

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 396

ISSN 1213-4198

thesis IS

Ing. Jiří Vízdal

**Fázové rovnováhy
v soustavách pro pájky bez olova**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Ing. Jiří Vízdal

**FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V SOUSTAVÁCH
PRO PÁJKY BEZ OLOVA**

Phase Equilibria in Lead-free Solders

ZKRÁCENÁ VERZE PH.D. THESIS



Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství
Školitel: RNDr. Aleš Kroupa, CSc. (ÚFM AV ČR)
Konzultant-specialista: prof. Ing. Rudolf Foret, CSc. (FSI, VUT Brno)
Oponenti: prof. RNDr. Jan Vřešťál, DrSc. (PřF MU Brno)
prof. Ing. Jindřich Leitner, DrSc. (VŠCHT Praha)
doc. Ing. Eva Münsterová, CSc. (FSI, VUT Brno)
Datum obhajoby: 8. 12. 2006

KLÍČOVÁ SLOVA

bezolovnaté pájky, soustava Bi-Sn-Zn-Pd, metoda CALPHAD, fázové diagramy, termodynamická databáze COST531

KEYWORDS

lead-free solders, Bi-Sn-Zn-Pd system, CALPHAD approach, phase diagrams, COST531 thermodynamic database

Disertační práce je uložena na Oddělení vědeckém a zahraničních styků děkanátu Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně, Technická 2896/2, Brno, 616 69.

OBSAH

1 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	5
1.1 Úvod	5
1.2 Pájky	5
2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	8
3 METODY STUDIA	9
3.1 Experimentální přístup	9
3.1.1 Experimentální materiál	9
3.1.2 Příprava vzorků pro analýzy	9
3.1.3 Vybraná experimentální zařízení	9
3.2 Teoretický přístup	10
3.3 Termodynamická databáze	12
4 EXPERIMENTÁLNÍ A TEORETICKÉ VÝSLEDKY	13
4.1 Vývoj základní databáze pro soustavu Bi-Sn-Zn-Pd	13
4.1.1 Binární systém Bi-Sn	13
4.1.2 Binární systém Bi-Zn	13
4.1.3 Binární systém Sn-Zn	13
4.1.4 Binární systém Pd-Zn	14
4.1.5 Ternární systém Bi-Sn-Zn	15
4.1.6 Ternární systém Pd-Sn-Zn	15
4.2 Nové experimentální a teoretické výsledky této práce	15
4.2.1 Binární systém Bi-Sn	15
4.2.2 Binární systém Bi-Zn	16
4.2.3 Ternární systém Bi-Sn-Zn	17
4.2.4 Binární systém Pd-Zn	18
4.2.5 Ternární systém Pd-Sn-Zn	19
4.3 Databáze „ <i>COST531</i> “	20
5 ZÁVĚRY PRÁCE	22
6 VÝBĚR LITERATURY POUŽITÉ V TEZÍCH.....	24
7 VÝBĚR PRACÍ DISERTANTA	25
ŽIVOTOPIS DISERTANTA.....	26
ABSTRACT	27

1 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

1.1 ÚVOD

Podle legislativy Evropské unie [směrnice WEEE (**W**aste from **E**lectrical and **E**lectronic **E**quipment) a RoHS (**R**estriction of **H**azardous **S**ubstances)] vstoupilo k datu 1. 7. 2006 ve všeobecnou platnost nařízení, které požaduje stažení všech produktů obsahujících větší než povolené množství některé nebezpečné látky z trhu. Za nebezpečné látky jsou považovány především těžké kovy, mezi něž patří rovněž olovo. Olovo výrazně zatěžuje životní prostředí a používá se ve významném rozsahu v průmyslu vyrábějícím spotřební elektroniku (rádia, televizory, počítače atd.). Působením vlivů prostředí se olovo z odpadů dostává do spodních vod a takto až do potravního řetězce, kde představuje nebezpečnou zdravotní hrozbu (ukládání olova v těle může vyústit až v anémii a hypertenzi). Od ledna 2006 musí výrobci nově platit také za likvidaci vlastních výrobků, podobně jako je tomu v případě obalů. Jelikož je většina olova v elektrotechnickém průmyslu spotřebovávána při pájení, vyplývá z výše uvedeného nutnost nahradit olovnaté pájky pájkami bezolovnatými. Obecně je potvrzeno, že bezolovnaté pájení je technologicky možné, přičemž některé bezolovnaté pájky jsou již aplikovány v průmyslu (např. Sn-3,5Ag nebo Sn-0,7Cu).

V roce 2002 byl zahájen pětiletý projekt COST 531 (European **CO**operation in the Field of Scientific and Technical Research), který zohledňuje zmíněné ekologické aspekty v průmyslu a podporuje a koordinuje výzkum nových bezolovnatých pájek v Evropě. Jeho výsledkem bude kompletní sada dat pro perspektivní pájkové materiály a z těchto dat by měl vyplynout určitý počet (3 – 6) bezolovnatých pájek, které by mohly být průmyslově využity pro specifické aplikace, kde by posléze nahradily současné cín-olovnaté pájky. Problematika, která je v této práci (náležející k programu COST 531.002, jakožto součásti projektu COST 531) pojednávána, spadá do oblasti výzkumu prováděného pracovními skupinami označenými čísly 1 a 2 (z celkového počtu 6) a jde zejména o teoretické modelování fázových diagramů a jejich optimalizaci souběžně s odpovídajícím experimentálním studiem, přičemž cílem je možnost výpočtu fázových diagramů materiálů vhodných pro pájky, včetně zahrnutí vlivu substrátu. Studované systémy byly vybrány s ohledem na dílčí programy, řešené v rámci mezinárodního projektu COST 531. Vzhledem k tomuto rozdělení se tato práce věnuje studiu podsystemů kvaternární soustavy Bi-Sn-Zn-Pd, kde Pd představuje součást Ni/Pd substrátů.

1.2 PÁJKY

Velmi významnou skupinou materiálů s nezanedbatelným obsahem olova, používaných zejména v elektronickém a elektrotechnickém průmyslu, ale i jinde, jsou bezesporu pájky (až 80 % Pb je uloženo v pájkách ve srovnání s ostatními

produkty [1]). Pájkou se rozumí kovová slitina (většinou slitina cínu s olovem) obvykle s nízkou teplotou tání, kterou lze poměrně snadno roztavit a poté ji využít ke spojování určitých kovových povrchů za účelem získání spolehlivého, pevného a elektricky vodivého spoje. Tento proces označujeme jako pájení. Z hlediska použitých materiálů a teplot při pájení můžeme pájení rozdělit na tzv. pájení na měkko (pájky na bázi Pb-Sn; teplota pájení je cca 180 °C) a pájení na tvrdo (pájky zejména na bázi Cu-Ag; teplota pájení je vyšší než cca 450 °C).

Novým směrem ve vývoji pájek a přidružených technologií je zohlednění ekologických aspektů v průmyslu, což je hlavní náplní výše zmíněného projektu COST 531. Jak již bylo řečeno v úvodu, aktuální otázkou, kterou se nyní zabírají významná vývojová pracoviště na celém světě, je vývoj a zavedení bezolovnatých pájek do výroby [2], přičemž průmyslová aplikace bezolovnatých protějšků probíhá již od počátků 90. let 20. století.

Pájení má oproti jiným metodám spojování materiálů (např. svařování, vetknutí aj.) zcela bezkonkurenční výhody (např. volnost dimenzování spojů, snadnou opravitelnost, možnost snadné automatizace atd.) a je tedy nezbytné této technologii věnovat značnou pozornost. Pájka je v procesu pájení základní součástí a při její volbě je posuzována řada požadavků. Mezi nejvýznamnější patří zejména cena a dostupnost, pájitelnost v daném procesu a elektrické a mechanické vlastnosti [3]. Přechod na bezolovnaté pájky s sebou přináší mnoho změn, nových faktorů a rovněž i nezanedbatelný zásah do procesu pájení. Zásadní, i když zdaleka ne jediný rozdíl mezi olovnatou a bezolovnatou pájkou je bod tavení pájkové slitiny, který je u bezolovnatých kandidátů zatím většinou vyšší (rovněž se liší i teplotní profil). Tato skutečnost má za následek významné zúžení teplotní rezervy procesu, což vyžaduje vyšší úroveň přesnosti nastavení, reprodukce teploty a přesnosti dávkování energie pájecích pecí. Použití bezolovnatých pájek tak z ekonomického pohledu prozatím přináší také zvýšení nákladů [3].

✓ Výhody Pb v pájkách Pb-Sn

Mezi hlavní výhody patří především významné změny teploty tavení při změně koncentrace Sn v olovené bázi (změny jsou spojitě). Dále olovo zlepšuje smáčivost, má menší rychlost oxidace než Sn, je levné a dostupné.

× Nevýhody použití Pb

Olovo je těžký jedovatý kov (při překročení hladiny $5 \cdot 10^{-4}$ g/ml olova v krvi nastává otrava) a uniká z průmyslových skládek do spodních vod (až 80 % Pb užívaného v elektrotechnickém průmyslu je uloženo v pájkách!).

