí.....	11
5	Experimentální materiál .....	12
5.1	Stříbro .....	12
5.2	Cín.....	12
5.3	Antimon .....	12
5.4	Důvod volby materiálů .....	12
6	Postup experimentu .....	14
6.1	Termická analýza.....	14
6.2	Příprava metalografických vzorků.....	16
6.3	Strukturní analýza .....	17
6.3.1	Světelná mikroskopie.....	17

6.3.2	Elektronová mikroskopie.....	17
7	Výsledky.....	18
7.1	Čisté kovy.....	18
7.2	Slitina I.....	19
7.3	Slitina II.....	22
7.4	Slitina III.....	24
7.5	Slitina IV.....	26
7.6	Slitina V.....	28
8	Shrnutí.....	30
8.1	Pseudobinární diagram.....	30
8.2	Ternární diagram – řez konstantní teplotou.....	32
8.3	Další poznatky.....	33
9	Diskuze.....	34
10	Závěr.....	36
11	Seznam obrázků.....	37
12	Seznam tabulek.....	38
13	Zdroje.....	39

# 1 Bezolovnaté pájky

Olovnaté pájky typu SnPb byly využívány v elektrickém a elektrotechnickém průmyslu několik desetiletí. Nucená změna nastala dne 1. 7. 2006, kdy vstoupila ve všeobecnou platnost vyhláška omezující používání olova a dalších nebezpečných látek, platící pro všechny státy v Evropské unii. Tato vyhláška WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment), vycházející z ekologických norem (ECO), se výrazně dotýká také olovených pájek. [1] Bylo totiž prokázáno, že olovo v lidském těle negativně ovlivňuje nervový systém a schopnost regenerace, dále způsobuje psychický neklid, nevyváženost reakcí a poškození životních funkcí. Toto omezení znamenalo velkou změnu pro průmysl. Ukázalo se, že je velmi těžké najít vhodnou náhradu za olovnaté pájky. [2]

Olovo má totiž v pájení nesporné výhody, jako je například nižší teplota tání, větší pružnost a plastičnost. Bezolovnaté pájky se vyznačují teplotou tání při vyšších teplotách a mnohem menším rozsahem pracovních teplot, než u pájek olovnatých. Z toho důvodu je požadováno, aby pájecí pece byly co nejpřesnější. Často je nutnost při pájení použít ochrannou atmosféru s dusíkem. Další rozdíl je vyšší reaktivita a chemická agresivita bezolovnatých pájek, kvůli kterým je třeba dbát na to, aby pájka nereagovala s pájecím zařízením. Všechny tyto pájecí nároky celý proces zdražují. [2] [3]

Díky vyloučení olova se základem bezolovnatých pájek často stává cín, ke kterému jsou přidávány různé příměsi ovlivňující teplotu tavení, smáčivost, elektromechanické vlastnosti a další. S vyšším obsahem cínu však přicházejí problémy, které olovo nemá. Například snadná oxidace a větší povrchové napětí. Jelikož dosud nejsou bezolovnaté pájky dostatečně prověřeny, zda se s časem nemění jejich vlastnosti, byly uděleny výjimky pro používání lékařskému, vojenskému a leteckému průmyslu. [2] [4]

Jako náhrada těchto pájek se používá například slitina založená na systému Zn-Al nebo Sn-Ag-Zn. Tyto slitiny mají některé vynikající vlastnosti, ale také nevýhody. Žádná z dosud známých bezolovnatých pájek však nesplňuje všechny požadavky na nahrazení pájky s vysokým obsahem olova. Problém vysokoteplotních bezolovnatých pájek je tedy neustále zkoumán, a to nejen experimentálně, ale i pomocí výpočtových programů. Existují programy pro termodynamické modelování, které vycházejí z rozsáhlé databáze důležitých binárních a ternárních systémů. Tyto programy jsou spolu s databází významné pro aplikaci termodynamiky v konstrukci moderních slitin. [5] [4] [3] [6]

## 2 Pájení

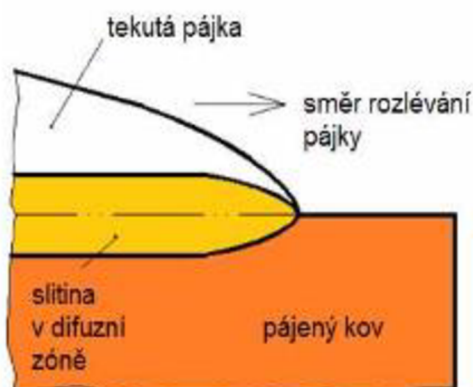
Pájení je několik tisíciletí stará metoda spojování materiálů, která je od počátku 20. století průmyslově využívána. Pájení je tepelný proces spojení dvou základních materiálů pomocí materiálu třetího – pájky. Je to nerozebíratelný spoj dvou materiálů, vyznačující se tím, že spoj vzniká pomocí pájky, jejíž tavící teplota je nižší, než je teplota tání základních materiálů. Teplota roztavené pájky musí být vždy nižší, než teplota tání spojovaných součástí. Spoj tedy nevzniká natavením, nýbrž difuzí tekuté pájky. Výhodou pájení je možnost spojení dílů i z nesvařitelných materiálů a dílů pro svařování nevhodných. [7] [8]

### 2.1 Vlastnosti pájek

Vlastnosti spoje jsou určeny difuzní mezivrstvou, jejíž tloušťka závisí na podmínkách pájení. Důležité vlastnosti pájek jsou také smáčivost, zabíhavost, vzlínavost, úzký interval tuhnutí a tvorba tuhých roztoků s pájeným materiálem. [9]

#### 2.1.1 Difuze

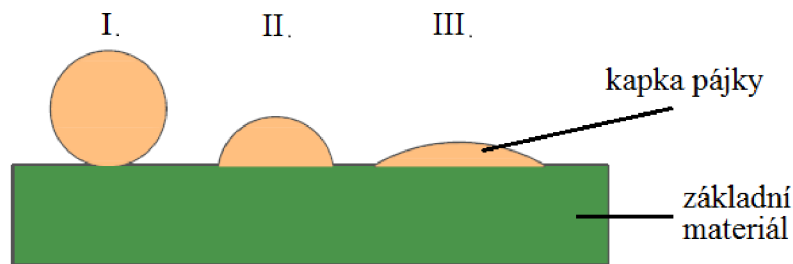
Vlivem smáčivosti tvoří pájka se základním materiálem slitinu. Vznik slitiny, kdy jeden z materiálů zůstane v pevném stavu, se nazývá difuzí. Přesouváním atomů pájky vzniká difuzní zóna, viz Obr. 1, a čím větší tato zóna je, tím má spoj větší pevnost. [9] [10]



Obr. 1) Difuzní spoj mezi pájkou a pájeným kovem [11]

#### 2.1.2 Smáčivost

Smáčivost je schopnost roztavené pájky nevratně se spojit s povrchem pájených materiálů. Dobrá smáčivost pájky je předpokladem pro vzlínání do pájené mezery a její následné vyplnění. Smáčivost se vyjadřuje velikostí úhlu, který svírá tečna roztavené pájky v místě styku se základním materiálem. Jinak řečeno, zda se kapka pájky na základním materiálu rozteče nebo bude tvořit kuličky, viz Obr. 2. [8] [9]



- I. nesmáčivost
- II. malá smáčivost a roztékavost
- III. velmi dobrá smáčivost, velká roztékavost

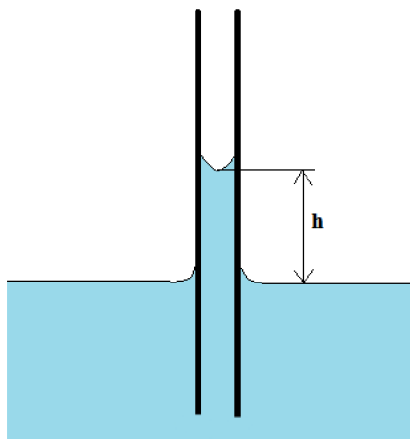
Obr. 2) Zobrazení smáčivosti a roztékavosti po materiálu [11]

### 2.1.3 Roztékavost

Roztékavost je schopnost tekuté pájky roztéci se při pracovní teplotě po vodorovném povrchu základního materiálu. Tedy míra, jak moc se pájka po na materiálu rozteče. Velká roztékavost je nevhodná, protože se pájka může dostat na nechtěná místa. V opačném případě hrozí, že se s materiálem dostatečně nespojí. [9] [10]

### 2.1.4 Vzlínavost

Vzlínavost je schopnost tekuté pájky vyplnit úzkou mezeru, která je výše, než okolní hladina. Tento jev vzniká působením kapilárních sil. Určuje se výška, do které pájka vyzlíná, viz Obr. 3. [9]



Obr. 3) Vzlínání do úzké mezery - kapiláry

### 2.1.5 Pracovní teplota

Pracovní teplota je nejnižší teplota povrchu materiálu v místě pájení, při kterém se pájka smáčí, rozšiřuje a může se spojit s materiálem. K tomu nemusí být pájka vždy plně roztavena. Často tato pracovní teplota leží mezi teplotou solidu a likvidu, tedy v rozsahu teploty tavení pájky. Vždy je ovšem vyšší, než teplota solidu pájky. [2] [9]

## 2.2 Požadavky pro pájení

Aby pájky plnily správně svou funkci, jsou na ně kladeny velké požadavky. Pájka musí splňovat následující podmínky:

- nižší teplota tání pájky než základního materiálu
- úzký interval tavení pájky (ideálně eutektické složení pájky)
- různé chemické složení pájky a základního materiálu
- nízký obsah nečistot pájky
- dobré pájecí vlastnosti v roztaveném stavu: smáčivost, roztékavost, vzlínání, nízká viskozita
- vhodné mechanické a fyzikální vlastnosti vzhledem k požadavkům provozu: pevnost, elektrická vodivost
- pájka musí ve spojení s materiálem obsahovat prvky s malým rozdílem elektrochemického potenciálu kvůli korozi
- nesmí vytvářet křehké intermediální fáze se základním materiálem a další [2] [4] [8]

Při nedodržení požadavků pro pájení mohou vznikat následující vady spojů:

- studený spoj: vlivem nízké teploty nedojde k difuznímu toku mezi pájkou a základním materiálem, tudíž nedojde k pevnému spojení. Studenému spoji lze předejít předeřtáním spojovaného materiálu.
- přehřátý spoj: vzniká například opakovaným pájením na místech, která byla špatně očištěna. Dalším pájením se stav spoje zhoršuje.
- pájkou nesmáčená místa: kapka pájky má větší kohezni síly než adhezni, tvoří tedy „kuličku“ a nesmáčí tak povrch materiálů
- trhliny a další [9] [10] [12]

## 2.3 Měkké a tvrdé pájení

Pájení se nejčastěji rozděluje na měkké a tvrdé.

Měkké pájky mají teplotu solidu do 450 °C a jsou to slitiny měkkých kovů. Používají se převážně cínové pájky. S měkkými pájkami lze pájet ocel, měď, olovo, hliník, cín, zinek, jejich nejrůznější slitiny a další. Měkké pájení se používá na spoje s malou pevností v tahu (do 80 MPa) i ve střihu (do 50 MPa). [9] [10]

Tvrdé pájky mají teplotu solidu vyšší než 450 °C. Tyto pájky mohou být na bázi stříbra, mědi, niklu, mosazi, zlata, hliníku a zinku. Lze s nimi pájet ocel, litinu, nikl, žárupevné materiály, keramicko-kovové materiály a grafit. Po úpravě povrchu lze pájet i wolfram, tantal či keramiku. Pevnosti spoje tvrdé pájky jsou mnohem vyšší, než u měkké pájky. Pevnost v tahu je přes 400 MPa a ve střihu 100-300 MPa. [9] [10]

## 3 Fázové diagramy

Fázové diagramy slitin jsou velmi důležité, protože podle nich lze posuzovat mísitelnost složek, při jakých teplotách se rozpouštějí, jaké fáze složky tvoří a nejrůznější další informace. Podávají kvalitativní i kvantitativní popis fází, které jsou v rovnováze v kovových soustavách o dvou a více složkách, v závislosti na teplotě. Fázový diagram platí vždy pro izobarické přeměny uvažované při atmosférickém tlaku a určují ho dvě osy. Horizontální osa popisuje procentuální podíl složek, tedy chemické složení soustavy a vertikální osa udává teplotu. [9] [13]

Při vysvětlování fázových diagramů jsou důležité poznatky z termodynamiky. Z diagramu jsou nejdůležitější křivky likvidu a solidu, tedy křivky, které ukazují, kdy je slitina o určité koncentraci kompletně roztavená či ztuhlá. Při poklesu teploty z taveniny, tedy při dosažení teploty na křivce likvidu, začíná krystalizace (tuhnutí) vyloučením prvních krystalů. Tyto krystalky rostou a tvoří se další spolu s dalším klesáním teploty, dokud se teplota nerovná teplotě solidu. Pod touto teplotou je již krystalizace ukončena a slitina je tvořena krystaly tuhého roztoku výchozího složení. Ostatní křivky v diagramu udávají rovnováhu koexistujících fází, jako jsou například tuhé roztoky, intermediální fáze a jejich rovnovážné složení a množství. Poměr jednotlivých fází při dané teplotě lze určovat pákovým pravidlem. Fázové diagramy tedy ukazují průběh fázových přeměn při poklesu teploty. [9] [14]

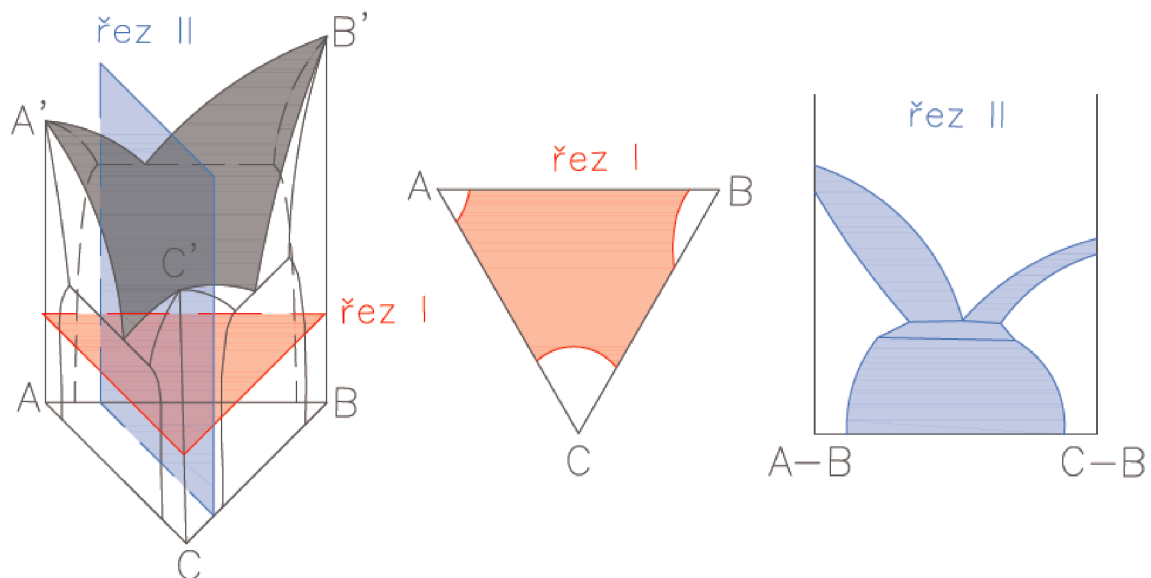
### 3.1 Binární diagram

Soustavu o dvou komponentách (obecně A, B) popisuje binární diagram. V soustavách kovů jsou složky v tekutém stavu vzájemně dokonale mísitelné, tvoří jedinou homogenní fázi a to taveninu. V tuhém stavu je vzájemná mísitelnost složek úplná, nebo jen částečná s eutektickou či peritektickou přeměnou. [9]

### 3.2 Ternární diagram

Ternární diagram se skládá ze tří složek (obecně A, B, C). K jeho zobrazení je tedy třeba trojrozměrného diagramu, hranolu s trojúhelníkovou základnou.

