

**SLOVENSKA TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
MATERIÁLOVOTECHNOLOGICKÁ FAKULTA V TRNAVE**

Ing. Alexej Pluhár

Autoreferát dizertačnej práce

**Zmäčavosť a interakcia špeciálnych zliatin s využitím
ohrevu elektrónového lúča**

Na získanie akademického titulu: doktor (philosophiae doctor, v skratke PhD.)

V doktorandskom študijnom programe: strojárské technológie a materiály

V študijnom odbore: strojárstvo

Forma štúdia: denná forma

Miesto a dátum: v Trnave, dňa 31.5. 2024

Dizertačná práca bola vypracovaná na:

Ústav výrobných technológií Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave
Slovenská technická univerzita v Bratislave

Predkladateľ:

Ing. Alexej Pluhár

Ústav výrobných technológií
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Jána Bottu 2781/25
917 24 Trnava

Školiteľ:

prof. Ing. Roman Kolečák, PhD.

Ústav výrobných technológií
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Jána Bottu 2781/25
917 24 Trnava

Konzultant:

.....
.....
.....

Autoreferát bol rozoslaný

Obhajoba dizertačnej práce sa bude konať dňa 27.8.2024 o 8⁰⁰ h na Materiálovotechnologickej fakulte so sídlom v Trnave, Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Jána Bottu 2781/25, 917 24 Trnava.

.....
prof. Ing. Miloš Čambál, CSc.
Dekan MTF STU

SÚHRN

PLUHÁR, Alexej: *Zmäčavosť a interakcia špeciálnych zliatin s využitím ohrevu elektrónového lúča*. [Dizertačná práca] – Slovenská Technická Univerzita v Bratislave. Materiálovotechnologická Fakulta so sídlom v Trnave; ústav výrobných technológií- Vedúci záverečnej práce: prof. Ing. Roman Kolečák, PhD.- Trnava: MTF STU, 2024. 147 s.

Kľúčové slová: elektrónový lúč, SnSb5Ti3, InAg10Ti4, keramika SiC, kompozit Ni-SiC, zmáčavosť, pevnosť v šmyku

Dizertačná práca sa zaoberá problematikou bezolovnatých spájkovacích zliatin. Cieľom dizertačnej práce bol výskum zmáčavosti a skúmanie interakcií špeciálnych zliatin s využitím ohrevu elektrónového lúča ako aj skúmanie samotných spájkovacích zliatin z hľadiska mikroštruktúrnych a pevnostných analýz.

Výroba vzoriek prebiehala v spolupráci so spoločnosťou Prvá Zváračská, a.s. Teploty tavenia spájok boli určené prostredníctvom DSC analýzy. SEM/EDX a XRD analýzami boli analyzované štruktúrne vlastnosti spájok aj spájkovaných spojov a vzoriek zmáčavosti. Mikroštruktúra spájky SnSb5Ti3 je tvorená Sn matricou s fázami $Ti_6(Sb,Sn)_5$ v podobe ihlicovitých útvarov a fázami TiSbSn a Sn + Sb₃Sn₂. Spájka dosahuje pevnosť v ťahu 40 MPa. Matricu spájky InAg10Ti4 tvorí In, ktoré obsahuje rovnomerne obsiahnuté fázy striebra AgIn₂ a nerovnomerne rozložené fázy tuhého roztoku αTi a fáz Ti₁₈In₇ a (In) + Ti₃In₄. Spájka dosahuje pevnosť v ťahu 13 MPa.