Vývoj bezolovnatých pájek

Vzhledem k současné ekologické situaci na planetě jsou výše zmíněné nevýhody více než dostatečným důvodem, aby již dále nebylo olovo průmyslově využíváno, případně aby došlo k výraznému omezení jeho aplikace (analogická situace nastává rovněž v případě dalších těžkých kovů – např. Cd, Sb, Co aj.). Podle směrnic Evropské komise (WEEE, RoHS, ECO aj.) [2] je již od 1. července 2006 požadováno, aby veškeré nově vyráběné elektronické vybavení bylo bez olova (resp. s minimálním povoleným množstvím).

Při prvotních úvahách [3] o bezolovnatých materiálech vhodných pro co nejširší škálu průmyslových spojů bylo zřejmé, že bázi nových pájek bude ve většině případů tvořit Sn (většinou min. 60 % Sn). Dále je nezbytné zlepšit důležité charakteristiky a snažit se snižovat teplotu tání vybraných slitin použitím vhodných environmentálně přijatelných doplňkových prvků (např. Ag, Bi, Zn aj.). V neposlední řadě pak bude klíčová cena dané slitiny, která je závislá na ceně jednotlivých složek a jejich dostupnosti.

2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Disertační práce vznikla ve spolupráci Ústavu materiálových věd a inženýrství (Fakulta strojního inženýrství, VUT v Brně) a Ústavu fyziky materiálů AV ČR v rámci grantových projektů MŠMT OC 531.002: „Teoretické modelování fázových diagramů slitin s nízkoteplotní fází“, GAČR č. 106/05/H008 a výzkumného záměru AV0Z20410507. Jejím cílem je přispět k vývoji a návrhu nových bezolovnatých pájek studiím a modelováním vybraných fázových diagramů s využitím dále uvedené teoretické a experimentální metodiky. Klíčovým systémem pro tuto práci je kvaternární soustava Bi-Sn-Zn-Pd, kde Pd je prvkem substrátu.

V oblasti teoretického přístupu (metodika „CALPHAD“ – **CAL**culat**ion of PHA**se **D**iagrams) bude zaměřena pozornost zejména na ternární soustavy Bi-Sn-Zn a Pd-Sn-Zn. Prvním nezbytným krokem je analýza dílčích binárních systémů, přičemž pro tyto systémy budou vybrány optimální a konzistentní teoretické termodynamické popisy. Predikce ternárních systémů Bi-Sn-Zn a Pd-Sn-Zn vypočtené na základě těchto popisů budou posléze experimentálně prověřeny. V souladu s experimentem pak budou zmíněné soustavy modelovány, čímž bude splněn další zásadní cíl této práce ve formě příspěvku k rozvoji termodynamické databáze „*COST531*“.

Úzce navazující experimentální studium poskytne doplňující informace o sporných oblastech výše uvedených soustav, které pak budou využity pro relevantní korekce.

Další ternární podsoustavy (Bi-Sn-Pd a Bi-Zn-Pd) jsou a budou z důvodů omezené kapacity studovány jinými skupinami v rámci projektu COST 531.

3 METODY STUDIA

3.1 EXPERIMENTÁLNÍ PŘÍSTUP

Stanovení (případně predikce) fázových diagramů či termodynamických veličin bylo až do poměrně nedávné doby nemyslitelné bez experimentálních postupů. Rovněž v této práci bylo některých využito a tyto jsou blíže specifikovány v této kapitole.

3.1.1 Experimentální materiál

Pro přípravu vzorků bylo použito vysoce čistých kovů Bi (99,9999 %), Sn (99,9999 %), Zn (99,9999 %) a Pd (99,95 %), dodaných společností Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Germany), které byly naváženy v požadovaném poměru na analytických vahách KERN.

3.1.2 Příprava vzorků pro analýzy

Navážené vsázky experimentálních slitin zpravidla byly pod vakuem zataveny do ampulí z křemenného skla, posléze taveny v peci (BUKOTHERM) a následně obvykle rychle ochlazeny do studené vody. Po odlití následovala kontrola homogenity obroušeného vzorku, přičemž až na výjimky byla homogenita v rámci přesnosti analyzátoru EDS přijatelná.

Poté byly vzorky opět zataveny pod vakuem do křemenných ampulí a dlouhodobě žíhány v elektrické odporové žíhací peci (vyrobena na ÚFM AV ČR, Žižkova 22, Brno) na různých teplotách po různé časy. Účelem dlouhodobého žíhání bylo získat strukturu co možná nejbližší struktuře rovnovážné při daných podmínkách. Po tomto žíhání následovalo rychlé ochlazení do studené vody, čímž docílíme zachování vysokoteplotní struktury do pokojové teploty.

Z takto tepelně zpracovaných vzorků byly připraveny metalografické výbrusy pro analýzu na REM + EDS, WDS (viz níže). Vzorky byly nejprve broušeny (bruska Metasinx, ROW, RATHENOW) na brusných papírech o zrnitostech 220 až 2400, a dále pak leštěny s využitím suspenze OP-S, která povrch vzorku jemně naleptává. Vyleštěné vzorky byly čištěny v ultrazvukové čističce (UC 005 AJ1, TESLA) po dobu 3 až 4 minut, aby se odstranily nečistoty pozůstalé z přípravy vzorku, omyty lihem a osušeny.

3.1.3 Vybraná experimentální zařízení

Po výše uvedeném zpracování je povrch žíhaného vzorku připraven k identifikaci fází a měření celkového i fázového složení na REM (JEOL JSM-6460; BSE) s urychlovacím napětím 20 kV ve spojení s analyzátozem EDS či WDS (INCA ENERGY a WAVE; společně s dodanými standardy Co, Bi, Sn a Zn) se ZAF korekcí. Při studiu systému Pd-Sn-Zn bylo rovněž využito TEM + EDS (TEM/STEM Philips CM 12; EDS: EDAX Phoenix CM 12).

Kromě metod izotermických bylo dále využíváno anizotermických metod – tedy DTA (Netzsch DTA 404 S/3) a DSC (Netzsch DTA 404, Universität Wien) ve spolupráci s Katedrou materiálové chemie Ústavu anorganické chemie ve Vídni (Institut für Anorganische Chemie – Materialchemie, Universität Wien). Používaným referenčním materiálem bylo zlato či stříbro (200 mg), rychlost ohřevu/ochlazování byla zpravidla 2 °C/min. a přesnost měření tohoto zařízení je výrobcem udávána ± 2 °C. Očištěné vzorky o velikosti $2 \times 2 \times 5$ mm (cca 200 mg) byly pod vakuem zataveny do křemenných ampulí a následně analyzovány. Podobně jako u DTA tomu bylo v případě použití DSC, kde byl použit grafitový kelímek a argonová atmosféra (cca $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

3.2 TEORETICKÝ PŘÍSTUP

Fázové diagramy vícesložkových soustav mohou být určovány i jinak než experimentálně, a to pomocí teoretických výpočtů. Z těchto se nejčastěji používají *metody semiempirické*, kde výpočty potřebují přímou zpětnou vazbu na experimentální výsledky. Takovou metodou, široce využívanou při studiu fázových rovnováh bezolovnatých systémů, je i metoda CALPHAD, která je založena na postupném modelování fázových rovnováh a termodynamických vlastností soustav od binárních systémů k systémům vyšším.

Konkrétně, při použití metody CALPHAD se získává řešení fázové rovnováhy vícesložkových soustav, a tedy i jejich fázové diagramy, využitím *integrální* nebo *diferenciální* podmínky fázové rovnováhy a zvoleného, obecně přijímaného, termodynamického modelu pro fáze soustavy [4]. Jelikož lze integrální podmínku snadněji zobecnit pro obecné složitější soustavy a je tedy využívána ve většině dostupných programů, není diferenciální podmínka v této práci hlouběji rozebrána.

Hledání řešení fázové rovnováhy metodou CALPHAD představuje v případě použití integrální podmínky fázové rovnováhy (1) z matematického pohledu minimalizaci účelové funkce (celkové Gibbsovy energie soustavy):

$$G_m^C = \sum_{f=1}^r p^f G_m^f (p, T, X_{i=1, \dots, s}^f) \quad G_m^C \rightarrow \text{MIN.}, \quad (1)$$

kde p^f je molární množství fáze f a G_m^f je molární Gibbsova energie fáze f závislá na tlaku, teplotě a složení fáze $X_{i=1, \dots, s}^f$ (s je počet složek). Její hodnotu lze vypočítat využitím vhodných termodynamických modelů fáze (velmi častým modelem je tzv. vícemřížkový regulární model [5]). Jelikož je rovnovážný stav soustavy charakterizován nejnížší hodnotou Gibbsovy energie, získáme řešení fázové rovnováhy hledáním podmíněného minima pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy G_m^C podle vztahu (1). Řešení fázové rovnováhy musí vyhovovat podmínkám zákona zachování hmoty, náboje a stechiometrie [4].