Horizontálním řezem tohoto diagramu, tedy řezem při konstantní teplotě, vzniká trojúhelník, jehož vrcholy představují čisté složky a hrany znázorňují koncentraci dané slitiny. Každý bod uvnitř trojúhelníku udává složení tříložkové slitiny. V dané teplotě tedy zobrazuje aktuální fáze slitin. Vertikálním řezem prostorového diagramu, tedy řezem při konstantní koncentraci jedné ze složek, vzniká pseudobinární diagram (Obr. 4). [9]



Obr. 4) Obecný ternární diagram a jeho řezy

### 3.3 Sestrojování rovnovážných diagramů

K sestavení těchto diagramů slouží řada fyzikálních, chemických, výpočtových i strukturních metod. Nejčastěji je to pak termická analýza a strukturní analýza. Termická analýza odkrývá, při jaké teplotě dochází ke změnám fází, nedokáže ovšem zjistit k jakým změnám, a ani co za fáze se ve slitině vyskytuje. Strukturní analýza naopak dokáže zjistit podrobnosti o jednotlivých fázích, ale nedokáže objasnit, při jaké teplotě fáze vznikaly. Proto je při konstrukci fázových diagramů nutné provádět obě metody. [9] [13]

Existují také výpočtové programy, například CALPHAD, které pracují na základě již zjištěných termodynamických dat. S jejich pomocí lze kvalifikovaně upřesňovat experimentální fázová data a předpovídat polohu hranic fázových oblastí i pro složité vícesložkové soustavy.



## 4 Experimentální techniky určování fázových diagramů

Mezi experimentální techniky k určování fázových diagramů je třeba mít dobře vybavenou metalografickou laboratoř. Ideálně také elektronový mikroskop, pec a přístroj na termickou analýzu.

### 4.1 Metalografická laboratoř

Metalografická laboratoř slouží jako přípravná vzorků pro zkoumání. Nedílným přístrojovým vybavením laboratoře bývají řezačky, leštičky, přístroje na zalévání vzorků a i metalografický mikroskop, který bude přiblížen v další kapitole.

#### 4.1.1 Broušení

Broušení probíhá na metalografických bruskách. Od správně vybroušeného vzorku se požaduje, aby byl rovnoměrně drsný, dokonale rovný a aby při broušení nedošlo ke změně struktury. Tato změna může nastat při vodou nechlazeném broušení, kdy třením mezi vzorkem a brusným povrchem vzniká velké teplo. Voda také odplavuje vytrhaná zrna brusiva a částice vzorku pryč z povrchu brusného kotouče. Vzorky konají dvojí rotační pohyb, jeden kolem upínací hlavy a druhý kolem osy brusného kotouče, který se také otáčí. Brousí se pomocí brusných papírů, na které je nanesena vrstva karbidu křemíku. Existuje několik druhů brusných papírů, které se rozdělují podle velikosti zrn brusiva. Proces začíná hrubým broušením, kdy brusná zrna mají velikost stovek mikrometrů. Postupně se pak přechází na jemnější brusné papíry se zrny o velikosti jednotek mikrometrů.

#### 4.1.2 Leštění

Pro leštění se používá stejný přístroj jako pro broušení. Leštění již nemá za úkol odebrat materiál, ale pouze srovnávat reliéf vzorku. Používá se speciálních kotoučů potažených tkaninou, na kterou se nanáší například diamantové pasty s mikrometrovou velikostí diamantového zrna. I pro tento proces je velmi důležité, aby se vzorek během leštění chladil.

### 4.2 Světelná mikroskopie

Optický mikroskop slouží k rozeznání struktur, které nejsou viditelné pouhým okem a umožňuje tak zvětšit obraz až tisíckrát, s rozlišitelností na 0,2 mikrometrů. K zobrazení se využívá viditelná část spektra o vlnové délce od 420 do 760 nanometrů, která je zároveň limitujícím faktorem zobrazení. Světelným mikroskopem lze vzorek pozorovat různými kontrastními metodami. [9]

Zobrazení ve světlém poli je nejzákladnější zobrazovací metoda. Světlo dopadá na povrch vzorku, od rovných ploch se odráží kolmo a od šikmého povrchu se odráží mimo objektiv. Šikmý povrch vzorku se následně jeví jako tmavý a vodorovný povrch jako světlý. Tímto způsobem tedy nelze pozorovat nerovnosti. [9]

Zobrazování v tmavém poli funguje na opačném přístupu než v poli světlém. Paprsky světla na vzorek dopadají zešikma, takže se světlo dostane i do nerovností. Od vodorovných ploch reliéfu vzorku se paprsky odrážejí mimo objektiv, paprsky odražené od šikmých ploch vstupují do objektivu. Jako zářivě bílé jsou tedy vidět hranice zrn, kontury vměstků a dalších nerovných objektů. [9]

### 4.3 Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Elektronový mikroskop využívá namísto světla svazek urychlených elektronů se soustavou elektromagnetických čoček. Vlnová délka urychlených elektronů je až 6 pikometrů, takže umožňuje mnohonásobné zvětšení, než mikroskop světelný. Pozorovaný vzorek musí být vodivý, jinak se elektrony hromadí na jednom místě a další vystřelené elektrony se od nich odrážejí. Výsledkem je posléze obraz komory a ne vzorku. Je tedy nutné vzorek před pozorováním pokovovat nebo nauhličit. [9]

Při interakci urychlených elektronů se vzorkem vznikají záření, která jsou využívána pro další charakteristiku vzorku, jako je metoda EDX a VDS.

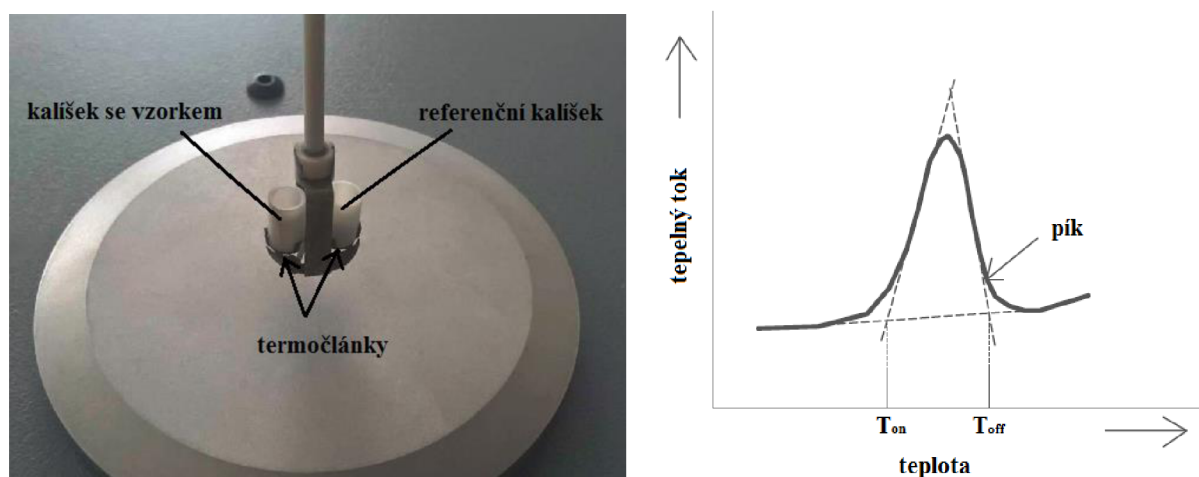
Při metodě EDX (energiově disperzní systém) primární elektrony vyráží sekundární elektrony. Po těchto elektronech vzniká místo, na které se přemísťují elektrony z vyšších orbitalů, přičemž přejdou z vyššího do nižšího energetického stavu a ušetřenou energii vyzáří. Vyzářená energie je následně zachycována detektorem.

Metoda WDS (vlnově disperzní systém) pracuje s vlnovou charakteristikou. Detekuje úhel, se kterým se elektrony odrážejí od vzorku, a který určuje vlnová délka odražených elektronů.

### 4.4 DSC

Termická analýza pomocí DSC přístroje je možná dvěma způsoby. Jsou to DSC analyzátory s kompenzací výkonu a analyzátory s tepelným tokem. Oba způsoby mají stejný princip: udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku, které jsou současně zahřívány. [15]

K experimentu, který se váže k této bakalářské práci, byl využit DSC přístroj s tepelným tokem. Tento přístroj snímá dva vzorky, které jsou umístěny na samostatných teplotních čidlech ve společné kalorimetrické cele a měří rozdíl teplot analyzovaného a referenčního vzorku, které jsou spojeny tepelným mostem (Obr. 5). Při změně teplot v měřeném vzorku, které jsou způsobeny endotermními nebo exotermními ději, je rozdíl teplot zaznamenán jako tepelný tok od vzorku nebo do vzorku. [15] [16]



Obr. 5) Uložení vzorku v DSC přístroji a exotermický pík

Výstupem z DSC jsou zatěžovací křivky, ve kterých je uveden tepelný tok v závislosti na čase. Pokud se na křivce objeví pík, viz Obr. 5, znamená to, že v dané době proběhla exotermická nebo endotermická přeměna. Plocha píku je přímo úměrná teplotě uvolněnému (spotřebovanému) při reakci a velikost píku závisí na rychlosti zahřívání (chladnutí). [15] [16]

#### **4.5 Pec a ochlazovací prostředí**

Dalším pomocným prostředkem ke vytvoření fázového diagramu je použití pece a ochlazovacího prostředí. Princip této metody spočívá v zahřátí vzorku v peci na určitou teplotu a jeho následném rychlém ochlazení. Teplota musí být menší, než teplota tání. Rychlým ochlazením dochází k jakémusi zakonzervování struktury, která existovala při dané teplotě. Tato struktura se posléze zkoumá pomocí mikroskopů. [9] [14]

## 5 Experimentální materiál

Experimentální materiál byl zvolen s ohledem na vlastnosti složek a vhodnou vzájemnou interakci.

### 5.1 Stříbro

Stříbro (Argentum – Ag) je bíle lesklý ušlechtilý kov s teplotou tání 961,93 °C. Tento kov je velmi tažný a má nejlepší elektrickou a teplotní vodivost ze všech kovů, proto je významným materiálem pro elektroniku a elektrotechniku. Stříbro se dále používá například k výrobě šperků, mincí a zrcadel. Dobře se odlévá a má dobrou kujnost. Stříbro je poměrně měkké, chemicky stabilní a má vysokou odolnost vůči negativním vlivům okolí. [17] [18] [19]

### 5.2 Cín

Cín (Stannum – Sn) je stříbrně lesklý kov s nízkou teplotou tání 231,97 °C. Používá se například k přípravě nejrůznějších slitin, k výrobě staniolu a plechovek. Největší podíl cínu, až 35% produkce, se využívá k výrobě pájek. Cín je velmi měkký, tažný a značně odolný vůči korozi. [17] [18]

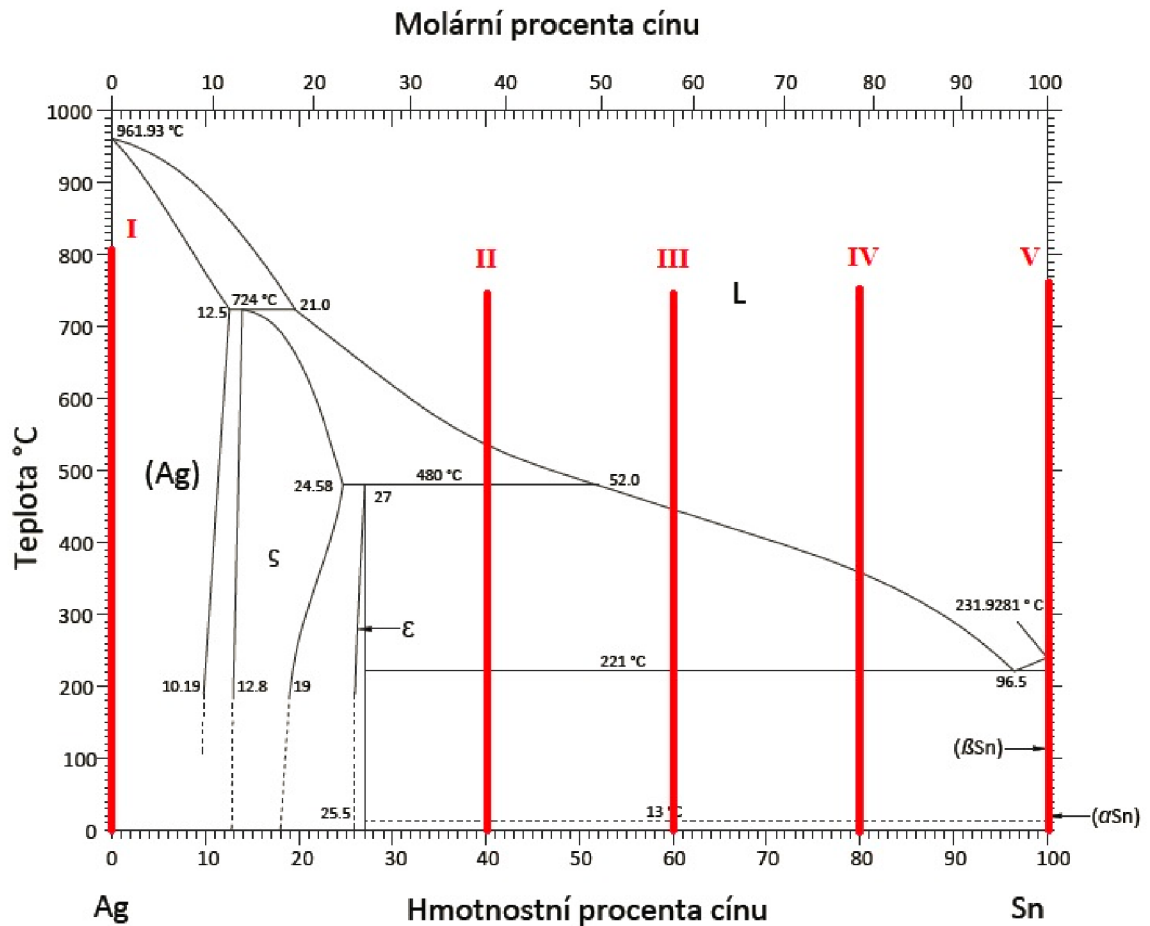
### 5.3 Antimon

Antimon (Stibium – Sb) je stříbrně lesklý polokov s teplotou tání 630,74 °C. Využívá se pro výrobu zpomalovačů hoření plastů, k legování olova, pro výrobu akumulátorů a také jako součást slitin pájek a ložiskových komponent. Antimon je měkký a křehký s krystalovým lomem. [17] [18]

### 5.4 Důvod volby materiálů

Každý z těchto tří prvků má několik vhodných vlastností, které mají předpoklady dobré pájky. Díky své nízké teplotě tání do sebe cín rozpouští i další složky, takže není třeba slitiny zahřívat na teplotu tání stříbra. Stříbro zajišťuje velmi dobrou elektrickou vodivost a pevnost. Antimon přispívá pevností a snížením teploty tání a povrchového napětí.