Z výsledkov experimentov zmáčavosti vyplýva, že spájka SnSb5Ti3 dosiahla najmenší uhol zmáčania pri teplote 950 °C, 33° na keramike SiC a 24° na Ni-SiC. Spájka InAg10Ti4 dosiahla najmenší uhol zmáčania pri teplote 950 °C a to 34° na keramike SiC a 18° na kompozite Ni-SiC. Ako vhodnou sa ukázala teplota 850 °C pre tvorbu spájkovaných spojov. Zo SEM/EDX analýz bolo možné pozorovať reakčné vrstvy tvorené aktívnou Ti zložkou na strane keramiky SiC pri oboch spájkovacích zliatinách. Reakčné vrstvy zo strany Ni a Ni-SiC boli do veľkej miery tvorené niklom, ktorý napomohol k tvorbe spoja. Najvyššia šmyková pevnosť spoja SiC/SnSb5Ti3/Ni 39 MPa bola dosiahnutá pri teplote 850 °C a rovnakú hodnotu dosiahol aj spoj s kompozitom Ni-SiC pri teplote 750 °C. Spoje s In spájkou SiC/InAg10Ti4/Ni dosiahli najvyššiu šmykovú pevnosť pri teplote 950 °C 12 MPa a spoje SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC dosiahli hodnotu 15 MPa pri teplote 850 °C.

ABSTRACT

PLUHÁR, Alexej: *Wettability and interaction of special alloys using electron beam heating*. [Dissertation thesis] – Slovak University of Technology in Bratislava. Faculty of Materials Science and Technology in Trnava; Institute of Production Technologies.- Thesis supervisor: prof. Ing. Roman Koleňák, PhD.- Trnava: MTF STU, 2024. 147 p.

Key words: electron beam, SnSb5Ti3, InAg10Ti4, ceramics SiC, composite Ni-SiC, wettability, shear strength

The thesis deals with the issue of lead-free solder alloys. The aim of the dissertation thesis was to investigate the wettability and interactions of special alloys using electron beam heating as well as to investigate the solder alloys themselves in terms of microstructural and strength analyses.

The production of samples was carried out in cooperation with the company Prvá Zváračská, a.s. The melting temperatures of the solder alloys were determined by DSC analysis. The structural properties of both solder and solder joints and the wettability of the samples were analysed by SEM/EDX and XRD analyses. The microstructure of SnSb5Ti3 solder is formed by Sn matrix with $Ti_6(Sb,Sn)_5$ phases in the form of needle-like formations and TiSbSn and Sn + Sb_3Sn_2 phases. The solder reaches a tensile strength of 40 MPa. The InAg10Ti4 solder matrix consists of In, which contains uniformly contained $AgIn_2$ silver phases and non-uniformly distributed αTi solid solution phases and $Ti_{18}In_7$ and $(In)+Ti_3In_4$ phases. The solder achieves a tensile strength of 13 MPa.

The results of the wetting experiments show that the SnSb5Ti3 solder achieved the smallest wetting angle at 950 °C of 33° on SiC and 24° on Ni-SiC material. InAg10Ti4 solder achieved the smallest wetting angle at 950 °C of 34° on SiC ceramic and 18° on Ni-SiC composite. A temperature of 850 °C was found to be suitable for the formation of solder joints. From the SEM/EDX analyses, it was possible to observe reaction layers formed by the active Ti component on the SiC ceramic side for both solder alloys. The reaction layers on the Ni and Ni-SiC side were largely formed by nickel, which aided the joint formation. The highest shear strength of the SiC/SnSb5Ti3/Ni joint of 39 MPa was achieved at 850 °C and the same value was also achieved by the joint with the Ni-SiC composite at 750 °C. The SiC/InAg10Ti4/Ni In-solder joints achieved the highest shear strength of 12 MPa at 950 °C and the SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC joints achieved 15 MPa at 850 °C.