Při popisu molární Gibbsovy energie fáze G_m^f předpokládá současný přístup aditivitu dílčích příspěvků, ze kterých tato energie sestává:

$$G_m^f = G_{ref}^f + G_{id}^f + G_E^f + G_{mag}^f + G_P^f + \dots, \quad (2)$$

kde G_{ref}^f je referenční hladina molární Gibbsovy energie fáze, G_{id}^f je příspěvek ideálního míšení, G_E^f je dodatková Gibbsova energie vyjadřující vliv neideálního chování na termodynamické vlastnosti fáze, G_{mag}^f je příspěvek vyvolaný případnými magnetickými vlastnostmi fáze a G_P^f je dodatkový tlakový člen. Výpustek ve vztahu (2) značí, že k přesnému popisu Gibbsovy energie fáze bychom měli uvážit i další členy (např. energii mezifází, energii plastické deformace aj.), nicméně jejich velikost je řádově nižší a obvykle nejsou pro účely termodynamické stability fáze významné.

Pokud jde o termodynamický model pro fáze soustavy, pak velmi dobře vyhovuje zde kladeným požadavkům např. tzv. *vícemřížkový model fáze* podle Sundmana a Ågreny [5]. Tento je založen na představě, že v krystalové struktuře fáze obsazují určité částice přednostně pouze určité pozice, které nejsou krystalograficky ekvivalentní. Soubor ekvivalentních pozic jednoho typu tvoří tzv. *podmřížku*. Z tohoto pohledu lze na skutečnou krystalovou strukturu pohlížet jako na superpozici několika podmřížek [4].

Program Thermo-Calc

Integrovaná podmínka fázové rovnováhy je implementována např. v programu Thermo-Calc (alternativně PD-pp, MTDATA, Pandat aj.), který je v této práci pro teoretické výpočty používán. Tento program umožňuje výpočty fázových a chemických rovnováh, prakticky není omezen počtem fází ani složek a obsahuje všechny nejčastěji používané modely fází. Kromě toho je možné ve spojení s programem DICTRA (**D**iffusion **C**ontrolled **T**RANSformation) simulovat i difúzně řízené děje v soustavách. Prostřednictvím modulu PARROT, rovněž zde využívaného, umožňuje tento soubor programů i optimalizaci termodynamických parametrů fází. V současnosti se tak jedná o balík programů s nejlepšími užitnými vlastnostmi v oblasti řešení rovnováhy a kinetiky fázových transformací.

Optimalizační modul PARROT

Tento interaktivní modul nachází uplatnění ve spojení s programy Thermo-Calc a DICTRA a umožňuje s využitím dílčích podprogramů získat sadu parametrů popisujících chování studované soustavy v souladu s dostupnými termodynamickými i fázovými daty, získanými experimentálně nebo výpočtem (např. *ab initio*). PARROT tedy bývá s výhodou využíván pro získání

termodynamických parametrů při tvorbě popisu rozličných soustav („assessment“) nebo pro změnu popisu stávajícího („reassessment“). Mezi hlavní výhody takto uskutečněného kritického popisu lze zařadit např. konzistenci experimentálních termochemických a fázových dat, spolehlivé interpolace a extrapolace termodynamických dat a především pak lze takový popis použít jakožto základ pro modelování a simulace fázových transformací.

3.3 TERMODYNAMICKÁ DATABÁZE

Klíčovou podmínkou pro spolehlivé modelování fázových diagramů a termodynamických funkcí pro každý studovaný systém, bez ohledu na použitý software a model pro popis Gibbsových energií (**kap. 3.2**), je existence ověřené konzistentní termodynamické databáze. Konzistence je základním předpokladem pro kvalifikované výpočty a především predikce fázových diagramů. Konzistencí je míněn soulad základních dat vstupujících do výpočtu (Gibbsovy energie čistých prvků, Gibbsovy energie mechanických směsí, výsledná termodynamická data). Databáze sestává z definice referenčních stavů prvků, definice fází a jejich složek, standardních stavů pro čisté látky, parametrů G_f^0 popisujících molární Gibbsovy energie prvků v různých (i hypotetických) strukturách a parametrů L_{IZ} , popisujících molární dodatkové Gibbsovy energie, které definují vzájemné interakce mezi prvky. Rovněž obsahují v případě potřeby parametry pro magnetické a další členy celkové Gibbsovy energie fáze. Takto připravená databáze je základem pro aplikaci metody CALPHAD prostřednictvím programu Thermo-Calc (rovněž lze použít i jiné programy – např. MTDATA, Pandat aj.).

V současné době obsahuje databáze „*COST531*“ [6], vyvíjená v rámci projektu COST 531, data pro binární soustavy 11 prvků (Ag, Au, Bi, Cu, In, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn, Zn) a rovněž pro vybrané ternární soustavy. V této podobě je nyní plně použitelná pro kvalifikované fázové a termodynamické výpočty a dále i predikce vyšších systémů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ A TEORETICKÉ VÝSLEDKY

4.1 VÝVOJ ZÁKLADNÍ DATABÁZE PRO SOUSTAVU BI-SN-ZN-PD

V této kapitole jsou shrnuty nejdůležitější informace o relevantních podsystémech soustavy Bi-Sn-Zn-Pd z literárních dat. Z těchto informací byla v rámci této práce vytvořena první verze termodynamické databáze pro výše zmíněnou soustavu, která je součástí databáze „*COST531*“ [6].

4.1.1 Binární systém Bi-Sn

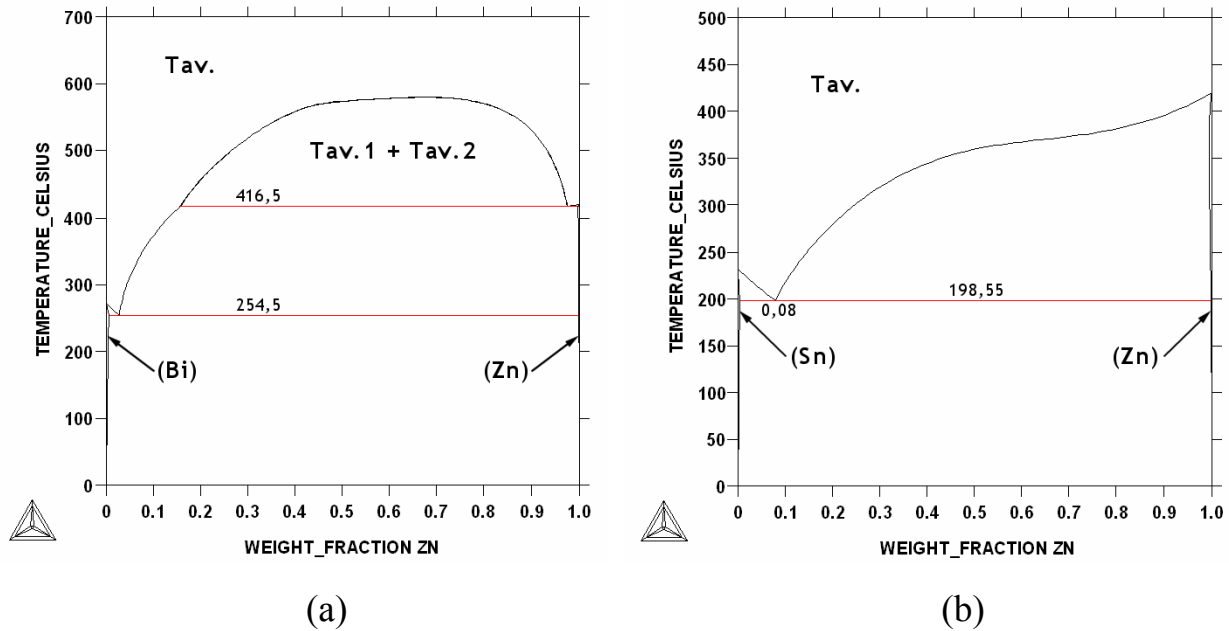
Fázové rovnováhy v tomto systému experimentálně studovalo mnoho autorů, nicméně v některých případech se jejich výsledky podstatně liší. Systém Bi-Sn termodynamicky modelovali Ohtani a Ishida [7] a Lee *et al.* [8], avšak jimi popsané diagramy se liší v základních unárních datech (G_I^0), která použili a dále také v průběhu fázových hranic. V první verzi databáze „*COST531*“ [6] byla pro popis systému Bi-Sn použita data Ohtaniho a Ishidy [7].

4.1.2 Binární systém Bi-Zn

Relevantní experimentální data vztahující se k systému Bi-Zn publikovaná různými autory jsou ve velmi dobrém souladu. Teoretickým popisem tohoto systému se zabývala řada autorů, přičemž v první verzi databáze „*COST531*“ [6] byl upřednostněn Malakhovův popis [9] (**obr. 1 (a)**), který byl konzistentní a v lepším souladu s experimentem v porovnání s ostatními. Aby byla zajištěna konzistence s jinými databázemi, obsahujícími popis tuhého roztoku HCP_Zn /pro přehlednost je tato fáze dále označována „(Zn)“/, byla tato fáze modelována jako dvoumřížková, kde v první podmřížce mohou být atomy Zn substitučně nahrazovány prvky kovového charakteru, zatímco druhou mohou obsazovat intersticiální prvky. Poměr, ve kterém jsou obsazovány intersticiální pozice ve srovnání s mřížkou základního kovu, lze vyjádřit jako 1 : 0,5.