Všechny tyto prvky mají dobrou smáčivost. Také je nezanedbatelný fakt, že tyto složky mají podobnou, stříbrně lesklou barvu, takže pájený spoj by mohl dobře vypadat.



Obr. 6) Vybrané slitiny k modifikaci antimonem zobrazené v Ag-Sn diagramu [20]

Slitiny byly vybrány tak, aby popisovaly co největší část diagramu (Obr. 6). Mezi další důvody patří také nižší teplota tavení a výrazný rozdíl mezi teplotou likvidu a solidu.

## 6 Postup experimentu

Zkonstruování pseudobinárního diagramu zadané soustavy Sb-Ag-Sn započalo vyhledáním binárních diagramů jednotlivých dvojic. Po úvaze bylo zvoleno pět slitin, které se lišily svým chemickým složením, avšak měly zachovaný podíl antimonu. Jednotlivé slitiny byly voleny tak, aby byly co nejvíce vhodné k pájení, respektive aby přechod mezi tekutou a tuhou fází byl optimální a tavení nenastávalo při příliš vysoké teplotě. Mezi další důvody patří také záměr, aby získané informace co nejlépe pokryly budoucí pseudobinární diagram. Dalším důvodem byla také postranní myšlenka, zda by se dalo využít některé ze slitin ke 3D tisku.

Po zvolení vhodných poměrů stříbra a cínu bylo přistoupeno k vážení jednotlivých prvků na přesných vahách s rozlišitelností na stotisíciny gramu. Celková navážka do přístroje DSC je limitována 150 miligramy, proto musely být vzorky lehčí. Bohužel se nepodařilo navázat úplně přesnou váhu složek, ale tyto hmotnostní rozdíly byly maximálně 2%. V následující tabulce, viz Tabulka 1, jsou uvedeny slitiny a jejich procentuální složení prvků po navážení.

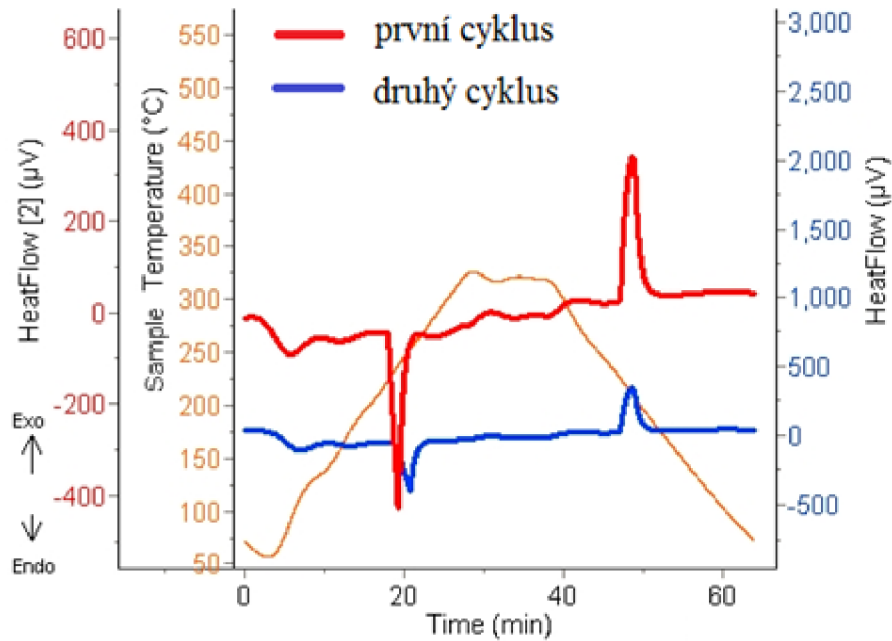
Označení vzorků	Zvolené zastoupení prvků			Navážené hmotnosti		
	Ag	Sn	Sb	Ag	Sn	Sb
	[hm. %]			[mg]		
I	90	-	10	88,8	-	10,9
II	54	36	10	58,8	43	12,5
III	36	54	10	31,7	53,1	10,1
IV	18	72	10	16,3	68,4	9,8
V	-	90	10	-	76,4	9,7

Tabulka 1) Zvolená versus skutečná hmotnost prvků ve slitinách

### 6.1 Termická analýza

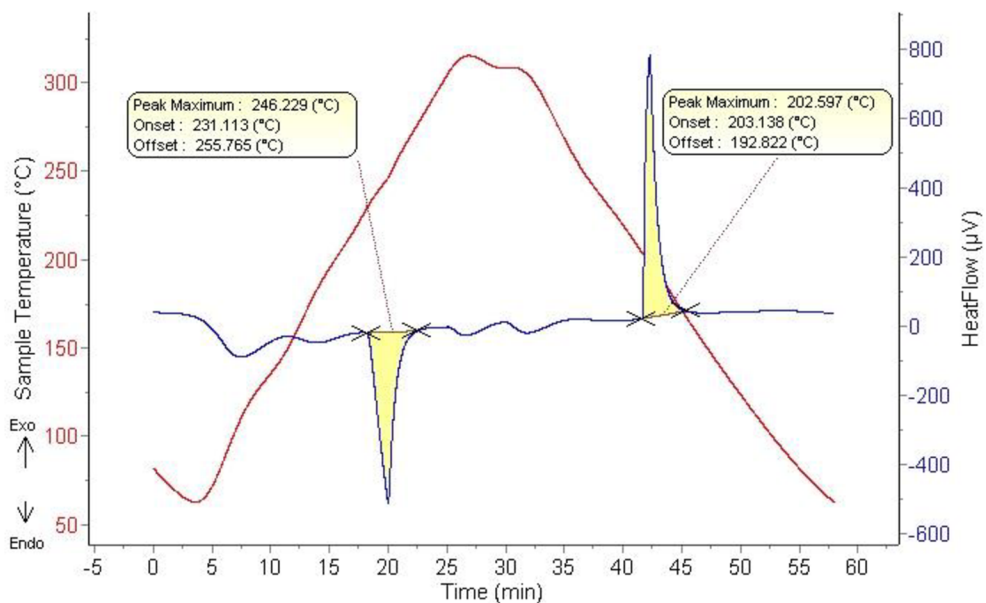
Po navážení následovala termická analýza pomocí diferenční skenovací kalorimetrie, zkráceně DSC přístroje, jehož fungování bylo již popsáno v kapitole 4.4. Přesněji byl použit přístroj typu SETSYS Evolution od značky SETARAM Instrumental. Po vložení navážené směsi prvků do keramického kalíšku a spuštění do pece, bylo zahájeno odčerpávání vzduchu. Když tlak dosáhl tlaku řádově  $10^{-2}$  mBar, zaplnila se komora atmosférou argonu. Pro roztavený kov není vhodný kontakt se vzduchem z důvodu oxidace.

Proces byl naprogramován na dva stejné cykly, které byly složeny z několika etap. První cyklus měl za úkol rozpustit jednotlivé prvky a vytvořit z nich vzorek o homogenní struktuře. Výsledky z prvního cyklu tedy nelze považovat za zcela objektivní. Proto musel být spuštěn cyklus druhý, který již pracoval s homogenní slitinou prvků a byl tedy přesnější a určující. Rozdíl mezi těmito cykly zobrazuje následující obrázek (Obr. 7). Je znatelné, že u prvního průběhu začala přeměna při nižší teplotě.



Obr. 7) Porovnání prvního a druhého průběhu termické analýzy

V první etapě každého cyklu byl vzorek zahříván na 100 °C při rychlosti 10 °C/min a posléze několik minut ustálen. Další etapa zahřála vzorek nad předpokládanou teplotu tání rychlostí 5 °C/min a opět na této teplotě proběhlo ustálení. V poslední etapě byl vzorek ochlazován rychlostí 5 °C/min až na pokojovou teplotu. Jako výsledky analýzy byly brány teploty z druhé etapy procesu, kdy se v roztaveném vzorku začaly opět tvořit krystaly tuhé fáze. Tato teplota je pod názvem Onset. Při konstrukci fázových diagramů je nepsaným pravidlem vycházet právě z této teploty. Offset je teplota, při které proběhly poslední přeměny zbytků taveniny do tuhého skupenství.



Obr. 8) Termická analýza Sn

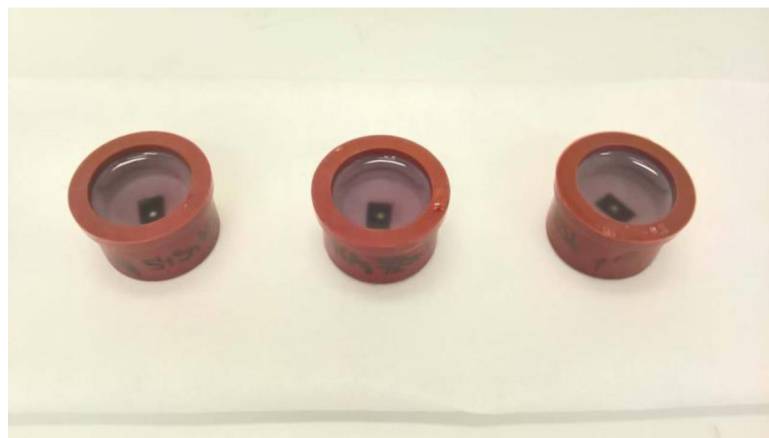
Na předchozím obrázku (Obr. 8) lze vidět výsledné křivky tepelného toku čistého cínu. Červená křivka znázorňuje teplotu vzorku v čase a modrá křivka jeho tepelný tok. Jednotlivé píky poukazují na změnu fáze a informace v tabulce sdělují, při jaké teplotě fázová přeměna začala, skončila a při jaké teplotě byla přeměna nejvýraznější.

Pro celistvější pohled byly termicky zanalyzovány nejen slitiny, ale i samostatné prvky stříbra, cínu a antimonu o vysoké čistotě. Pomocí této analýzy byl určen tvar zkoumaného fázového diagramu a byly získány cenné informace o tání, tuhnutí a fázových přeměnách jednotlivých slitin. Díky těmto informacím bylo následně možné částečně zkonstruovat křivky hranic fázových polí systému Ag-Sn-Sb.

## 6.2 Příprava metalografických vzorků

Aby mohla být provedena strukturní analýza, bylo zapotřebí vyrobit takové vzorky, aby se s nimi dalo lehce manipulovat a byly dobře pozorovatelné pod mikroskopy. Následně je bylo potřeba obrousit a vyleštit, aby povrchy vzorků byly čisté a dobře pozorovatelné.

Nejprve musela být zajištěna dobrá stabilita a manipulovatelnost vzorků. Z termické analýzy jednotlivých slitin totiž vyšly vzorky ve formě kuliček o průměru pouze několika málo milimetrů. Každá kulička slitiny byla tedy přilepena pomocí uhlíkové oboustranné pásky na dno gumových kalíšků, aby se zafixovala a následně byla zalita epoxidem, viz Obr. 9. Použitý epoxid EpoFix Kit od firmy Struers byl smíchán podle návodu z 25 dílů pryskyřice a 3 dílů tvrdidla. Zalité vzorky posléze tvrdly 24 hodin.



Obr. 9) Část vzorků čerstvě zalitých v epoxidu

Po dostatečném zatvrdnutí byly vzorky vyjmuty z gumových kalíšků a postupně broušeny brusnými papíry o zrnitosti 400, 800, 1000, 2000 a 4000. Při broušení byla na brousící kotouč přidávána voda, aby se odplavovaly vytrhnuté částice brusiva i vzorku a aby nedocházelo vlivem tření k zahřívání vzorku a s tím souvisejícího znehodnocení jeho struktury. Po broušení následovalo leštění na leštících kotoučích pomocí diamantových past s velikostí diamantových částic 3 a 1 mikrometr. Tentokrát nebyla přidávána voda ale etanol, kvůli lepším vlastnostem jak na leštící kotouč, tak na samotný leštěný vzorek. Tyto úkony byly provedeny na strojích značky Struers.



## 6.3 Strukturní analýza

Strukturní analýza byla provedena dvěma způsoby a to pomocí světelného a elektronového mikroskopu. Principy obou těchto metody byly stručně shrnuty v kapitolách 4.2 a 4.3.

### 6.3.1 Světelná mikroskopie

Pro tuto analýzu byl použit světelný metalografický mikroskop, typu GX51 od firmy Olympus, připojený k počítači. Tento mikroskop umožňuje pozorovat vzorek ve světlém i tmavém poli. Lze také využít polarizačních filtrů, díky kterým vynikne reliéf či fáze vzorku. Před samotným pozorováním byl každý jednotlivý vzorek zkontrolován, zda na něm není prach. Taktéž byl zkontrolován i objektiv. Vzorky byly pozorovány od nejmenšího zvětšení k největšímu, přičemž bylo vyfoceno několik fotografií struktury.

### 6.3.2 Elektronová mikroskopie

Vzorky musely být pro pozorování vodivé, proto byly před samotným vložením do komory elektronového mikroskopu nejprve pouhličeny ve vakuové nauhličovače. Rastrovacím elektronovým mikroskopem Zeiss ULTRA PLUS byly vzorky nejen pozorovány, ale také analyzovány.



Obr. 10) Komora elektronového mikroskopu s popisem detektorů

Obrazová analýza byla provedena detektorem sekundárních elektronů typu Everhart-Thornley a čtyřkvadrantovým polovodičovým detektorem zpětně odražených elektronů umístěným na pólovém nástavci. Prvkové analýzy byly provedeny detektorem EDX X-max od společnosti Oxford Instruments (Obr 10).

Tyto analýzy byly provedeny při napětí 20 kV ze vzdálenosti 10 mm od vzorku a doba sbírání dat trvala 60 sekund.

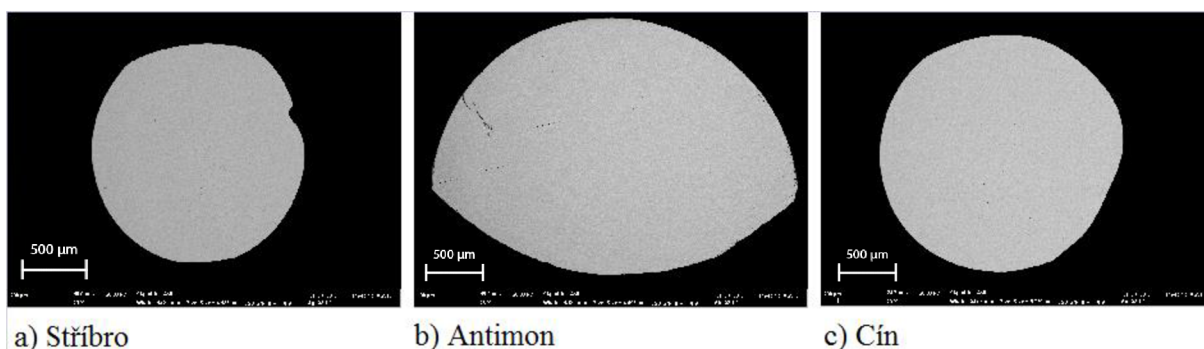
## 7 Výsledky

Všechny slitiny, včetně jejich jednotlivých složek, byly podrobeny termické a mikrostrukturní analýze. Výsledky pro jednotlivé vzorky byly shrnuty v následujících podkapitolách.