OBSAH

1 LITERÁRNY PREHĽAD RIEŠENEJ PROBLEMATIKY	8
1.1 Špeciálne procesy spájania kombinovaných materiálov v súčasnosti	8
1.1.2 Ultrazvukové spájkovanie	8
1.1.3 Spájkovanie s využitím ohrevu elektrónovým lúčom	10
1.2 Nároky kladené na spájky pre vyššie aplikačné teploty	12
1.3 Spájkovanie keramických materiálov	13
1.3.1 Spájkovanie aktívnou spájkou	14
2 OPIS PROBLÉMU, CIELE PRÁCE.....	14
2.1 Ciele dizertačnej práce	15
2.2 Návrh postupu vlastného riešenia	15
3 EXPERIMENTÁLNE METÓDY VÝSKUMU	16
3.1 Predpríprava spájkovaných spojov ultrazvukom.....	16
3.2 Vyhodenie vzoriek zmačavosti a spájkovaných spojov.....	18
4 VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A DISKUSIA.....	20
4.1 SEM/EDX analýza spájky SnSb5Ti3	20
4.2 Zmačavosť spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3	22
4.3 SEM/EDX analýza spájky InAg10Ti4.....	26
4.4 Zmačavosť spájkovacej zliatiny InAg10Ti4	27
4.5 Pevnosť v ťahu	30
4.6 Analýza spájkovaného spoja SiC/SnSb5Ti3/Ni	31
4.6.1 Pevnosť v šmyku spájkovaných spojov SiC/SnSb5Ti3/Ni	34
4.7 Analýza spájkovaného spoja SiC/SnSb5Ti3/Ni-SiC	34
4.7.1 Pevnosť v šmyku spájkovaných spojov Ni-SiC/SnSb5Ti3/SiC	37
4.8 Analýza spájkovaných spojov SiC/InAg10Ti4/Ni	37
4.8.1 Pevnosť v šmyku spájkovaných spojov SiC/InAg10Ti4/Ni.....	40
4.9 Analýza spájkovaných spojov SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC	40
4.9.1 Pevnosť v šmyku spájkovaných spojov SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC	43
PRÍNOSY DIZERTAČNEJ PRÁCE.....	Chyba! Záložka nie je definovaná.
ZHODNOTENIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV	45
ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV	47
ZOZNAM PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI	49

ÚVOD

Spájkovanie nachádza svoje každodenné uplatnenie v spájaní materiálov už od čias jeho objavenia a v súčasnosti je nenahraditeľnou a stále sa rozvíjajúcou technológiou spájania rôznych komponentov v oblasti elektrotechnického priemyslu. Práve elektrotechnický priemysel je v posledných desaťročiach jedným z najviac sa rozvíjajúcim priemyslom a je predpoklad, že tento trend bude pokračovať aj v budúcnosti.

S týmto progresom ide ruka v ruke miniaturizácia komponentov a zvyšovanie výkonu elektronických zariadení, na ktoré sú často kladené nároky, aby boli odolné a dokázali pracovať aj pri oveľa vyšších prevádzkových teplotách. Na splnenie týchto požiadaviek sú potrebné spájkovacie zliatiny, ktoré sú schopné odolať a plniť túto funkciu. Nakoľko v roku 2006 vstúpila do platnosti smernica RoHS, ktorá zakazuje používanie olova v spájkovacích zliatinách z dôvodu ochrany života a zdravia človeka a rovnako tak životného prostredia, je predmetom výskumu vedcov a výskumných pracovníkov po celom svete hľadanie náhrady za spájkovacie zliatiny s vysokým obsahom olova. Keďže spájka na báze Pb-Sn, ktorá je určená práve na použitie pre vyššie aplikačné teploty nebola doteraz nahradená adekvátnou bezolovnatou spájkou, je zameranie časti dizertačnej práce venované práve problematike výskumu zmáčavosti a interakcií aktívnych bezolovnatých spájk určených pre vyššie aplikačné teploty.