4.1.3 Binární systém Sn-Zn

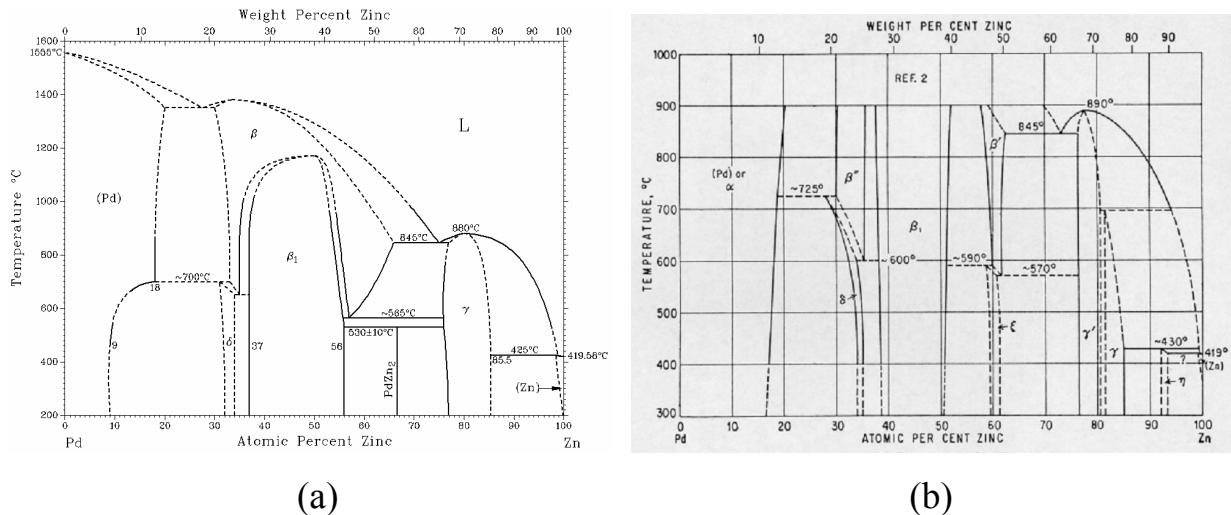
Systém Sn-Zn byl experimentálně studován a popsán Moserem *et al.* [10]. Další experimentální data získaná různými autory jsou ve velmi dobrém vzájemném souladu. Tento systém termodynamicky modelovalo několik autorů. Vzhledem ke kritériu konzistence byl upřednostněn vyhovující popis Friesové a Lukase [11] (**obr. 1 (b)**) vycházejících při modelování ze stejných unárních parametrů, které jsou použity v termodynamické databázi „*COST531*“ [6] (viz databáze unárních parametrů „*SGTE4.4*“ v **kap. 4.3**).



Obr. 1 Optimalizovaný binární rovnovážný fázový diagram (a) Bi-Zn podle Malakhova [9] a (b) Sn-Zn podle Friesové a Lukase [11]

4.1.4 Binární systém Pd-Zn

Z **obr. 2** je patrné, že v případě soustavy Pd-Zn je k dispozici velmi malé množství experimentálních informací, které se omezují pouze na některé teplotní a koncentrační rozsahy. Tato data byla vzata v úvahu při návrhu provizorních experimentálních fázových diagramů v pracích Massalského [12] a Hansena a Anderka [13] (**obr. 2**). Diagram Hansena a Anderka [13] předpokládá oproti Massalského diagramu [12] existenci fáze η s hexagonální strukturou (nikoli typu A3) a poměrem mřížkových parametrů $c/a = 1,55$. Oblast existence této fáze nebyla spolehlivě experimentálně ověřena a Massalski zřejmě předpokládal, že se jedná o fázi metastabilní. Vzhledem k nedostatku experimentálních informací dosud nebyl vytvořen komplexní teoretický a experimentální popis tohoto systému.



Obr. 2 Binární rovnovážný experimentální fázový diagram Pd-Zn podle (a) Massalského [12] a (b) Hansena a Anderka [13]

4.1.5 Ternární systém Bi-Sn-Zn

V současné době již k této ternární soustavě existuje značné množství kvalitních experimentálních dat, k čemuž přispěla významnou měrou i tato práce (**kap. 4.2.3**). Tento systém teoreticky popsali Malakhov *et al.* [14], který vytvořil první komplexní popis, a dále pak Moelansová *et al.* [15]. Oba teoretické popisy však nejsou vzájemně konzistentní, poněvadž autoři použili odlišná unární data (G_I^0).

4.1.6 Ternární systém Pd-Sn-Zn

V literatuře dosud neexistují žádné experimentální informace týkající se této soustavy. Pro výpočet prvních predikcí fázových rovnováh v ternární soustavě Pd-Sn-Zn [16] byla využita pouze termodynamická data základních binárních podsystémů Pd-Sn, Pd-Zn a Sn-Zn, přičemž nejnovější relevantní experimentální a teoretické výsledky jsou shrnuty dále v **kap. 4.2.5**.

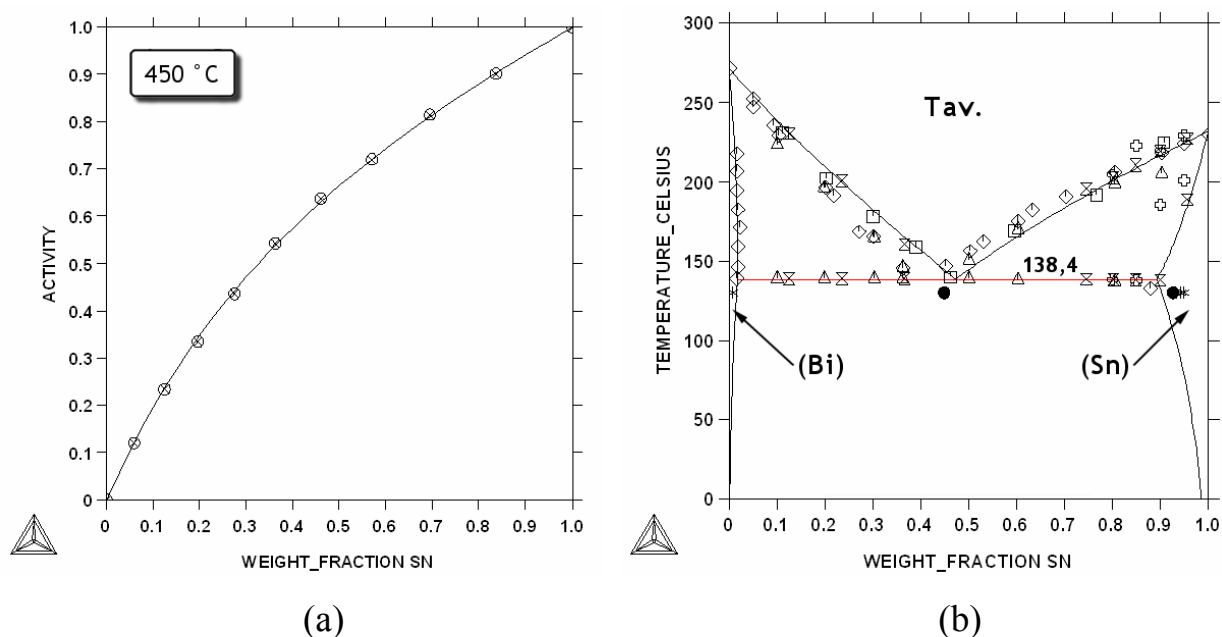
4.2 NOVÉ EXPERIMENTÁLNÍ A TEORETICKÉ VÝSLEDKY TÉTO PRÁCE

Kapitola v ucelené formě shrnuje nejvýznamnější experimentální a teoretické výsledky dosažené v rámci této práce.