### 7.1 Čisté kovy

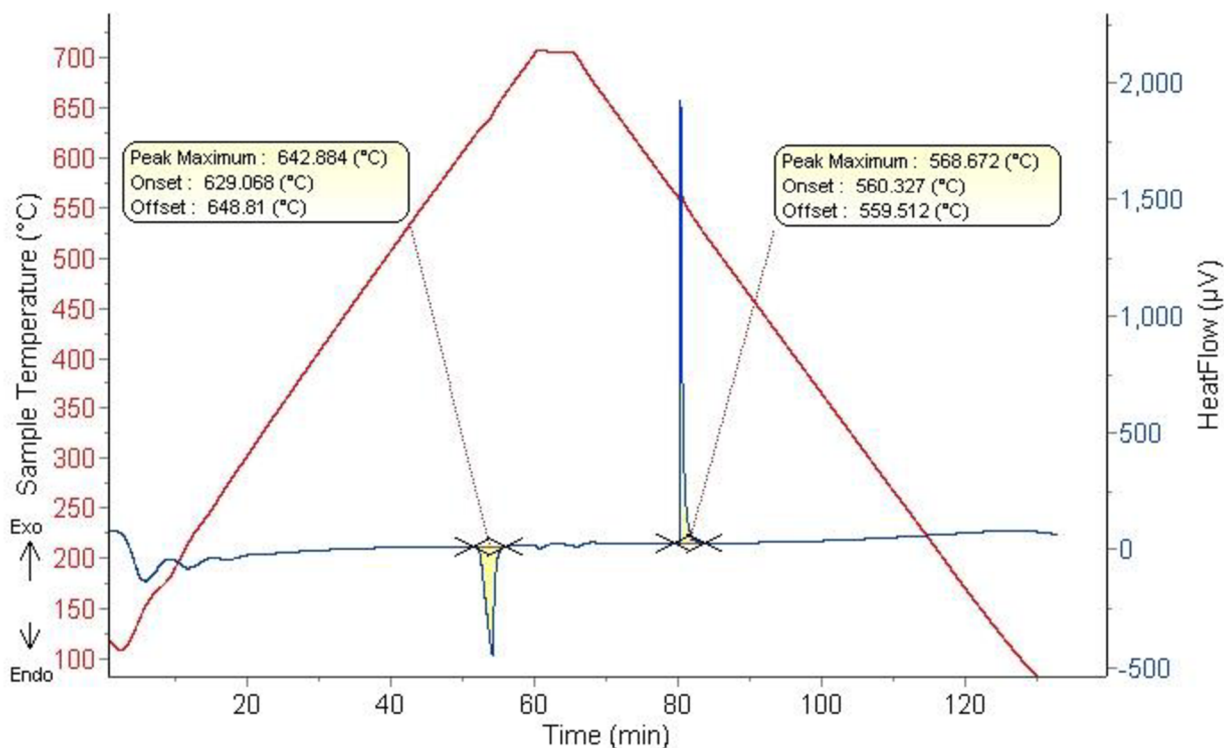
Stříbro, cín i antimon měly deklarovanou čistotu 99,99+ hm. %, přesto byly prověřeny všemi analýzami, stejně jako jejich slitiny, aby se jejich čistota ověřila.

Strukturní analýza jednotlivých kovů ukázala, že se v nich netvoří žádné fáze (Obr. 11). Při přiblížení struktury bylo patrné, že profil vzorků byl narušen škrábanci, které vznikly při broušení. Jelikož jsou všechny tyto kovy relativně měkké, nelze se těmto poškozením zcela vyhnout. Dalšími artefakty na povrchu jsou černé tečky, které byly vyhodnoceny jako vytrhaná zrna ostříva z brusných kotoučů, která se zaklínila do měkkého kovu.



Obr. 11) Přehledové fotografie čistých kovů

Termická analýza, těchto kovů nedopadla zcela podle očekávání. Jejich teplota tání prakticky přesně odrážela tabulkové hodnoty. Teplota tuhnutí, tedy teplota, při níž se tekutý kov opět stává pevným, se však lišila. Stříbro mělo rozdíl mezi teplotou tání a tuhnutí nejmenší, pouhých 7 °C. Pro tento případ bylo vysvětlení jednoduché. Pro přejítí z tekuté do tuhé fáze je z termodynamického hlediska nutné určité přechlazení. Výsledkem toho je teplota tuhnutí zákonitě nižší, než teplota tavení. U cínu a antimonu byl však rozdíl mezi těmito teplotami několikanásobně vyšší, u antimonu byl rozdíl 69 °C, viz Obr. 12 a u cínu 28 °C. U obou prvků to byla téměř o 9% nižší teplota, než je teplota tání. Tyto velké rozdíly již nejsou způsobeny pouze potřebným přechlazením. Je tedy pravděpodobné, že tento jev byl zapříčiněn vznikajícími oxidy na povrchu vzorku, které zabránily heterogenní nukleaci na keramickém kelímku. Takto výrazné přechlazení tedy mohla způsobit obtížná nukleace. V literatuře [14] je také uváděno, že přechlazení u homogenní nukleace může být do 80% teploty tání.



Obr. 12) Termická analýza antimonu

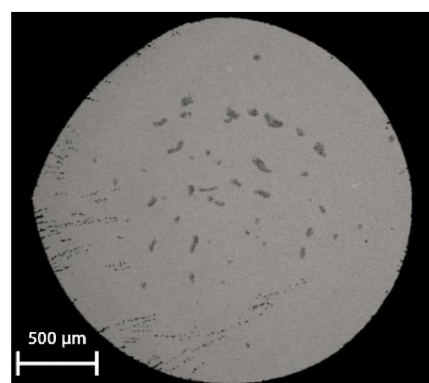
## 7.2 Slitina I

Tento vzorek 90% stříbra a 10% antimonu, měl za úkol zjistit okrajové body konstruovaného pseudobinárního diagramu. Nebylo tedy předpokládáno, že by z této slitiny vznikla dobrá pájka, z důvodu velkého obsahu stříbra, které má vysokou teplotu tavení. Z binárního diagramu Ag-Sb [20] jsou známy teploty přeměn i fáze, které může slitina tvořit.

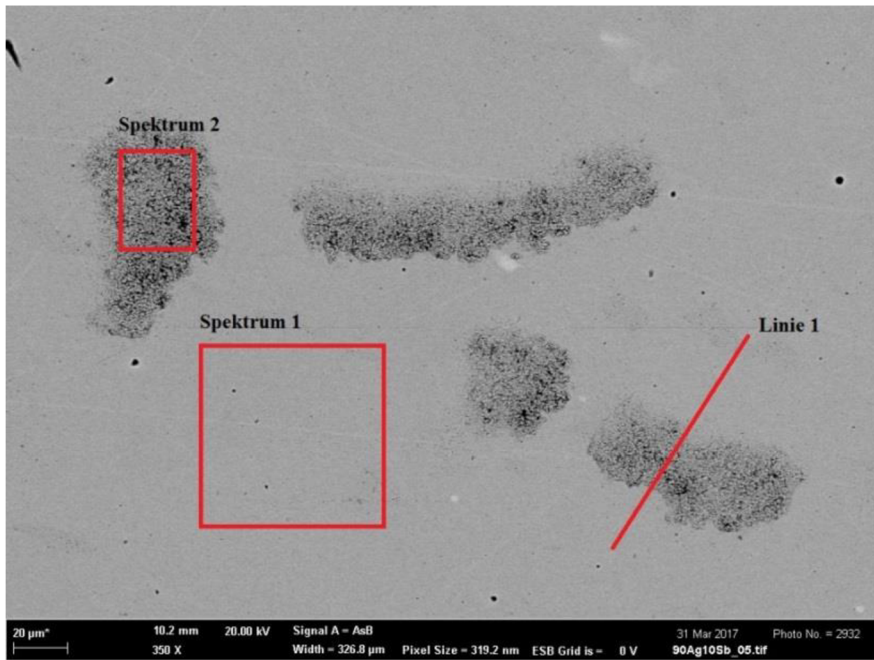
Zvolené zastoupení prvků			Kompletní analýza		
Ag	Sn	Sb	Ag	Sn	Sb
[hm. %]			[hm. %]		
90	-	10	90,6	-	9,4

Tabulka 2) Tabulka ideálního a reálného zastoupení prvků ve slitině I

Obr. 13) Přehledová fotografie slitiny I



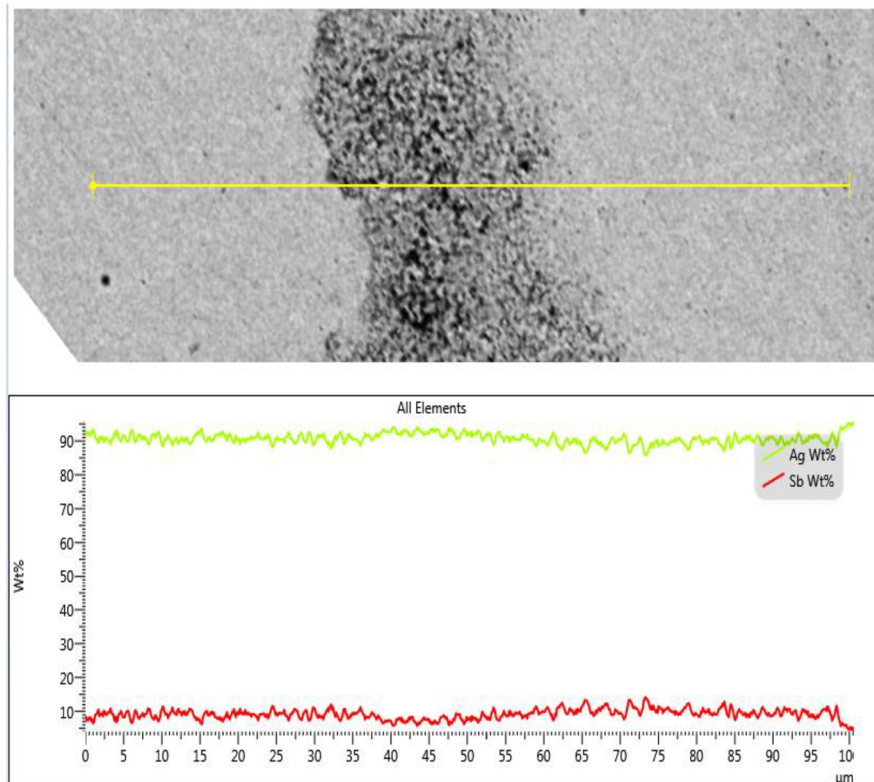
Tabulka 2 zobrazuje rozdíl zamýšleného a reálného složení slitiny I. Strukturní analýza ukázala, že na povrchu vzorku jsou viditelné změny (Obr 13). Zvětšení pod mikroskopem naznačilo, že se jedná o oblé útvary s nejasným okrajem (Obr. 14). Nedalo se však jednoznačně určit, co za fázi se jedná, proto byl vzorek analyzován pomocí metody EDS, která odhalila hmotnostní složení v zadaných místech (Tabulka 3).



Obr. 14) Mikrostruktura slitiny I

[hm. %]	Spektrum 1	Spektrum 2
Ag	90,0	92,4
Sn	-	-
Sb	10,0	7,6

Tabulka 3) Výsledky spektrální analýzy slitiny I

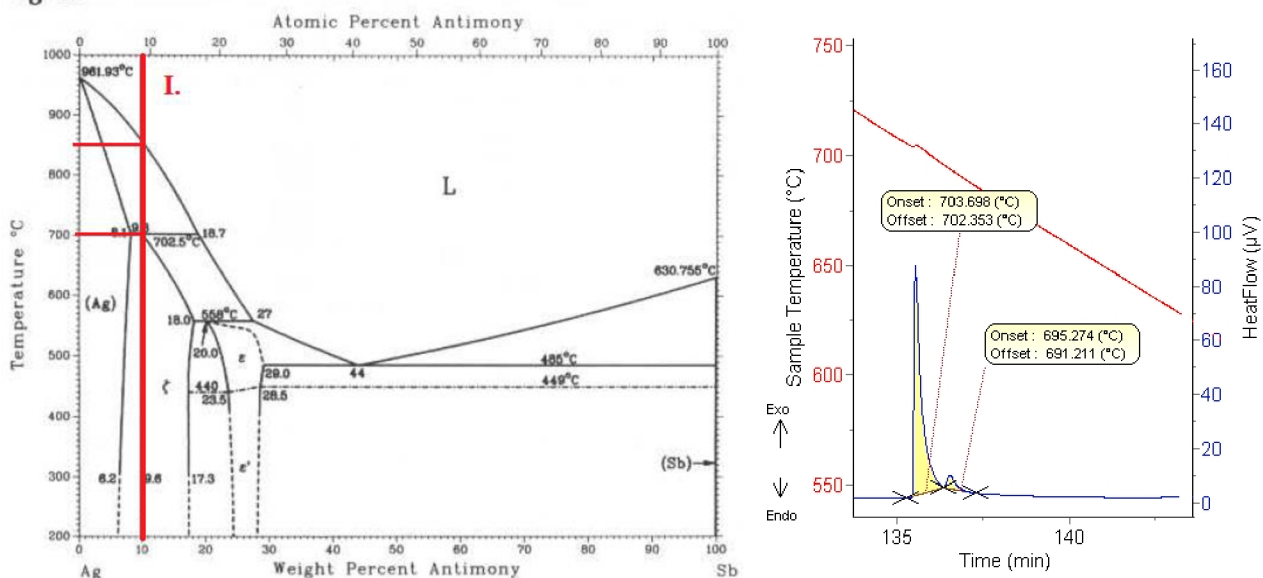


Obr. 15) Liniová analýza slitiny I

Analýza spekter (Tabulka 3) i liniová analýza (Obr.15) ukázaly, že se tmavé oblasti liší složením jen v řádu jednotek procent a slitina je tedy mírně nehomogenní. Toto je i důvod, proč na výbrusu tmavé oblasti vznikly. Různé složení různě reaguje na vybroušení a leštění. Pro potřeby této práce však není tato mírná nehomogenita nikterak zásadní.

Výsledky z kompletní analýzy byly zaneseny do známého a již zmíněného Ag-Sb diagramu (Obr. 16). Termická analýza tedy měla v tomto případě za úkol pouze ověřit teploty tuhnutí.