Vyššie požiadavky sú kladené aj na základné materiály, nachádzajúce svoje uplatnenie vo vysokovýkonových polovodičových súčiastkach. Požiadavky ako nízka hmotnosť, vysoká tepelná vodivosť, korózna odolnosť či pevnosť splňuje keramika SiC. Pri týchto aplikáciách je však nutnosť jej spojenia s iným kovovým prípadne kompozitným materiálom. Pri spájaní heterogénnych materiálov dochádza ku komplikáciám najmä v dôsledku rozdielnej veľkosti koeficientov teplotnej rozťažnosti, čo môže viesť k zlyhaniu týchto spojov. Kompozitné materiály s niklovou matricou môžu tieto rozdiely znižovať a viesť tak k vzniku vyhovujúcich spojov. Kompozitný materiál Ni-SiC disponuje podobnými vlastnosťami ako keramika SiC, ako sú dobrá tepelná vodivosť, korózna odolnosť či nízka hmotnosť. Častice SiC sa často používajú ako výstužná fáza v kompozitoch na báze niklu s cieľom zvýšiť ich mikrotvrdosť a odolnosť voči oderu, korózii a oxidácii. Vo všeobecnosti sa kompozity na báze Ni zvyčajne pripravujú pomocou procesov elektrodepozície, ktoré sú v porovnaní s inými metódami jednoduché a lacné.

Na spájanie takýchto kombinácií materiálov nepostačujú bežné spájkovacie zliatiny, nakoľko nedokážu účinne reagovať s keramickými či kompozitnými substrátmi. Na riešenie

tohto problému sú vhodné spájkovacie zliatiny obsahujúce aktívne prvky akými sú napríklad Ti, Zr či V, ktoré majú vynikajúcu chemickú reakciu s týmito substrátmi. Aktívne spájkovacie zliatiny sa dokážu efektívne spojiť s keramickým povrchom prostredníctvom vzniknutých reakčných produktov medzi aktívnym prvkom a keramickým či kompozitným substrátom. Obsah aktívnych prvkov je zvyčajne 2 – 4 hm. %, čo môže výrazne zvýšiť teplotu tavenia spájkovacej zliatiny.

Cieľom dizertačnej práce je ucelený pohľad na problematiku aktívnych spájkovacích zliatin s využitím ohrevu elektrónového lúča. Výskum ich zmáčavosti a interakcií s keramickým, kovovým a kompozitným substrátom a skúmanie mechanických vlastností spájkovaných spojov ako aj samotných spájok.

1 LITERÁRNY PREHĽAD RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Elektrotechnický priemysel a najmä inteligentné zariadenia, riadia hlavné aspekty modernej spoločnosti. Tieto zariadenia obsahujú najmodernejšie spájkovacie materiály, ktoré nielen zvyšujú účinnosť a spoľahlivosť týchto zariadení, ale sú aj bezpečné na likvidáciu. V súčasnosti je svetové hospodárstvo závislé od výroby a návrhov inteligentných elektronických zariadení. (Mazullah a kol. 2021)

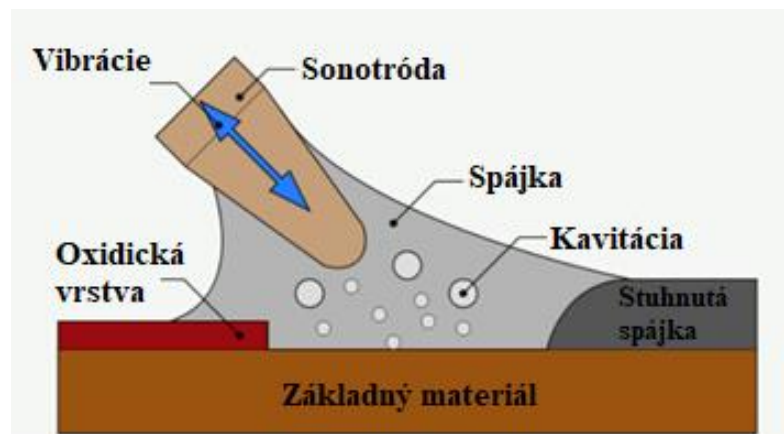
1.1 Špeciálne procesy spájania kombinovaných materiálov v súčasnosti