4.2.1 Binární systém Bi-Sn

Dosud byl pro výpočty a modelování vyšších systémů používán popis Ohtaniho a Ishidy [7], nicméně výpočty charakteristických řezů ternárním systémem Bi-Sn-Zn na základě popisu nižších podsystémů nebyly v oblasti bohaté Sn v souladu

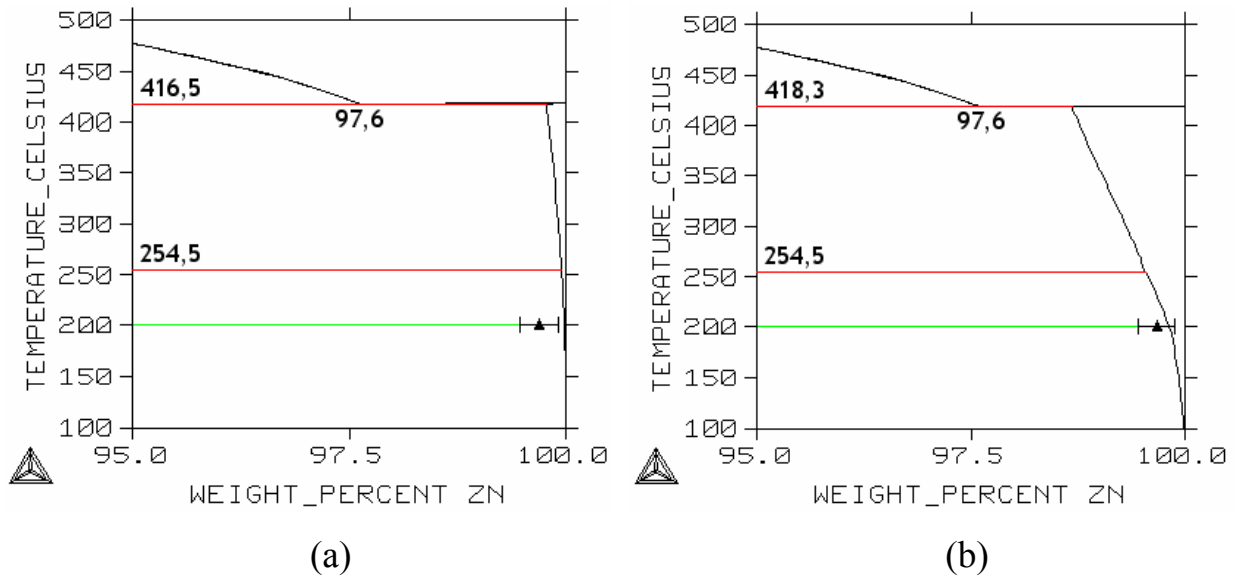
s vlastními experimentálními výsledky a ukazovaly tak zřejmě na chybný popis soustavy Bi-Sn. Proto byly připraveny binární slitiny a tyto analyzovány pomocí REM + EDS a DSC [17], [18]. Výsledky experimentu ukazují, že skutečná rozpustnost Bi v tuhém roztoku BCT_A5 /dále „(Sn)“/ při eutektické teplotě se pohybuje okolo 10 hm. % oproti cca 25 hm. %, uváděným v pracích [7], [8]. Veškeré relevantní výsledky společně s nově dostupnými experimentálními daty byly využity pro nové termodynamické modelování této soustavy (obr. 3) [18], přičemž bylo využito kvalitního dosavadního teoretického popisu [7].



Obr. 3 Srovnání nově vypočtené (a) aktivity Sn v tavenině Bi-Sn a (b) rovnovážného fázového diagramu Bi-Sn s exp. daty [18]

4.2.2 Binární systém Bi-Zn

Popis tohoto systému byl již dříve ověřen a dále pak upřesněn v rámci této práce analýzou vybrané experimentální slitiny (slitina byla připravena v elektrické odstředivé indukční peci) pomocí REM + WDS, čímž byly získány hodnoty rozpustnosti Zn v tuhém roztoku Rhombohedral_A7 /dále „(Bi)“/ a Bi v (Zn) při teplotě 200 °C (i když je rozpustnost Bi v (Zn) velmi malá, je rozdíl mezi hodnotou vypočtenou [9] a měřenou asi 10násobný) [18]. Experimentální výsledky byly využity k posouzení věrohodnosti vypočteného rovnovážného fázového diagramu Bi-Zn na základě Malakhovových dat [9] a dále k doplnění a ověření Massalského experimentálního diagramu [12]. Na základě nových zjištění byla změněna hodnota interakčního parametru ${}^0L_{\text{Bi,Zn:Va}}^{(\text{Zn})}$ a bylo tak dosaženo lepšího souladu s experimentem (obr. 4) [18].



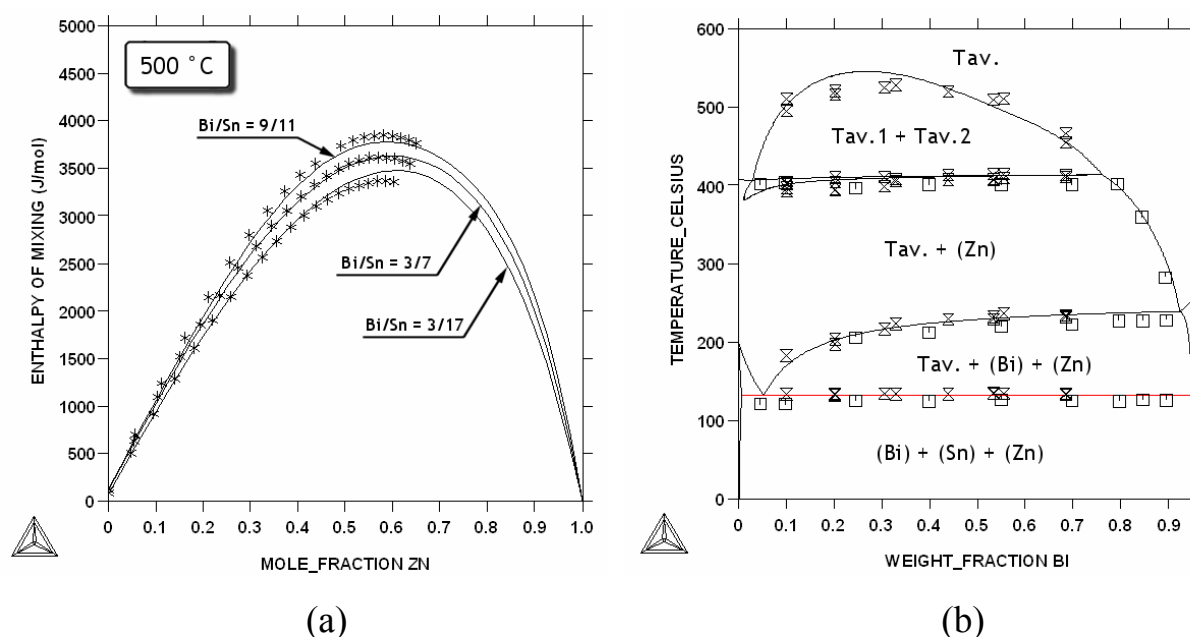
Obr. 4 Detail vypočteného rovnovážného fázového diagramu Bi-Zn na základě (a) Malakhovových dat [9] a (b) po optimalizaci [18]

4.2.3 Ternární systém Bi-Sn-Zn

Vzhledem k nekonzistentnosti teoretických popisů Malakhova *et al.* [14] a Moelansové *et al.* [15] a dále pak novým experimentálními výsledky pro soustavy Bi-Sn, Bi-Zn (a tedy novým popisům těchto soustav) a rovněž i pro Bi-Sn-Zn bylo nezbytné vytvořit nový teoretický popis také této soustavy. S ohledem na poměrně hojné množství dostupných experimentálních informací o tomto systému byly připraveny 2 sady slitin přispívajících k objasnění situace především v cínem bohaté části diagramu. Tyto slitiny byly studovány pomocí REM + EDS (ev. WDS) a některé i DTA. Při teplotách 100 a 120 °C byla ve všech případech pozorována trojfázová struktura, čímž byly potvrzeny výsledky týkající se soustavy Bi-Sn (**kap. 4.2.1**). Pomocí DTA byly získány charakteristické přechody, které byly v procesu optimalizace rovněž využity. Při tvorbě teoretického popisu byly nejprve vypočteny řezy soustavou Bi-Sn-Zn pouze na základě binárních dat a tyto pak srovnány se značným množstvím experimentálních dat z vlastní práce a literatury. Rozdíly mezi predikcemi a experimentem byly následně upravovány zavedením nových ternárních interakčních parametrů, modifikujících chování taveniny. V další fázi bylo účelné zavést rovněž interakční parametr pro fázi (Bi), který upravil chování soustavy zejména v oblasti nízkých koncentrací Zn. Takto navržené parametry byly poté optimalizovány s využitím modulu PARROT programu Thermo-Calc. Pro optimalizaci bylo s výhodou využito nově naměřených směšovacích entalpií při teplotě 500 °C (**obr. 5 (a)**) a dále pak i aktivit Zn v tavenině při teplotě 450 °C [18].

Optimalizací bylo dosaženo velmi dobré shody s experimentem, což je ověřeno výpočty řady izotermických a vertikálních řezů systémem Bi-Sn-Zn pro teploty

a koncentrace odpovídající dostupným fázovým datům (např. **obr. 5 (b)**). S využitím nově získaných parametrů lze velmi spolehlivě modelovat reálné termodynamické vlastnosti společně s fázovými rovnováhami.