Ag-Sb



Obr. 16) Ag-Sb diagram [20] s vyznačenou slitinou I podle kompletní analýzy

Obr. 17) Termická analýza slitiny I

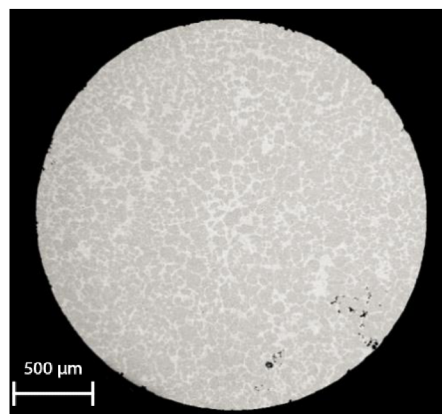
Z obrázku (Obr. 16) je patrné, že teploty, v nichž by měla probíhat exotermická reakce, je zhruba 850 °C a 700 °C. Termická analýza, viz Obr. 17, však žádnou exotermickou reakci okolo 850 °C nezaznamenala. Znatelné uvolnění tepla nastalo až při teplotě 703 °C, které bylo následováno malým píkem na teplotě 695 °C. Teploty přeměn slitiny I při ochlazování byly tedy překvapivé. Nicméně mohlo dojít k podobnému jevu jako u čistých kovů. Vzorek byl tedy pravděpodobně pokryt vlastním oxidem, který dostatečně nefungoval jako heterogenní zárodek a výrazně tak bránil nukleaci. Po takto velkém přechlazení nastalo obrovské uvolnění tepla při teplotě 703 °C a mohly přitom nastat dvě možnosti. Buďto na této teplotě vznikly krystaly roztoku stříbra (Ag), které hned poté peritekticky zreagovaly na fázi  $\zeta$ , nebo tato fáze  $\zeta$  vznikla rovnou. Bohužel kvůli nedostatku času nebylo možné termickou analýzu vzorku opakovat a jeho chování zcela empiricky objasnit.

## 7.3 Slitina II

Tato slitina je již tříložková a obsahuje největší podíl stříbra. V následující tabulce jsou hodnoty zvolené a hodnoty, které byly získány z kompletní analýzy (Tabulka 4). Důležité bylo především dodržení zadaného množství antimonu, které se lišilo jen o 0,3%.

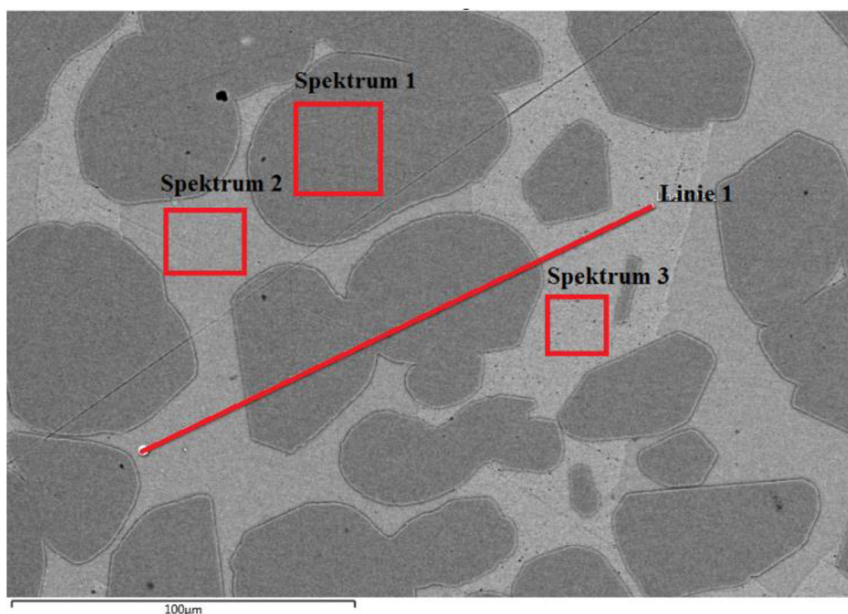
Zvolené zastoupení prvků			Kompletní analýza		
Ag	Sn	Sb	Ag	Sn	Sb
[hm. %]			[hm. %]		
54	36	10	50,2	40,1	9,7

Tabulka 4) Tabulka ideálního a reálného zastoupení prvků ve slitině II



Obr. 18) Přehledová fotografie slitiny II

Struktura této slitiny, viz Obr. 18, je již velmi odlišná od slitiny I. Po větším přiblížení mikroskopem, viz Obr. 10, byly patrné tři různé oblasti, které zastupují Spektra 1 až 3. Přes tyto oblasti byla vedena také linie a provedla se hmotnostní analýza.

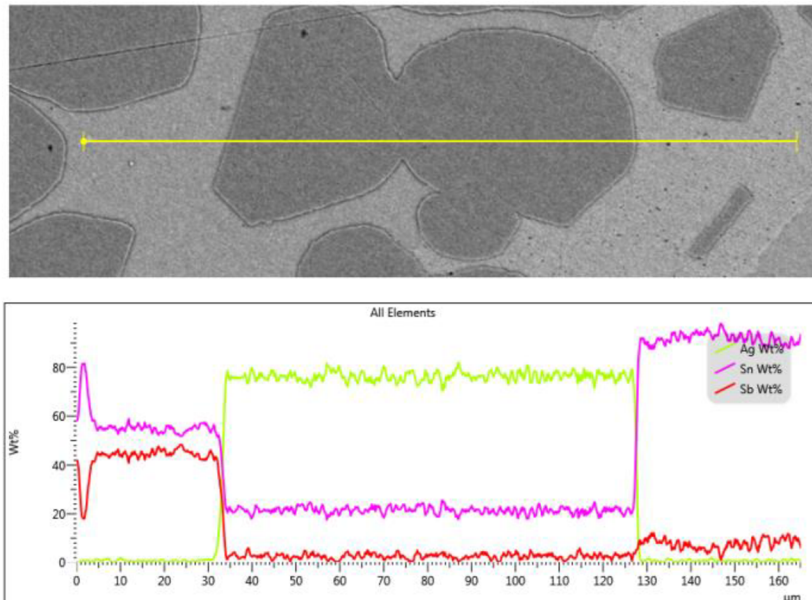


Obr. 19) Mikrostruktura slitiny II

[hm. %]	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3
<b>Ag</b>	75,7*	-	-
<b>Sn</b>	22,1*	92,5*	54,8*
<b>Sb</b>	2,2*	7,5*	45,2*
<b>Fáze</b>	$\epsilon$	( $\beta$ Sn)	$\beta$ -SnSb

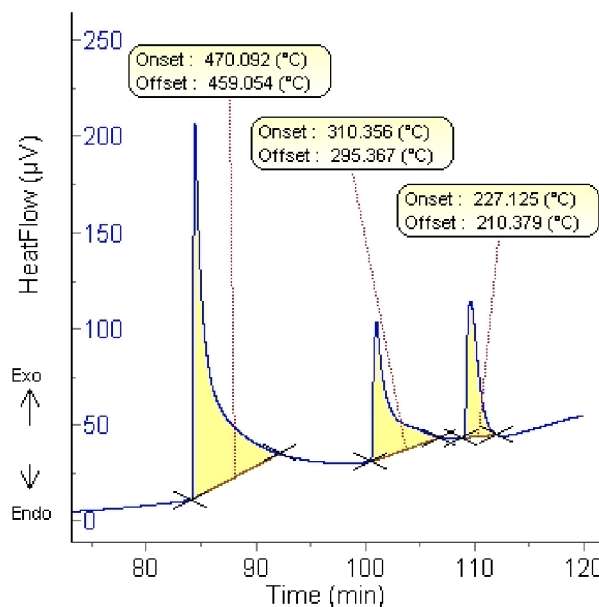
\* průměrné hodnoty z více měření

Tabulka 5) Výsledky spektrální analýzy slitiny II



Obr. 20) Liniová analýza slitiny II

Analýza spekter, viz Tabulka 5, ukázala, že se struktura opravdu skládá ze tří velmi odlišných fází. Pokud lze vycházet z nemodifikovaného diagramu Ag-Sn, tak tmavé útvary odpovídají primárním krystalům fáze  $\epsilon$ , které jsou složeny ze všech tří prvků. Tyto primární krystaly pohlcují veškeré stříbro ve slitině a mají oblý kruhovitý tvar. Fáze  $\epsilon$  má ve struktuře největší zastoupení, které lze odhadnout na 75%. Další dvě fáze tvoří matici materiálu a jsou již složeny z různých poměrů cínu a antimonu. Spektrum 2 obsahuje převážně cín a zastupuje fázi ( $\beta$ Sn), které je ve struktuře zhruba 15%. Zbývajících 10% struktury je fáze  $\beta$ -SnSb. Tato fáze tvoří ve struktuře téměř hranaté útvary, které mají světle šedou barvu. Liniová analýza zobrazuje výrazné hmotností změny prvků napříč jednotlivými fázemi.



Obr. 21) Výsledek termické analýzy slitiny II

Termická analýza zaznamenala tři exotermické reakce, viz Obr. 21 a to na teplotách 470 °C, 310 °C a 227 °C. Je tedy pravděpodobné, že se ve slitině díky antimonu rozštěpila eutektická přímka.

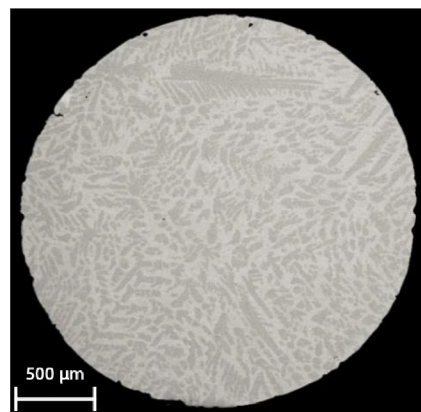
## 7.4 Slitina III

Tato tříložková slitina obsahuje poloviční podíl cínu. S vyšším procentem cínu klesá teplota tavení a pevnost, naopak stoupá míra tažnosti a materiál je měkčí. Po kompletní analýze, viz Tabulka 6, bylo zjištěno, že množství antimonu je o 1,8% menší oproti zvolenému množství. Tento rozdíl je již větší, než u první slitiny II a nelze říci, že je zanedbatelný. Přesto výsledky z analýz této slitiny byly nápomocny je tvorbě diagramů.

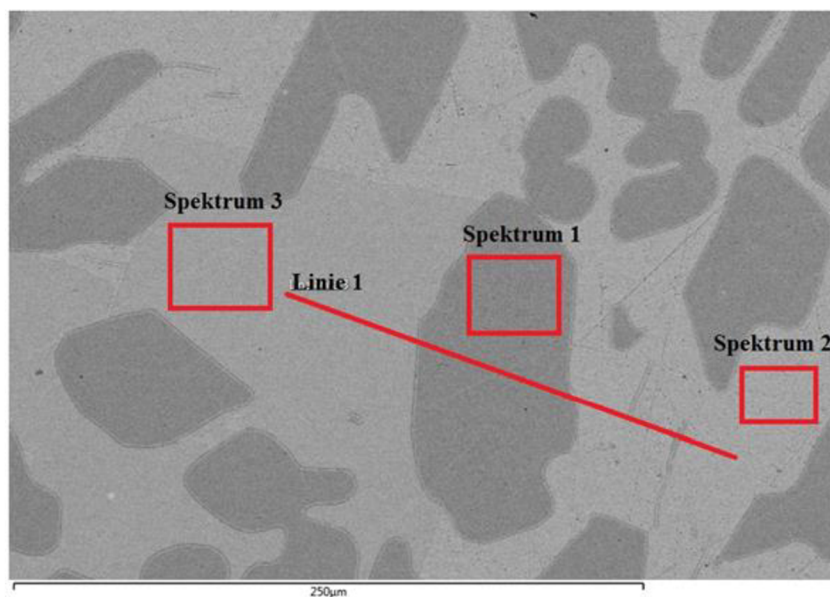
Zvolené zastoupení prvků			Kompletní analýza		
Ag	Sn	Sb	Ag	Sn	Sb
[hm. %]			[hm. %]		
36	54	10	35,1	56,7	8,2

Tabulka 6) Tabulka ideálního a reálného zastoupení prvků ve slitině III

Obr. 22) Přehledová fotografie slitiny III



Struktura této slitiny, viz Obr. 22 a Obr. 23, je velmi podobná slitině II. Také zde jsou patrné tři různé fáze, které prošly spektrální analýzou. Na první pohled jsou vidět velké dendrity, které jsou tvořeny primárními krystaly.

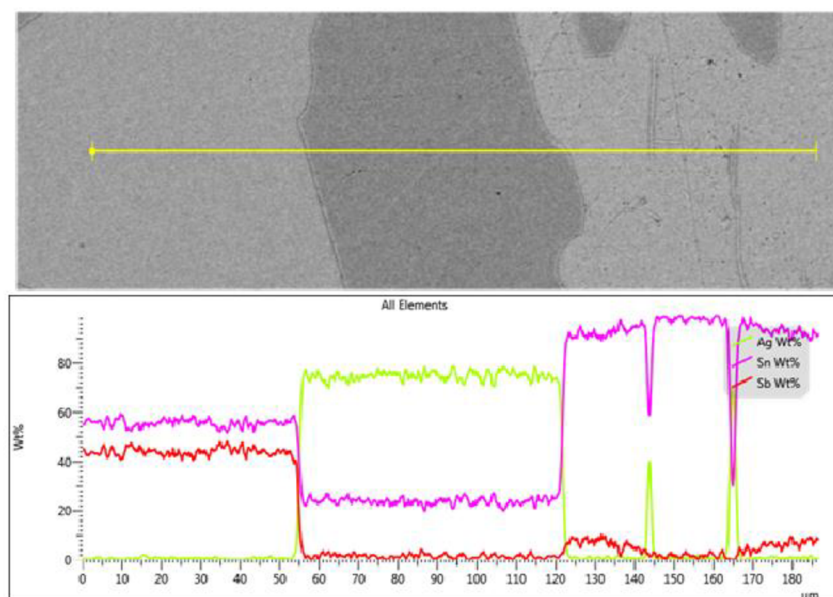


Obr. 23) Mikrostruktura slitiny III

[hm. %]	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3
Ag	75,1	-	-
Sn	24,5	93,7	56,0
Sb	0,4	6,3	44,0
Fáze	ε	(βSn)	β-SnSb

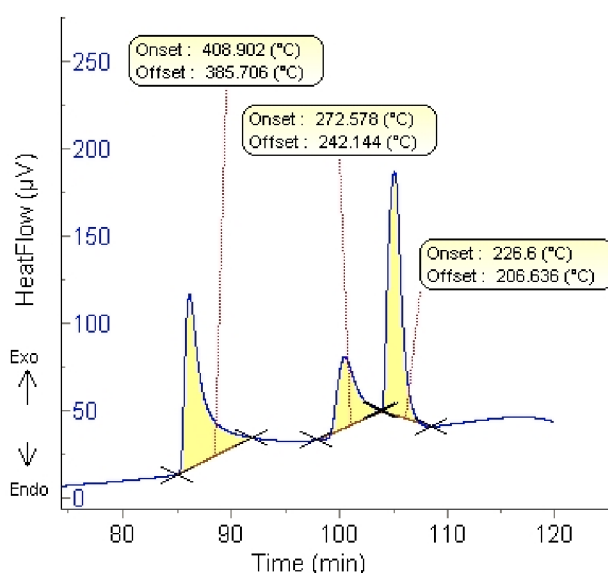
Tabulka 7) Výsledky spektrální analýzy slitiny III





Obr. 24) Liniová analýza slitiny III

Výsledky z analýzy spekter, viz Tabulka 7, ukazují, že se v této slitině vyskytují stejné fáze, jako ve slitině II. Jejich odlišnost je v hmotnostních procentech velmi malá, proto ji lze považovat za zanedbatelnou. I přesto je třeba zmínit, že ve fázi  $\epsilon$ , tedy v primárních krystalech, ubylo antimonu pouze na 0,4 hmotnostních procent. Největší podíl na struktuře má fáze ( $\beta$ Sn), která je zastoupena spektrem 2. Její množství ve struktuře je zhruba 55% a vyskytují se v ní velmi malé jehličky krystalů fáze  $\epsilon$ . Primárními krystaly jsou také fáze  $\epsilon$  a tvoří přibližně 30%, zbylých 15% struktury je tvořeno fází  $\beta$ -SnSb. Okraje posledně jmenované fáze jsou stále výrazně hranaté. Primární krystaly jsou tvarově odlišné, jak ve slitině II. Krystaly již nemají kruhovitý tvar, spíše se lehce protahují. Liniová analýza znázorňuje výrazné přechody mezi fázemi (Obr. 24).