Spájanie rozdielnych materiálov znamená, že dva rôzne materiály sú spojené určitými procesmi, aby medzi nimi došlo k vytvoreniu ucelenej štruktúry s určitými vlastnosťami. Štruktúra spoja dvoch rozdielnych materiálov musí mať vyhovujúce vlastnosti. Keďže fyzikálne aj chemické vlastnosti rozdielnych materiálov sú veľmi odlišné, požiadavky na ich spájanie sú veľmi prísne. V súčasnosti medzi hlavné metódy spájania kombinovaných materiálov patria najmä špeciálne procesy spájkovania. (Li a kol. 2020)

1.1.2 Ultrazvukové spájkovanie

Pomocou technológie ultrazvukového spájkovania je možné realizovať beztavivové spájkovanie rôznych materiálov na vzduchu. Nelineárnymi účinkami výkonového ultrazvuku vrátane kavitácie a akustického prúdenia možno odstrániť vrstvy oxidov na povrchu substrátov a zlepšiť zmáčavosť spájkovaných materiálov a mechanické vlastnosti spoja. V dôsledku toho sa ultrazvukové spájkovanie vo veľkej miere používa pri spájaní kovov, keramiky ale aj kompozitných materiálov. (Vianco a kol. 1996)

Pri technológií spájkovania ultrazvukom zobrazeného na obr. 1, hovoríme o type nánosového spájkovania bez použitia taviva. Pri iných technológiách spájkovania je úlohou taviva čistenie spájkovaného materiálu od povrchových nečistôt, hlavne od oxidov, ale rovnako slúži aj na udržiavanie požadovanej čistoty spoja počas procesu spájkovania. Pri ultrazvukovom spájkovaní je tavivo nahradené eróziou ultrazvukovej kavitácie vznikajúcej v spájke. (Koleňák a Prach 2011)



Obr. 1 Schéma spájkovania ultrazvukom (U-Bonder, 2021)

K rozrušeniu oxidickej vrstvy dochádza ihneď a oxid vypláva na povrch spájky. K spojeniu spájky a základného materiálu dochádza okamžite po odstránení oxidu. Ultrazvukové kmity pri spájkovaní umožňujú tvorbu dokonalého kovového spoja v dôsledku intenzívnej kavitácie. Kavitačná erózia spôsobuje na povrchu spájaného materiálu drobné priehlbiny, vďaka ktorým sa zabezpečuje kovové spojenie. (Koleňák a Prach 2011)

Pri spájkovaní ultrazvukom je potrebné dodržanie dvoch faktorov:

- zabezpečenie ultrazvukového kmitania v mieste vzniku spoja,
- dotyk spájkovaných povrchov roztavenou spájkou.

Technológia ultrazvukového spájkovania bola úspešne využitá pri spájkovaní keramického substrátu SiC pomocou spájkovacej zliatiny AlSi12 pri teplote 620 °C na vzduchu. Pevnosť v šmyku spojov na ktoré pôsobil ultrazvuk po dobu 2 - 16 s bola v rozmedzí 84 – 94 MPa. (Chen a kol. 2017)