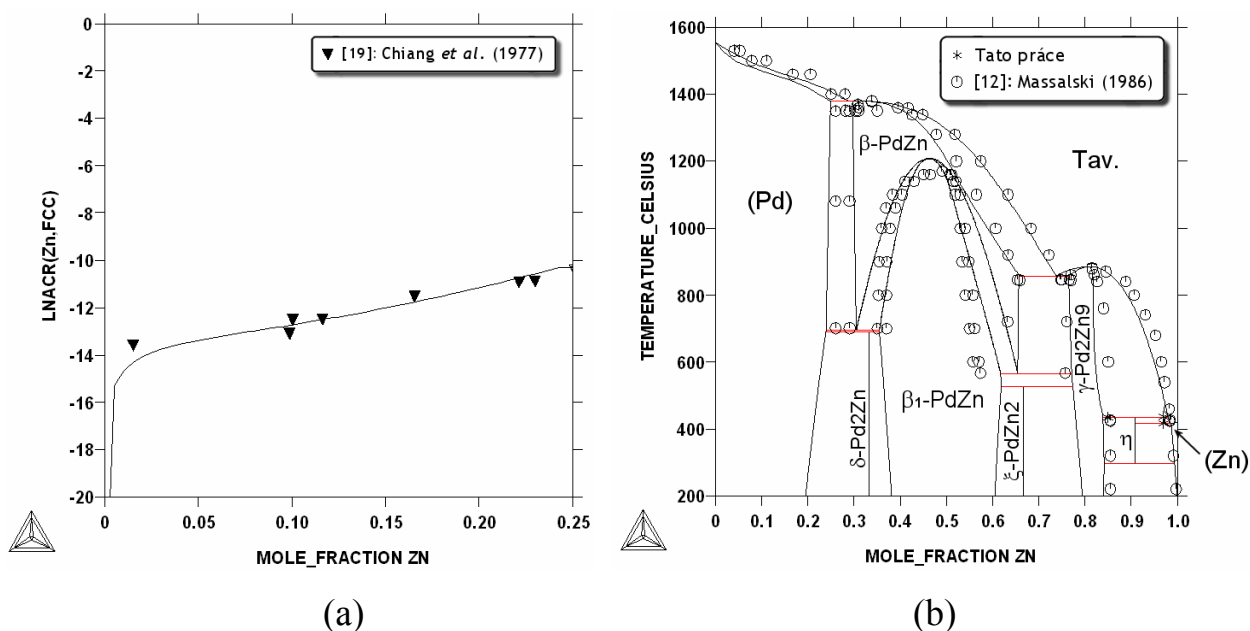
Obr. 5 Srovnání nově vypočtených (a) směšovací entalpií v tavenině Bi-Sn-Zn a (b) izokoncentračního řezu pro 5 hm. % Sn s exp. daty [18]

4.2.4 Binární systém Pd-Zn

V rámci experimentálního studia byly připraveny 2 slitiny v oblasti vysokých koncentrací Zn. Tyto byly studovány s využitím REM + EDS a DTA. Experiment potvrdil existenci fáze η při teplotě 400 °C, zatímco při teplotě 300 °C již detekována nebyla. Naměřené chemické složení této fáze vykazuje poměrně značný rozptyl, což pravděpodobně naznačuje, že se jedná o fázi nestechiometrickou. Žádné další informace strukturního charakteru nejsou zatím k dispozici. Dále, Massalski [12] i Hansen a Anderko [13] předpokládali v oblasti vysokých koncentrací Zn peritektický typ reakce, zatímco experiment spíše vede k závěru, že se jedná o reakci eutektickou. Rovněž došlo k upřesnění polohy mezifázových hranic $\gamma/\gamma + \eta$, $\eta + (Zn)/(Zn)$ a k vymezení oblasti existence samotné intermediární fáze η .

Pro tvorbu teoretického popisu této soustavy byla využita termodynamická data měřená Chiangem *et al.* [19] při teplotě 1000 °C (**obr. 6 (a)**). Pokud jde o fázová data, pak byly uvažovány polohy fázových hranic v oblasti vysokých koncentrací Pd z práce Chianga *et al.* [19] a vlastní experimentální poznatky (složení dílčích fází + naměřené teploty invariantních reakcí). Ostatní hodnoty teplot invariantních reakcí a zejména pak body křivky liquidu byly převzaty z práce Massalského [12]. Nově optimalizovaný binární rovnovážný fázový diagram Pd-Zn je porovnán s vybranými

fázovými daty na **obr. 6 (b)**, přičemž shoda s existujícími fázovými i termodynamickými daty je velmi dobrá. Nicméně, vzhledem k nedostatku informací v některých teplotních a koncentračních rozsazích tohoto systému, jsou tyto části diagramu modelovány s vědomím, že se jedná o odhad.



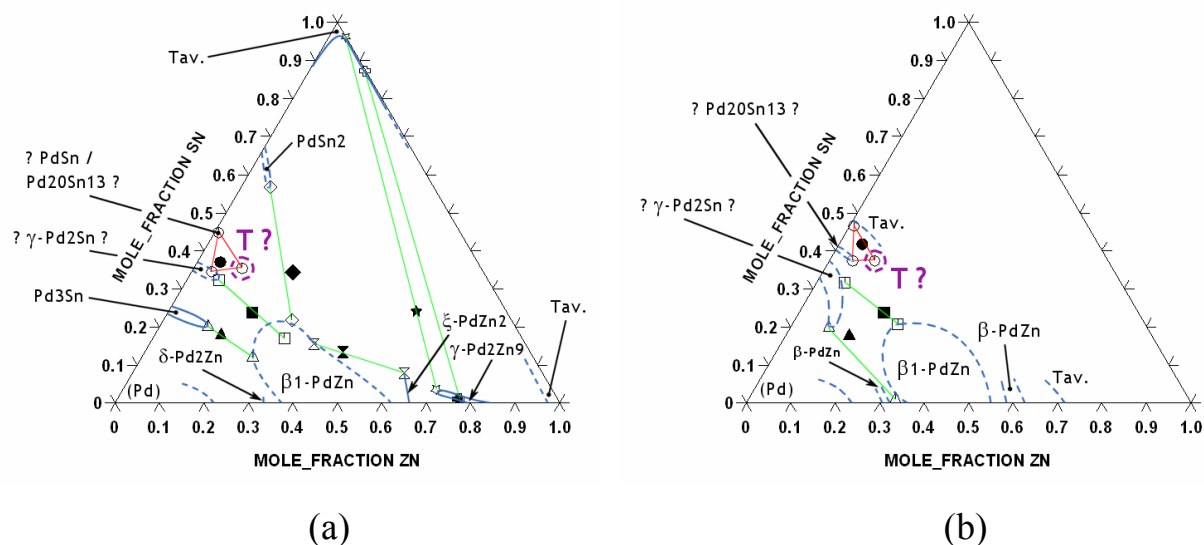
Obr. 6 Srovnání nově vypočtené (a) aktivity Zn v (Pd) při teplotě 1000 °C a (b) rovnovážného fázového diagramu Pd-Zn s exp. daty

4.2.5 Ternární systém Pd-Sn-Zn

Vzhledem k absenci jakýchkoli experimentálních i teoretických informací bylo zahájeno experimentální studium 7 slitin v zajímavých oblastech diagramu Pd-Sn-Zn pomocí REM/TEM + EDS. Tyto oblasti byly vybrány na základě predikcí fázového diagramu z binárních podsoustav ve formě izotermických řezů při teplotách 500 a 900 °C [16]. Experimentální výsledky v budoucnu poslouží pro návrh dalšího experimentálního postupu a k vytvoření prvního teoretického popisu systému Pd-Sn-Zn.

Struktury v tomto ternárním systému jsou poměrně složité, přičemž výskyt nových ternárních fází v takto složitých systémech není výjimkou. Rovněž v tomto případě se ve struktuře při teplotách 500 i 900 °C objevuje fáze, která svým složením neodpovídá žádné dosud známé fázi uvažované v rovnovážných fázových diagramech soustav Pd-Sn či Pd-Zn. Mohlo by se tedy jednat o fázi ternární („T“), nicméně současné výsledky její existenci spolehlivě neprokazují.

Na **obr. 7** jsou shrnuty veškeré výsledky dosažené v rámci experimentálního studia (REM/TEM + EDS). Tyto výsledky posloužily k vytvoření první verze provizorních experimentálních fázových diagramů v podobě dvou izotermických řezů při teplotách 500 a 900 °C (**obr. 7**).



Obr. 7 Návrh provizorních experimentálních fázových diagramů při teplotách (a) 500 °C a (b) 900 °C zkonstruovaných na základě vyznačených experimentálních výsledků REM/TEM + EDS

V obou izotermických řezech je vyznačena hypotetická ternární fáze „T“, jejíž existence by byla v souladu s interpretací současných výsledků REM + EDS. Kromě toho je zde mnoho fázových hranic vyznačeno čárkovaně, poněvadž dosud získané experimentální výsledky nelze prohlásit za definitivní. Tento program bude pokračovat i v budoucnu a bude zaměřen na hlubší experimentální studium (zejm. pomocí TEM + EDS) vybraných partií fázového diagramu Pd-Sn-Zn. Získané výsledky budou dále využity pro modelování této soustavy.

4.3 DATABÁZE „*COST531*“

Jak již bylo zmíněno v **kap. 2** a **3.3**, jedním z klíčových výsledků celoevropského projektu COST 531 má být termodynamická databáze („*COST531*“), umožňující výpočty termodynamických vlastností a fázových diagramů takových soustav. Autor disertační práce je aktivně zapojen do práce na vývoji této databáze, která probíhá v úzké spolupráci mezi National Physical Laboratory v Teddingtonu (Velká Británie), Univerzitou v Leedsu (Velká Británie), IMIM PAN (Polsko), ÚFM AV ČR a Masarykovou univerzitou v Brně.