Obr. 25) Termická analýza slitiny III

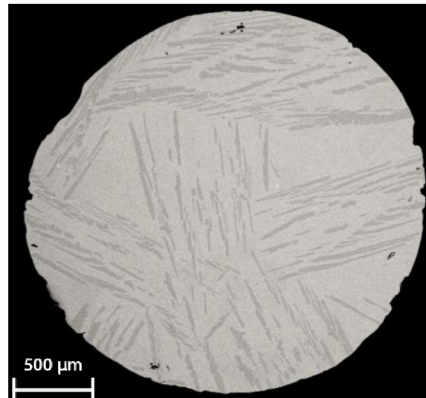
Z termické analýzy byly získány tři exotermické záznamy (Obr. 25). První uvolnění tepla nastalo při zaokrouhlené teplotě 409 °C, další na teplotě 273 °C a poslední exotermická reakce proběhla při 227 °C.

## 7.5 Slitina IV

Poslední tříložková slitina obsahuje převážně cín jen s malou příměsí stříbra a antimonu. Kompletní analýza vzorku (Tabulka 8) ukázala, že je složení optimální a rozdíly vůči zvolenému zastoupení prvků jsou jen minimální, tedy zanedbatelné.

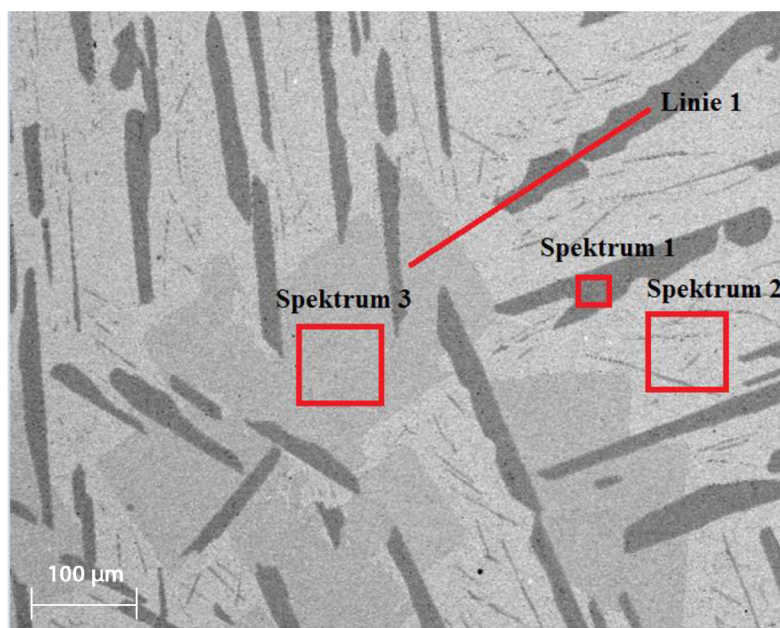
Zvolené zastoupení prvků			Kompletní analýza		
Ag	Sn	Sb	Ag	Sn	Sb
[hm. %]			[hm. %]		
18	72	10	17,3	73,2	9,5

Tabulka 8) Tabulka ideálního a reálného zastoupení prvků ve slitině IV



Obr. 26) Přehledová fotografie slitiny IV

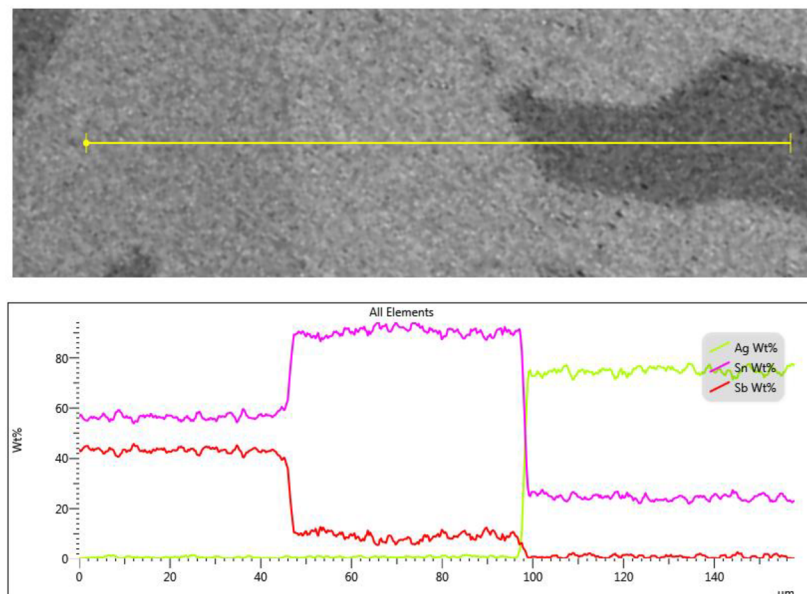
Struktura této slitiny se velmi odlišuje od ostatních slitin (Obr. 26, 27). Velmi zřetelně jsou na povrchu vzorku vidět tři odlišné fáze, které však tvoří zcela jiné útvary, jak u předchozích vzorků. U všech fází bylo analyzováno hmotnostní složení a přidána byla také liniová analýza.



Obr. 27) Mikrostruktura slitiny IV

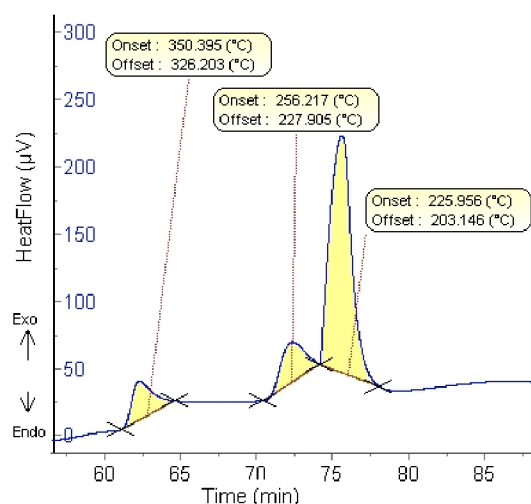
[hm. %]	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3
Ag	75,2	-	-
Sn	24,8	90,7	56,4
Sb	-	9,3	43,6
Fáze	$\epsilon$	( $\beta$ Sn)	$\beta$ -SnSb

Tabulka 9) Výsledky spektrální analýzy slitiny IV



Obr. 28) Liniová analýza slitiny IV

Analýza spekter, viz Tabulka 9, ukázala, že primární krystaly neobsahují již vůbec žádný antimon. Složení jednotlivých spekter je však stále velmi podobné, jako bylo u slitin II a III. Spektrum 2 zastupuje skrukturu na bázi tuhého roztoku ( $\beta$ Sn), která má největší podíl na struktuře a zaujímá zhruba 60%. Primární krystaly fáze  $\epsilon$  (Spektrum 1) tvoří 20% struktury a zbývajících 10% je fáze  $\beta$ -SnSb (Spektrum 3). Primární krystaly jsou odlišné od ostatních slitin nejen složením, ale i tvarem. Vytváří dlouhé úzké jehlice, které jsou navíc vždy po skupinách natočeny stejným směrem. Kromě velkých jehlic se ve struktuře vyskytují také malé jehličky stejné fáze  $\epsilon$ , které jsou nepravidelně rozesety ve fázi ( $\beta$ Sn). Fázi  $\beta$ -SnSb tvoří velmi podobné hranaté útvary, jako v předchozích tříslžkových slitinách. Tyto útvary mají ostré a často pravouhlé hrany. Liniová analýza, viz Obr 28, opět zobrazuje ostrý přechod mezi jednotlivými fázemi a jejich velmi odlišné složení.



Obr. 29) Termická analýza slitiny IV

Termická analýza této slitiny také zaznamenala tři exotermické reakce (Obr. 29). První nastala při 350 °C, druhá reakce při 256 °C. Poslední a největší zaznamenané uvolnění tepla ze vzorku bylo na teplotě 226 °C.

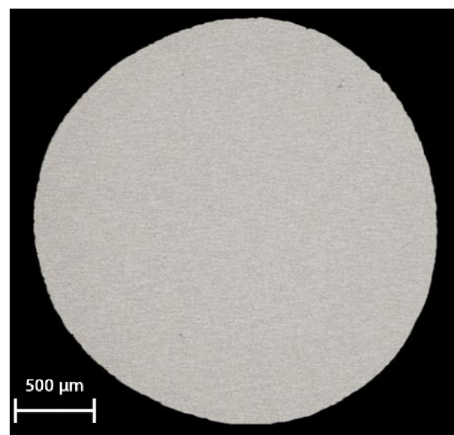
## 7.6 Slitina V

Poslední slitina je složena jen ze dvou složek. Obsahuje konstantní podíl antimonu a doplněk tvoří čistý cín (Tabulka 10). Tato slitina byla zvolena především ke zjištění krajních bodů pseudobinárního diagramu. Chování této směsi je již známo z diagramu Sn-Sb [20], přesto byla zdokumentována znovu v této práci, z důvodu porovnání výsledků.

Zvolené zastoupení prvků			Kompletní analýza		
Ag	Sn	Sb	Ag	Sn	Sb
[hm. %]			[hm. %]		
-	90	10	-	90,2	9,8

Tabulka 10) Tabulka reálného a ideálního zastoupení prvků ve slitině V

Obr. 30) Přehledová fotografie slitiny V

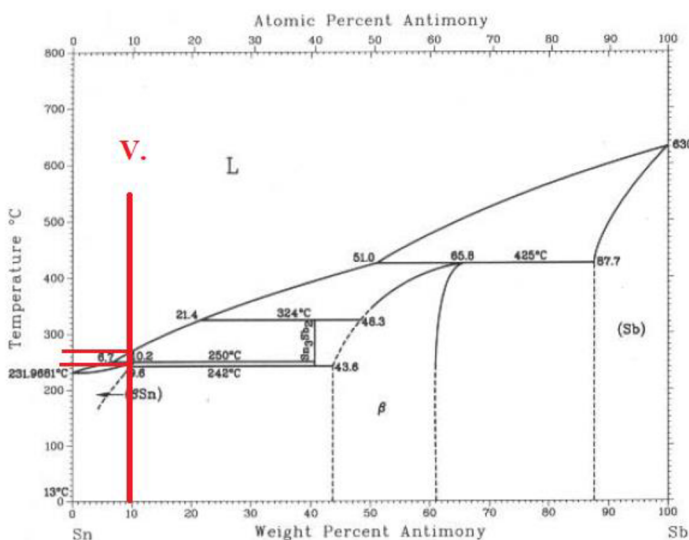


Strukturní analýza neukázala žádnou strukturu (Obr. 30,31). Je tedy jasné, že antimon je v cínu dobře rozpuštěn a tvoří homogenní slitinu. Na přiblíženém snímku povrchu vzorku lze vidět pouze četné a hluboké škrábance z broušení. Jelikož slitina obsahuje majoritní množství cínu, tak je velmi měkká a porušení vzorku se při přípravě bohužel nelze zcela vyhnout. Černé tečky jsou zaklíněná zrna z brusných kotoučů, která v měkké slitině při broušení uvízla.

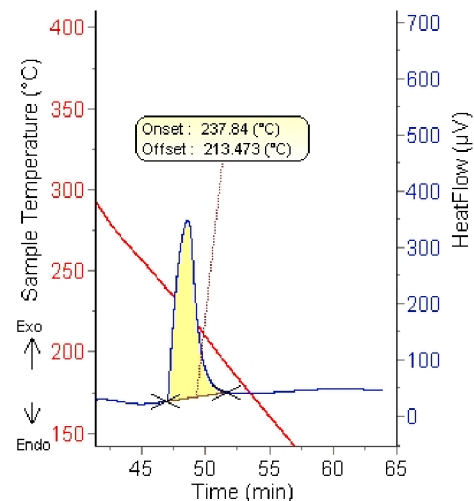


Obr. 31) Mikrostruktura slitiny V

Termická analýza odhalila pouze jednu exotermickou reakci při 238 °C, viz Obr 33. Pokud se porovnájí výsledky z této analýzy s daty v binárním diagramu Sn-Sb (Obr 13) je jasné, že nejsou až tak identické, jak by se dalo předpokládat. Odlišnost je zřejmě způsobena rychlejším ochlazováním slitiny a mohlo tedy nastat metastabilní tuhnutí. Možné také je, že se na povrchu slitiny tvořily oxidy, které stejně jako u čistých kovů bránily nukleaci. Výsledek z termické analýzy lze proto považovat za korektní.



Obr. 32) Sn-Sb diagram [20] s vyznačenou slitinou V podle kompletní analýzy



Obr. 33) Termická analýza slitiny V

## 8 Shrnutí

Výsledky z jednotlivých analýz všech vzorků byly zpracovány do dvou výsledných diagramů.

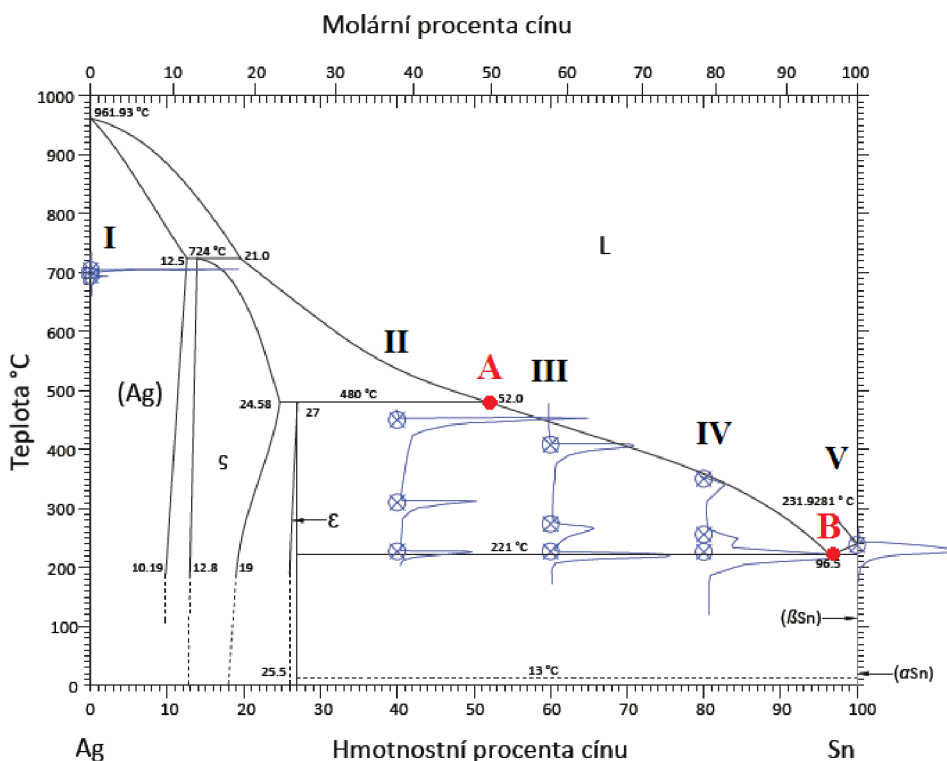
### 8.1 Pseudobinární diagram

Díky termické analýze bylo možné zkonstruovat pseudobinární diagram a znázornit tak, jak příměs cca 10 % antimonu modifikuje známou soustavu Ag-Sn. Tento diagram je vertikálním řezem prostorového ternárního diagramu Ag-Sn-Sb. V následující tabulce (Tabulka 11) jsou uvedeny teploty, při kterých došlo k překročení čáry likvidu ( $L \rightarrow 1$ ) a tedy začátku tvorby primárních krystalů, rozštěpené přímky eutektika ( $1 \rightarrow 2$ ) a solidu ( $2 \rightarrow S$ ).