V prvním kroku vývoje databáze „*COST531*“ bylo nezbytné sjednotit a vybrat správná a spolehlivá unární data. Dále bylo přikročeno k vytvoření podrobné

literární rešerše, obsahující informace o experimentálně naměřených termodynamických a fázových datech pro relevantní binární soustavy a rovněž i o již provedených teoretických modelováních příslušných fázových diagramů. Na základě nové unární databáze „SGTE4.4.“ [20] a dostupných dat pak došlo k výběru optimálních teoretických popisů. V případě nesouladu teoretického popisu s experimentálními měřeními bylo nezbytné přikročit k vytvoření nového popisu takové soustavy [18]. Jelikož pro některé systémy dosud neexistoval správný a experimentálně podložený teoretický popis, pak bylo nutno takový systém popsat a vytvořit potřebnou sadu termodynamických parametrů [16], přičemž je třeba mít na paměti, že pro predikci chování vyšších systémů je nezbytný co nejkvalitnější popis systémů nižších.

Výše uvedenými kroky byly položeny základní stavební kameny databáze „COST531“ [6], jejíž vývoj dále pokračuje směrem k systémům vyššího řádu. Princip zkoumání těchto soustav zůstává stejný jako tomu bylo u systémů binárních, přičemž jejich výběr musí probíhat v souladu s požadavky průmyslu a zvýšená pozornost je věnována souladu mezi predikcí a experimentálními výsledky.

5 ZÁVĚRY PRÁCE

Disertační práce si kladla dva zásadní cíle:

- přispět studiem a modelováním fázových rovnovah k vývoji nových materiálů pro bezolovnaté pájení založených na studovaném kvaternárním systému Bi-Sn-Zn-Pd a jeho podsoustavách;
- podílet se na rozvoji termodynamické databáze „*COST531*“.

V rámci této práce byly experimentálně a teoreticky studovány zejména soustavy Bi-Sn, Bi-Zn, Pd-Zn, Bi-Sn-Zn a Pd-Sn-Zn. Pro systémy na bázi Bi byly získány následující poznatky:

- Experimentálně určená hodnota maximální rozpustnosti Bi v (Sn) při eutektické teplotě činí asi 10 hm. % oproti dosud udávaným cca 25 hm. %. Tohoto poznatku bylo využito při tvorbě nového teoretického popisu uvedeného systému, přičemž byla vzata v úvahu i další nová termodynamická data z literatury.
- V rámci studia soustavy Bi-Zn byly pomocí REM + WDS získány hodnoty rozpustnosti Bi v (Zn) a Zn v (Bi) při teplotě 200 °C. Rozpustnost Bi v (Zn) /0,3 ±0,2 hm. %/ byla uvažována při korekci dosavadního teoretického popisu této soustavy úpravou hodnoty interakčního parametru ${}^0L_{\text{Bi,Zn:Va}}^{(\text{Zn})}$.
- Při studiu soustavy Bi-Sn-Zn bylo připraveno 8 experimentálních slitin, které byly analyzovány pomocí REM + EDS (ev. WDS) a některé i pomocí DTA. Těchto výsledků bylo společně s dalšími výsledky z literatury využito při tvorbě zcela nového teoretického popisu tohoto systému zavedením interakčních parametrů pro taveninu a (Bi). Při modelování byly využity nové popisy binárních soustav Bi-Sn a Bi-Zn vytvořené v této práci.

Zcela nové výsledky zejména teoretického charakteru přináší kapitola věnující se systému Pd-Zn, která v experimentální části upřesňuje poznatky o fázových rovnováhách v oblasti vysokých koncentrací Zn.

- Experimentálním studiem 2 slitin v oblasti vysokých koncentrací Zn byla ověřena existence fáze η při teplotě 400 °C, zatímco při teplotě 300 °C detekována nebyla.
- Ve stejné oblasti byl stanoven eutektický typ reakce $T_{av.} \rightarrow \eta + (\text{Zn})$, přičemž dosud byla tato reakce považována za peritektickou.
- Byl vytvořen první teoretický popis soustavy Pd-Zn, který uvažuje výše zmíněné experimentální informace.
- V návaznosti na studium soustavy Pd-Zn byly vypočteny první predikce v ternární soustavě Pd-Sn-Zn a na tomto základě navrženo složení materiálů pro experimentální studium. Výsledky byly využity k vytvoření provizorních verzí experimentálních fázových diagramů při teplotách 500 a 900 °C.

Nové experimentální výsledky budou v budoucnu využity k vytvoření prvního teoretického popisu tohoto systému a to společně s dalšími výsledky plánovaného systematického experimentálního studia převážně v oblasti nižších koncentrací Pd.

Nově vytvořené (či upravené) teoretické popisy soustav Bi-Sn, Bi-Zn, Pd-Zn a Bi-Sn-Zn jsou ve velmi dobrém souladu s dostupnými experimentálními termodynamickými i fázovými daty. Sady termodynamických parametrů, uvedené v této práci, byly úspěšně zahrnuty do termodynamické databáze „*COST531*“. Tato databáze je v současné době plně použitelná pro kvalifikované fázové a termodynamické výpočty a rovněž i predikce vyšších systémů. Termodynamické parametry byly v průběhu práce otestovány v rámci krátkodobých vědeckých pobytů (STSM) kromě zde uváděného programu Thermo-Calc rovněž i programy MTDATA a Pandat, které potvrdily rovnovážné výpočty Thermo-Calca.

Další pokračování tohoto projektu bude spočívat nejen v navazujícím experimentálním studiu soustavy Pd-Sn-Zn, nýbrž se nabízejí další zajímavé možnosti v souvislosti s rozvojem metod *ab initio*. Tyto byly stručně zmíněny v kapitole věnované teoretické metodice a jsou již využívány při tvorbě teoretických popisů některých systémů (např. Bi-Pd). V případě, že se dále potvrdí dostatečná přesnost prvoprincipiálních výpočtů, mohly by pak být propojeny s metodou CALPHAD a podstatně tak zvýšit účinnost současných metod. Velmi zajímavou vývojovou větví je dále studium fázových diagramů v nanometrické škále (např. systém Au-Sb [21]), čímž se podstatně rozšiřuje aplikovatelnost různých materiálů. Takové kombinované studium materiálů v sobě odráží poslání projektu *Víceúrovňového designu pokrokových materiálů* (GAČR č. 106/05/H008), který rovněž významně přispěl k realizaci této práce.

6 VÝBĚR LITERATURY POUŽITÉ V TEZÍCH

- [1] Post, S. *IEEE-CPMT, Phoenix Chapter* [online]. 2002, last revision 1. 11. 2004 [cit. 2006-01-10]. Dostupné z: <http://www.ewh.ieee.org/r6/phoenix/phoenixcpmt/meetings/meetind.html>.
- [2] Hwang, J. S.: *Environment-Friendly Electronics: Lead-Free Technology*. Electrochemical Publications Ltd., England, 2001. 879 p. ISBN 0 901 150 40 1.
- [3] Szendiuch, I. *Bezolovnaté pájení* [online]. 2004, [cit. 2006-01-10]. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/novinky.html>.
- [4] Sopoušek, J.: *Fázové rovnováhy a difúzí řízené procesy ve vybraných soustavách kovů a slitin*. Habilitační práce, Brno: Přírodovědecká fakulta MU. 2002.
- [5] Sundman, B., Ågren, J.: *J. Phys. Chem. Solids*, 1981, vol. 42, p. 297.
- [6] Dinsdale, A. T., Watson, A., Kroupa, A., Zemanová, A., Vřešťál, J., Vízdal, J.: Verze 2.0 databáze „*COST53I*“ pro bezolovnaté pájky.
- [7] Ohtani, H., Ishida, K.: *J. Electron. Mater.*, 1994, vol. 23, p. 747.
- [8] Lee, B.-J., Oh, C.-S., Shim, J.-H.: *J. Electron. Mater.*, 1996, vol. 25, p. 983.
- [9] Malakhov, D. V.: *CALPHAD*, 2000, vol. 24, p. 1.
- [10] Moser, Z., Dutkiewicz, J., Gasior, W., Salawa, J.: *Bull. of Alloy Phase Diagram*, 1985, vol. 6, p. 330.
- [11] Fries, S. G., Lukas, H. L.: System Sn-Zn, in: Ansara, I., Dinsdale A. T., Rand, M. H. (Eds.), *COST 507, Thermochemical Database for Light Metal Alloys*, 1998, vol. 2, p. 288.
- [12] Massalski, T. B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1 Ohio, ASM International, 1986. ISBN 0-87170-261-4.
- [13] Hansen, M., Anderko, K.: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958, p. 1130.
- [14] Malakhov, V. D., Liu, X. J., Ohnuma, I., Ishida, K.: *J. of Ph. Equil.*, 2000, vol. 21, p. 514.
- [15] Moelans, N., Kumar, K. C. H., Wollants, P.: *J. All. and Comp.*, 2003, vol. 360, p. 98.
- [16] Vízdal, J., Kroupa, A., Popovič, J., Zemanová, A.: The Experimental and Theoretical Study of Phase Equilibria in the Pd-Zn(-Sn) System. *Adv. Eng. Mat.*, 2006, vol. 8, p. 164. ISSN 1438-1656.
- [17] Braga, M. H., Vízdal, J., Kroupa, A., Ferreira, J., Soares, D., Malheiros, L. F.: *The Experimental study of the Bi-Sn, Bi-Zn and Bi-Sn-Zn Systems*, CALPHAD – zasláno k publikaci, 2006.
- [18] Vízdal, J., Braga, M. H., Kroupa, A., Richter, K. W., Soares, D., Malheiros, L. F., Ferreira, J.: *The Thermodynamic Assessment of the Bi-Sn-Zn System*. CALPHAD – zasláno k publikaci, 2006.
- [19] Chiang, T., Ipser, H., Chang, Y. A.: *Z. Metallkd.*, 1977, vol. 68, p. 141.
- [20] Dinsdale, A. T.: *Version 4.4 of the SGTE Unary Database*, 2004.
- [21] Yasuda, H., Mori, H.: *J. Cryst. Growth*, 2002, vol. 237-239, p. 234.