	$L \rightarrow 1$	$1 (L) \rightarrow 2$	$2 (L) \rightarrow S$
<b>I</b>	-	704 °C	695 °C
<b>II</b>	470 °C	310 °C	227 °C
<b>III</b>	409 °C	273 °C	227 °C
<b>IV</b>	350 °C	256 °C	226 °C
<b>V</b>	-	-	238 °C

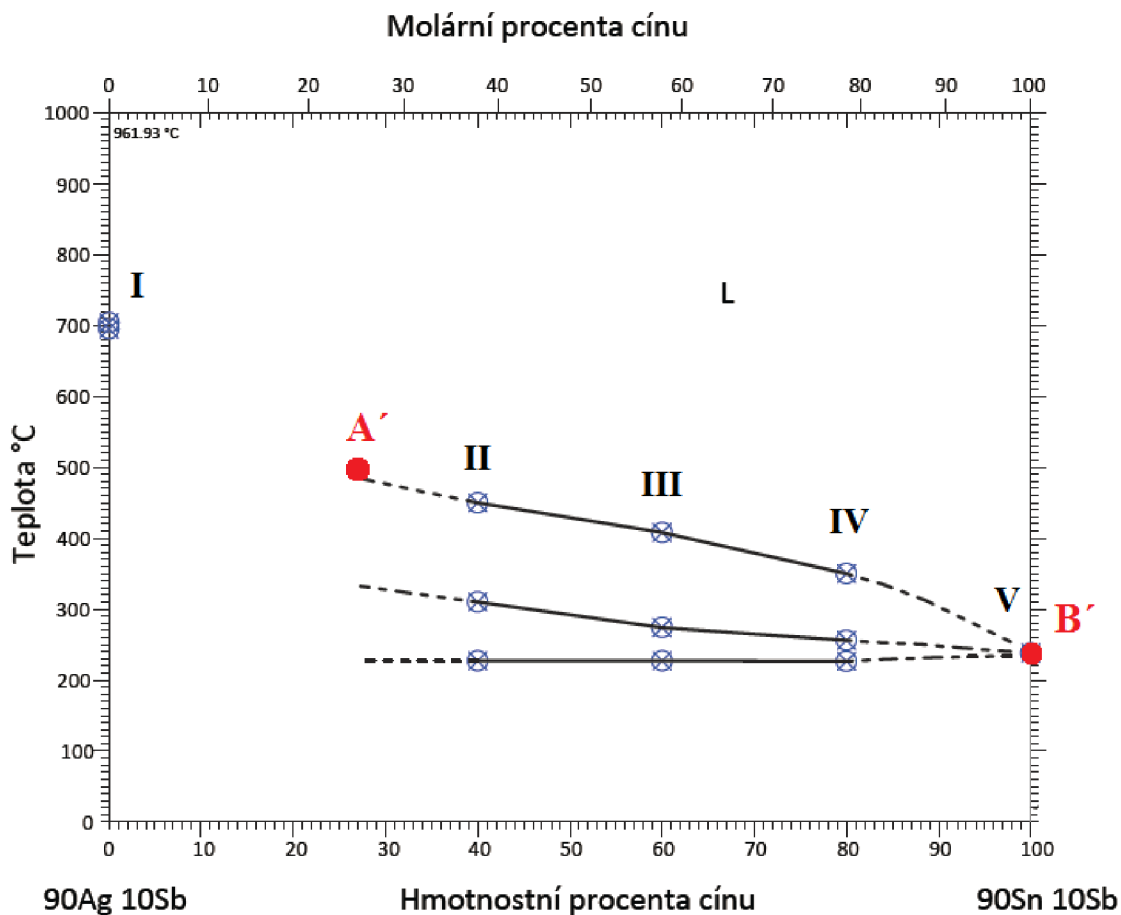
Tabulka 11) Tabulka se záznamy teplot fázových přeměn u slitin

Vzorky slitin I a V neprošly všemi zmíněnými stádii. Výsledky termické analýzy slitiny I, jak je již zmíněno v kapitole 7.2, byly natolik odlišné od již známých hodnot, že tyto výsledky nelze brát jako relevantní. Slitina V prošla pouze jednou přeměnou a to rovnou z tekuté do tuhé fáze. Na následujícím obrázku (Obr. 34) jsou zaneseny termodynamické píky do diagramu Ag-Sn a zvýrazněny body termodynamických přeměn.



Obr. 34) Modifikace 10% Sb systému Ag-Sn

Z obrázku (Obr. 34) je patrné, že bod A se souřadnicemi [52;480 °C] se musel výrazně posunout směrem doleva. Další změna nastala u eutektické přímky, která se vlivem přidaného antimonu výrazně rozštěpila. Lze také předpokládat, že se čáry rozštěpeného eutektika a likvidu spojují v bodě B'. Tedy bod B [96,5; 221 °C] je přesunut doprava, přesně do míst přeměny slitiny V.



Obr. 35) Část zkoumaného pseudobinárního diagramu 90Ag10Sb - 90Sn10Sb

Po spojení všech informací z termických analýz vzorků a veškerých úvah bylo možno sestavit část pseudobinárního diagramu 90Ag10Sb - 90Sn10Sb, viz Obr 35.

## 8.2 Ternární diagram – řez konstantní teplotou

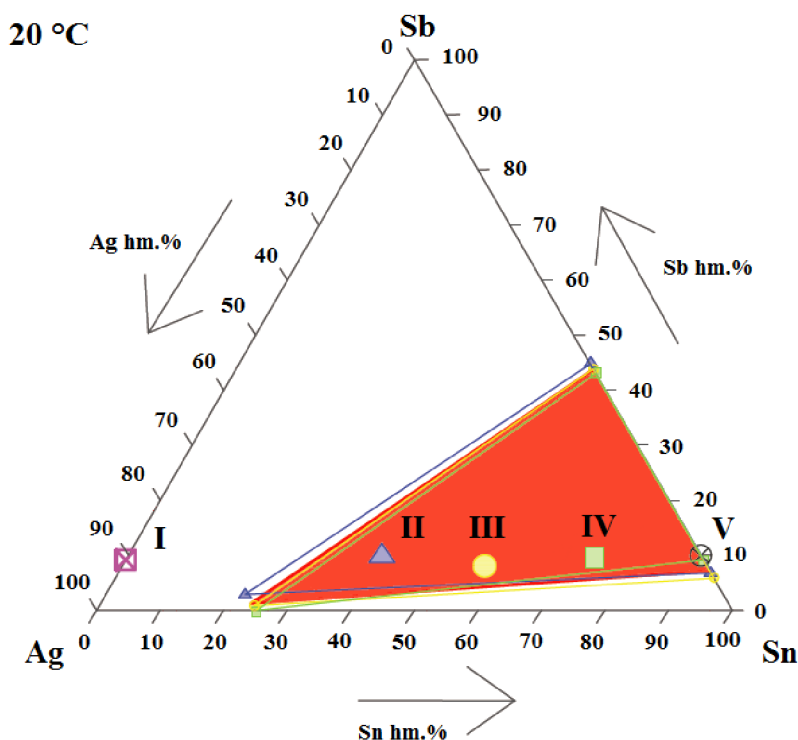
Strukturální a prvková analýza poskytla informace k částečnému zkonstruování ternárního diagramu. Tento diagram znázorňuje horizontální řez ternárního diagramu Ag-Sn-Sb při konstantní teplotě 20 °C. Díky prvkové analýze rastrovacího elektronového mikroskopu bylo zjištěno složení fází ve vzorcích. Tyto informace shrnuje následující tabulka (Tabulka 12).

Označení vzorků	ε			(β-Sn)			β-SnSb		
	Ag	Sn	Sb	Ag	Sn	Sb	Ag	Sn	Sb
	[hm. %]			[hm. %]			[hm. %]		
I	-	-	-	-	91,2*	8,8*	-	-	-
II	75,7*	22,1*	2,2*	-	92,5*	7,5*	-	54,8*	45,2*
III	75,1	24,5	0,4	-	93,7	6,3	-	56	44
IV	75,2	24,8	-	-	90,7	9,3	-	56,4	43,6
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\* průměrné hodnoty z více měření

Tabulka 12) Hmotnostní složení prvků fází ve vzorcích

Z tabulky je patrné, jak se fáze ε, (β-Sn) a β-SnSb lehce měnily. Lze si všimnout, že s přibývajícím množstvím cínu ve slitinách klesá podíl antimonu ve fázích ε a β-SnSb. Ve fázi ε dokonce antimon úplně vymizí. Tyto poznatky přispěly ke konstrukci ternárního diagramu při teplotě 20 °C, který je na následujícím obrázku.



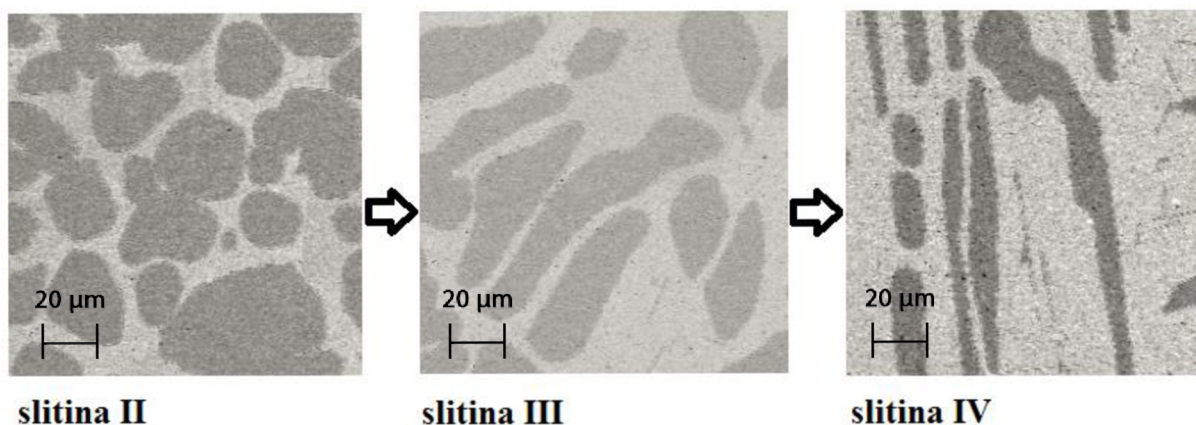
Obr. 36) Část ternárního diagramu Ag-Sn-Sb při teplotě 20 °C

Každá ze slitin má svoji značku a barvu (Obr. 36). Slitiny II až IV obsahují fázi ε, která má vždy lehce jiné složení (Tabulka 12) a je pro každou slitinu zvlášť vyznačena příslušnou barvou a značkou. Stejně tak jsou vyznačeny fáze (β-Sn) a β-SnSb. Červená plocha vyznačuje fázové pole z průměrných hodnot, ve kterém se slitiny nacházejí.



### 8.3 Další poznatky

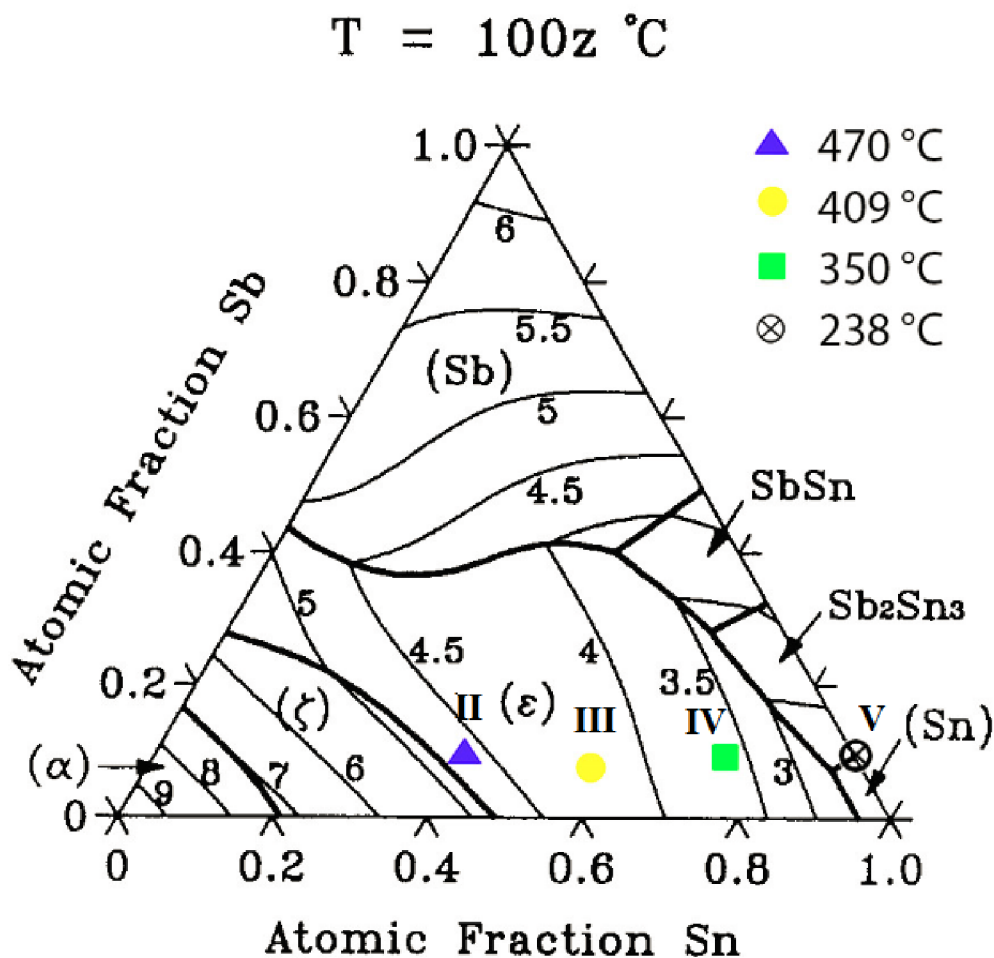
Mezi důležité výsledky lze také považovat měnící se struktura a to především mezi slitinami II, III a IV. V těchto slitinách se vyskytuje fáze  $\epsilon$  ve formě primárních krystalů. Z následujícího obrázku je zřetelné, že primární krystaly fáze  $\epsilon$  se se zvyšujícím obsahem cínu na úkor stříbra výrazně zužují, prodlužují a tvoří jehlice.



Obr. 37) Změna tvaru primárních krystalů fáze  $\epsilon$  v závislosti na množství cínu a stříbra

## 9 Diskuze

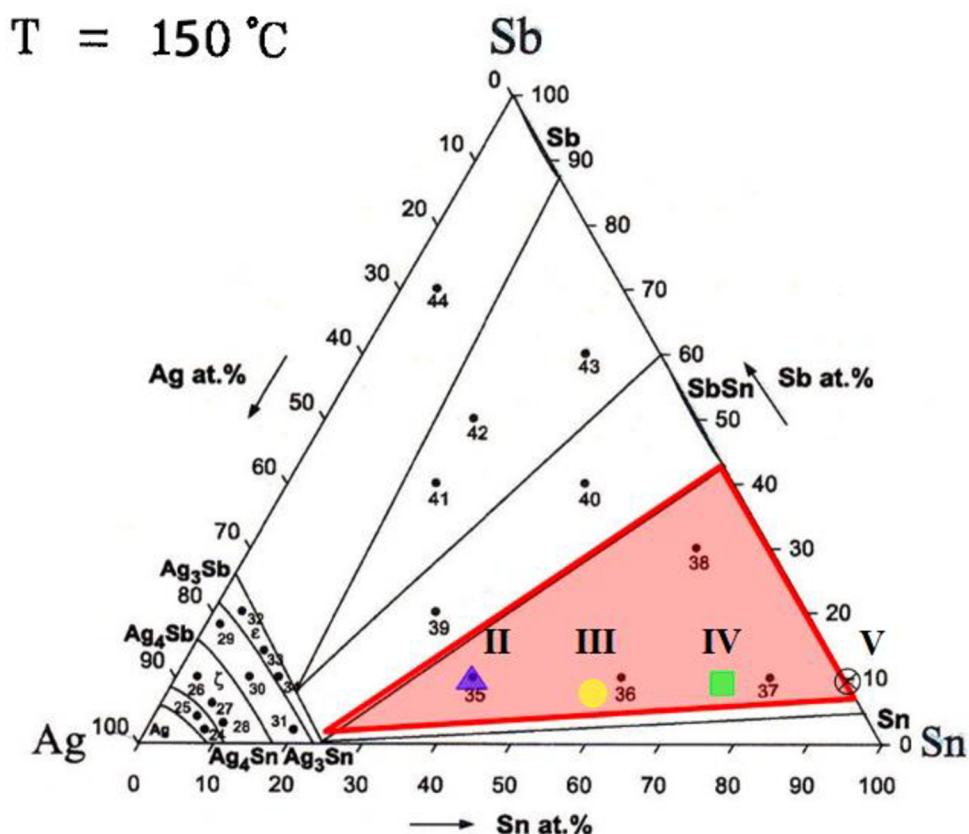
Výsledky uvedené v předchozí kapitole bylo možné konfrontovat se dvěma vědeckými články s výjimkou slitiny I, která nedopadla úspěšně. První článek [21] se zabýval termodynamickou studií systému Ag-Ab-Sn pomocí výpočtového programu CALPHAD. Díky tomuto programu autoři dokázali zkonstruovat ternární diagram, který mapuje plochy likvidu pomocí teplotních vrstevnic. Čísla uvnitř diagramu vynásobené 100 °C tyto teplotní vrstevnice popisují. V každé oblasti je také naznačena fáze primárních krystalů.



Obr. 38) Porovnání teplot likvidu vzorků s vypočteným diagramem plochy likvidu

Z grafického porovnání vypočteného diagramu a teplot likvidu slitin II až V je zřejmé, že si poměrně přesně odpovídají, viz Obr. 38. Likvidus slitiny IV je jen o málo vyšší, než vypočtený diagram předpokládá. Tato odchylka je pravděpodobně způsobena nepřesností výpočtů. Jistou roli však mohla hrát také rychlost ochlazování slitiny. Fáze primárních krystalů  $\epsilon$  v oblasti diagramu, která byla touto bakalářskou prací zkoumána, odpovídá provedeným analýzám.

Druhý vědecký článek [22] získával informace z experimentálních měření a zkoumání. Jedním z jeho výsledků je ternární diagram při teplotě 150 °C a pro jeho tvorbu bylo zkoumáno 44 vzorků. Tři z těchto vzorků jsou složením téměř totožné se slitinami II, III a IV, které zkoumala tato bakalářská práce. Tato shoda však nebyla záměrná, ale byla zjištěna až při zpracování výsledků, při snaze konfrontovat je s dosavadními poznatky.



Obr. 39) Porovnání vlastních výsledků s experimentálním diagramem

Grafické porovnání, viz Obr. 39, ukazuje, že červená oblast téměř kopíruje rozhraní trojfázové oblasti složené z fáze  $\epsilon$  (vlevo dole), roztoku Sn (vpravo dole) a fáze SbSn (vpravo nahoře). Lze předpokládat, že tento ternární diagram je zatížen chybou jen minimálně, jelikož byl konstruován pomocí mnoha vzorků a byl tedy vhodně vykalibrován. Z toho lze vyvodit, že také výsledky bakalářské práce jsou správné. Malá odchylka v rozhraní fází vznikla patrně rozdílnou teplotou, ve které byl diagram zkoumán.

## 10 Závěr

Práce se zabývala bezolovnatým systémem Ag-Sn-Sb. Bylo zvoleno pět slitin s různým obsahem cínu a stříbra s konstantním desetiprocentním podílem antimonu. Cílem práce bylo navrhnout pseudobinárního diagramu Ag-Sn (10Sb) a ternárního diagramu při teplotě 20 °C. Složky cín, stříbro a antimon byly zvoleny z důvodu dobrých vlastností pro pájení, jako je například vodivost, pevnost a tažnost. Slitiny I a V popisovaly binární systém Ag-Sb a Sb-Sn, přičemž plnily pouze úkol okrajových bodů diagramů. Ostatní slitiny již poskytly významné termické i fázové informace.

Experimentální práce ke splnění cílů konstrukce diagramů zahrnovala následující úkony:

1. Příprava experimentálního materiálu a obsluha DSC přístroje
2. Vyhodnocení DSC křivek a analýza významu jednotlivých píků
3. Příprava výbrusů z velmi malých a velmi měkkých vzorků
4. Světelná a analytická mikroskopie
5. Syntéza DSC a EDX dat do fázových diagramů

Tyto jednotlivé úkony se podařilo splnit u všech vzorků s výjimkou slitiny I, kde se výsledky z termické analýzy zásadně neshodovaly s teplotou tání uváděnou v literatuře.

Díky výsledkům z termické, mikrostrukturní a prvkové analýzy slitin II, III, IV a V mohl být částečně zkonstruován pseudobinární a ternární diagram. Tyto diagramy nejsou kompletní z důvodu záměrného zkoumání pouze jejich určité části, kde teplota nebyla příliš vysoká. Diagramy byly posléze konfrontovány s vědeckými publikacemi, které potvrdily, že výsledky této bakalářské práce jsou správné.

## 11 Seznam obrázků

Obr. 1) Difuzní spoj mezi pájkou a pájeným kovem [6] .....	4
Obr. 2) Zobrazení smáčivosti a roztékavosti po materiálu [6] .....	5
Obr. 3) Vztlínání do úzké mezery - kapiláry .....	5
Obr. 4) Obecný ternární diagram a jeho řezy .....	8
Obr. 5) Uložení vzorku v DSC přístroji a exotermický pík.....	10
Obr. 6) Vybrané slitiny k modifikaci antimonem zobrazené v Ag-Sn diagramu [13] .....	13
Obr. 7) Porovnání prvního a druhého průběhu termické analýzy .....	15
Obr. 8) Termická analýza Sn .....	15
Obr. 9) Část vzorků čerstvě zalitých v epoxidu.....	16
Obr. 10) Komora elektronového mikroskopu s popisem detektorů .....	17
Obr. 11) Přehledové fotografie čistých kovů.....	18
Obr. 12) Termická analýza antimonu .....	19
Obr. 13) Přehledová fotografie slitiny I .....	19
Obr. 14) Mikrostruktura slitiny I .....	20
Obr. 15) Liniová analýza slitiny I.....	20
Obr. 16) Ag-Sb diagram [13] s vyznačenou slitinou I podle kompletní analýzy .....	21
Obr. 17) Termická analýza slitiny I.....	21
Obr. 18) Přehledová fotografie slitiny II .....	22
Obr. 19) Mikrostruktura slitiny II.....	22
Obr. 20) Liniová analýza slitiny II .....	23
Obr. 21) Výsledek termické analýzy slitiny II .....	23
Obr. 22) Přehledová fotografie slitiny III.....	24
Obr. 23) Mikrostruktura slitiny III .....	24
Obr. 24) Liniová analýza slitiny III .....	25
Obr. 25) Termická analýza slitiny III .....	25
Obr. 26) Přehledová fotografie slitiny IV .....	26
Obr. 27) Mikrostruktura slitiny IV .....	26
Obr. 28) Liniová analýza slitiny IV .....	27
Obr. 29) Termická analýza slitiny IV .....	27
Obr. 30) Přehledová fotografie slitiny V .....	28
Obr. 31) Mikrostruktura slitiny V.....	28
Obr. 32) Sn-Sb diagram [13] s vyznačenou slitinou V podle kompletní analýzy .....	29
Obr. 33) Termická analýza slitiny V .....	29
Obr. 34) Modifikace 10% Sb systému Ag-Sn .....	30
Obr. 35) Část zkoumaného pseudobinárního diagramu 90Ag10Sb - 90Sn10Sb .....	31
Obr. 36) Část ternárního diagramu Ag-Sn-Ab při teplotě 20 °C .....	32
Obr. 37) Změna tvaru primárních krystalů fáze $\epsilon$ v závislosti na množství cínu a stříbra.....	33
Obr. 38) Porovnání teplot likvidu vzorků s vypočteným diagramem plochy likvidu .....	34
Obr. 39) Porovnání vlastních výsledků s experimentálním diagramem.....	35

## 12 Seznam tabulek

Tabulka 1) Zvolená versus skutečná hmotnost prvků ve slitinách .....	14
Tabulka 2) Tabulka ideálního a reálného zastoupení prvků ve slitině I .....	19
Tabulka 3) Výsledky spektrální analýzy slitiny I .....	20
Tabulka 4) Tabulka ideálního a reálného zastoupení prvků ve slitině II .....	22
Tabulka 5) Výsledky spektrální analýzy slitiny II .....	22
Tabulka 6) Tabulka ideálního a reálného zastoupení prvků ve slitině III.....	24
Tabulka 7) Výsledky spektrální analýzy slitiny III.....	24
Tabulka 8) Tabulka ideálního a reálného zastoupení prvků ve slitině IV .....	26
Tabulka 9) Výsledky spektrální analýzy slitiny IV .....	26
Tabulka 10) Tabulka reálného a ideálního zastoupení prvků ve slitině V .....	28
Tabulka 11) Tabulka se záznamy teplot fázových přeměn u slitin.....	30
Tabulka 12) Hmotnostní složení prvků fází ve vzorcích .....	32

## 13 Zdroje

- [1] EUROPEAN COMMISSION, . *Restriction of the use of certain hazardous substances* [online]. b.r. [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/european-standards/harmonised-standards/restriction-of-hazardous-substances/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/european-standards/harmonised-standards/restriction-of-hazardous-substances/index_en.htm)
- [2] SZENDIUCH, Ivan. *Pájení a bezolovnaté pájky* [online]. b.r., , 10 [cit. 2017-05-22]. Dostupné z: <http://www.printed.cz/assets/photos/pb-free.pdf>
- [3] CHIDAMBARAM, Vivek, Jesper HATTEL a John HALD. High-temperature lead-free solder alternatives. *Microelectronic Engineering* [online]. Elsevier B.V, 2011, 88(6), 981-989 [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.1016/j.mee.2010.12.072. ISSN 01679317.
- [4] KROUPA, Ales, Dag ANDERSSON, Nick HOO, Jeremy PEARCE, Andrew WATSON, Alan DINSDALE a Stuart MUCKLEJOHN. Current Problems and Possible Solutions in High-Temperature Lead-Free Soldering. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. Boston: Springer US, 1205, 21(5), 629-637 [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.1007/s11665-012-0125-3. ISSN 10599495.
- [5] KROUPA A., , DINSDALE A., WATSON A., VRESTAL J., ZEMANOVA A. a BROZ P. The thermodynamic database COST MP0602 for materials for high-temperature lead-free soldering. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* [online]. 2012, 48(3), 339-346 [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.2298/JMMB120711043K. ISSN 14505339.
- [6] MCCORMACK, M., S. JIN, G. KAMMLOTT a H. CHEN. New Pb-free solder alloy with superior mechanical properties. *Applied Physics Letters* [online]. American Institute of Physics, 1993, 63(1), 15-17 [cit. 2017-05-27]. DOI: 10.1063/1.109734. ISSN 00036951.
- [7] *Co je pájení* [online]. In: . b.r. [cit. 2017-05-24].
- [8] HUMPSTON, Giles a David JACOBSON. *Principles of Soldering*. Materials Park: A S M International, 2004. ISBN 9781615031702.
- [9] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu. I.* 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, xii, 516 s. : il. ISBN 8072042831.
- [10] KUBÁLEK, Jaroslav. Pájení kovů. *KONSTRUKCE* [online]. 2012 [cit. 2017-05-22]. ISSN 1803-8433. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/pajeni-kovu/>
- [11] PALÁT, Hynek. *Pájení* [online]. In: . 2012, s. 17 [cit. 2017-05-22].
- [12] TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI, . *Technologie I.: Pájení* [online]. In: . b.r. [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: [http://www.ksp.tul.cz/cz/ksm/obsah/vyuka/materialy/cvi%C4%8Den%C3%AD13\\_prezetace.pdf](http://www.ksp.tul.cz/cz/ksm/obsah/vyuka/materialy/cvi%C4%8Den%C3%AD13_prezetace.pdf)
- [13] MITCHELL, Brian. *An introduction to materials engineering and science: for chemical and materials engineers*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004, 954 s. : il. ISBN 0471436232.

- [14] ASKELAND, D. a P. FULAY. *Essentials of Materials Science and Engineering*. 2. Cengage Learning, 2009. ISBN 978-0-495-24446-2.
- [15] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. Olomouc, 2011.
- [16] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza*. VŠCHT PRAHA, 2012.
- [17] *Periodická tabulka* [online]. b.r. [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: [www.prvky.com](http://www.prvky.com)
- [18] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2., opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. : il. ; 25 cm. ISBN 8072042483.
- [19] SEDLÁČEK, Vladimír. *Neželezné kovy a slitiny*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1979, 398 s. : il.
- [20] BAKER, H a H OKAMOTO. *ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*. 1992. ISBN 0871703815.
- [21] OH, Ch.-S., J.-H. SHIM, B.-J. LEE a D.N. LEE. A thermodynamic study on the Ag-Sb-Sn system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996, (238), 12.
- [22] 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, (16), 9.