7 VÝBĚR PRACÍ DISERTANTA

- [1] Vízdal, J., Kroupa, A., Foret, R.: *Fázové rovnováhy v soustavách Bi-Sn-Zn, aplikovatelných pro bezolovnaté pájky*. In *Struktura a vlastnosti materiálů a výrobků*, sborník konference Zeszyty Naukowe, Mechanika, Nr 290/2003, Z. 76, Politechnika Opolska, Svratka, Česká republika, 25. – 27. 11. 2003, s. 235. ISSN 1429-6055.
- [2] Vízdal, J., Kroupa, A., Popovič, J., Zemanová, A.: *The Experimental and Theoretical Study of Phase Equilibria in Sn-Zn-X (X = Bi, In, Pd) Systems*. In *CALPHAD XXXIII*, Krakov, Polsko, 30. 5. – 4. 6. 2004, p. 82.
- [3] Popovič, J., Kroupa, A., Vízdal J.: *The Experimental and Theoretical Study of the Pd-Zn System*. In *TOFA 2004*, Vídeň, Rakousko, 12. – 17. 9. 2004, p. P04.
- [4] Kroupa, A., Vízdal, J.: *The Experimental and Theoretical Study of the Bi-Sn-Zn System*. In *COST 531 meeting*, CD, Lausanne, Švýcarsko, 24. – 25. 2. 2005, p. 16.
- [5] Vízdal, J., Kroupa, A.: *The Experimental and Theoretical Study of the Bi-Sn-Zn System*. In *CALPHAD XXXIV*, Maastricht, Nizozemsko, 22. – 27. 5. 2005, p. 37.
- [6] Vízdal, J., Kroupa, A.: *The Experimental and Theoretical Study of the Pd-Sn-Zn System*. In *E-MRS 2005*, Varšava, Polsko, 5. – 9. 9. 2005, p. 177. ISBN 83-89585-07-3.
- [7] Vízdal, J., Kroupa, A., Popovič, J.: *Experimentální a teoretické studium fázových rovnovah v soustavách Pd-Zn(-Sn)*. In *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2005*, CD, Brno, Česká republika, 1. 12. 2005, s. 49. ISBN 80-239-6145-4.
- [8] Vízdal, J., Kroupa, A., Popovič, J., Zemanová, A.: *The Experimental and Theoretical Study of Phase Equilibria in the Pd-Zn(-Sn) System*. *Adv. Eng. Mat.*, 2006, vol. 8, p. 164. ISSN 1438-1656.
- [9] Luef, Ch., Paul, A., Vízdal, J., Kroupa, A., Kodentsov, A., Ipsier, H.: *Thermodynamic Properties and Melting Behavior of Bi-Sn-Zn Alloys*. *Monatsh. Chem.*, 2006, vol. 137, p. 381. ISSN 0026-9247.
- [10] Vízdal, J., Braga, M. H., Kroupa, A., Malheiros, L. F., Soares, D.: *The Experimental and Theoretical Study of the Bi-Sn(-Zn) System*. In *COST 531 meeting*, Janov, Itálie, 23. – 25. 2. 2006, p. 33.
- [11] Vízdal, J., Kroupa, A.: *The Theoretical and Experimental Study of the Pd-Sn-Zn System*. In *TOFA 2006*, Peking, Čína, 18. – 23. 6. 2006, p. O65.
- [12] Braga, M. H., Vízdal, J., Kroupa, A., Ferreira, J., Soares, D., Malheiros, L. F.: *The Experimental Study of the Bi-Sn, Bi-Zn and Bi-Sn-Zn Systems*. *CALPHAD* – zasláno k publikaci, 2006.
- [13] Vízdal, J., Braga, M. H., Kroupa, A., Richter, K. W., Soares, D., Malheiros, L. F., Ferreira, J.: *The Thermodynamic Assessment of the Bi-Sn-Zn System*. *CALPHAD* – zasláno k publikaci, 2006.
- [14] Kroupa, A., Vízdal, J.: *The Thermodynamic Database for the Development of Modern Lead-free Solders*. Předneseno na konferenci *Diffusion and Thermodynamics of Materials 2006*, Brno, Česká republika, 13. – 15. 9. 2006, p. 29. ISBN 80-239-7467-X. Zasláno k publikaci v časopise *Defect and Diffusion Forum*.

ŽIVOTOPIS DISERTANTA

Osobní údaje

Příjmení, jméno, titul: Vízdal Jiří, Ing.

Datum a místo narození: 25. 5. 1980 v Brně

Internetové stránky (web): <http://vizdal.wz.cz/>



Vzdělání

2003 – 2006: student doktorského studijního programu na Ústavu materiálových věd a inženýrství (ÚMVI), Fakulta strojního inženýrství (FSI), VUT Brno ve spolupráci s Ústavem fyziky materiálů (ÚFM) AV ČR v Brně.

1998 – 2003: titul „Ing.“ udělen v r. 2003 na ÚMVI, FSI, VUT Brno; téma diplomové práce: Vývoj a doplňování databáze termodynamických vlastností soustav kovů vhodných pro pájky bez olova.

1994 – 1998: maturitní zkouška složena v r. 1998 na Obchodní akademii ELDO, o.p.s. v Brně.

Pracovní zkušenosti - praxe

2003 – 2006: specializuje se v oblasti termodynamiky materiálů, dále experimentálního a teoretického studia fázových diagramů; doktorand ve Skupině struktury fází na ÚFM AV ČR v Brně.

2003 – 2005: pedagogická praxe v rámci cvičení na ÚMVI, FSI, VUT Brno.

Další relevantní znalosti a zkušenosti

- Ocenění prezentací výsledků (**2003** – 2. cena na mezinár. konferenci Struktura a vlastnosti konstrukčních materiálů a výrobků ve Svatce; **2005** – 1. cena na mezinár. konferenci Víceúrovňový design pokrokových materiálů v Brně).
- Zahraniční stáže (týdny): Rakousko (2), Polsko (2), Portugalsko (2).
- Spolupráce na 3 mezinár. projektech (*COST 531*, *ELFNET*, *VDPM*).
- Jazykové znalosti: angličtina (slovem a písmem); němčina (základní).
- Certifikát o základech vědecké práce v AV ČR (2005).
- Osvědčení dle vyhl. č. 50/1978 Sb. o odbor. způsob. v elektrotech. § 7 (2006).
- Dvouletá praxe v HTML a CSS + techniky a koncepce prezentace.

ABSTRACT

The Ph.D. thesis deals with the study of selected multicomponent metallic systems, suitable for the application of lead-free soldering in the electronic industry. It is oriented towards the experimental study and theoretical modelling of phase diagrams, which allows basic investigation and design of new lead-free solders. The key system for this work is the Bi-Sn-Zn-Pd system, where Bi, Sn and Zn are elements for prospective solders and Pd is used as a part of Ni/Pd substrate coatings.

The first chapters are devoted to various aspects of the new development from the point of view of the legislation, history, soldering parameters, materials requirements or toxicology. The next part deals with methods used for the study and development of new materials. This is followed by the literature search of all the relevant systems. Here, the main attention is given to the most important systems – Bi-Sn, Bi-Zn, Pd-Zn, Bi-Sn-Zn and Pd-Sn-Zn, which have been studied theoretically and experimentally in the scope of this work. The “CALPHAD” approach, using the Thermo-Calc program, was used for the theoretical study and SEM (+ EDS, WDS), DTA and DSC were used for experimental investigations.

The work is carried out within the scope of the COST 531 action and contributes significantly to the completion and consistency of the “*COST531*” thermodynamic database, which currently contains binary data and also data for some ternary systems for 11 elements. At the present time, the database is fully available for phase and thermodynamic calculations and for predictions in higher order systems.