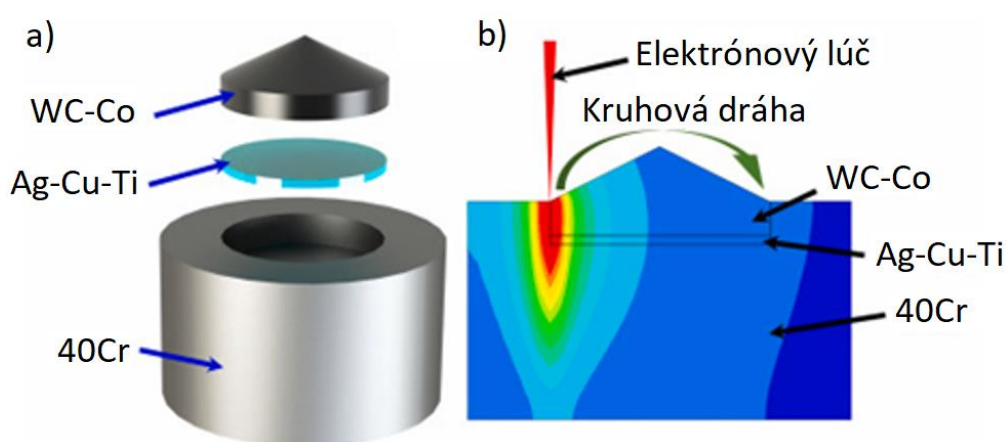
Priame spájkovanie keramiky SiC na vzduchu bolo predmetom štúdie autorov Wu a kol., kedy boli spoje vytvorené pomocou spájkovania ultrazvukom v priebehu niekoľkých sekúnd. Experimentálne výsledky ukázali, že medzi keramikou SiC a zliatinou SnZn9Al2 sa vytvoril pevný metalurgický spoj. Skúmala sa závislosť vývoja medzifázovej mikroštruktúry od času pôsobenia ultrazvuku. Bolo zistené, že s rastúcim časom pôsobenia ultrazvuku došlo k vytvoreniu dvoch medzifázových štruktúr na rozhraní. Pri čase pôsobenia ultrazvuku po dobu 1 s bola na rozhraní identifikovaná amorfná vrstva SiO₂, ktorá bola vytvorená na povrchu keramiky SiC počas ohrevu. Vrstva oxidu hlinitého s hrúbkou približne 6,8 nm sa vytvorila na rozhraní pri čase pôsobenia ultrazvuku viac ako 4 s. Pevnosť spojov v šmyku dosahovala 44 MPa. (Wu a kol. 2018)

1.1.3 Spájkovanie s využitím ohrevu elektrónovým lúčom

Počas procesu spájkovania, pri ktorom ohrev materiálov zabezpečuje elektrónový lúč sa využíva jeho vysoký energetický výkon, ktorý dodáva veľké množstvo energie do miesta vzniku spoja. Táto technológia je využívaná vo vákuu, keďže na vzduchu by dochádzalo k absorbovaniu a rozptylu emitovaných elektrónov. Táto skutočnosť však spôsobuje najmä časové komplikácie pri výmene vzoriek a opätovnom vákuovaní pracovnej komory. Na druhej strane je pracovný cyklus vo vákuu prospešný, nakoľko vákuum zabraňuje tvorbe reakcií medzi spájkou a ZM.

Elektrónový lúč nachádza najčastejšie uplatnenie pri spájaní progresívnych a komplexných materiálov, kritických výrobkoch akými sú napríklad lopatky turbín, letecký či vesmírny priemysel a z ekonomického hľadiska je vhodný pre veľkokapacitnú výrobu. (Węglowski a kol. 2016)

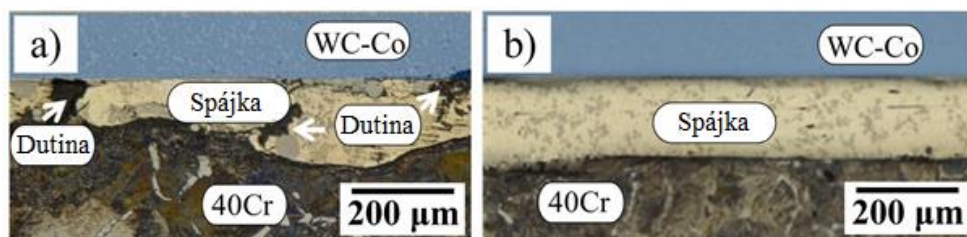
Chen a kol. sa zaoberali problematikou hybridného spájkovania elektrónovým lúčom rozdielnych materiálov. V štúdiu bol spájaný spekaný karbid WC-Co a oceľ 40Cr pomocou spájky AgCu21Ti4,5. Proces spájania materiálov je znázornený na obr. 2. (Chen et al. 2019)



Obr. 2 Spájanie WC-Co/AgCu21Ti4,5/40Cr. a) zostava spoja, b) proces spájkovania (Chen a kol. 2019)

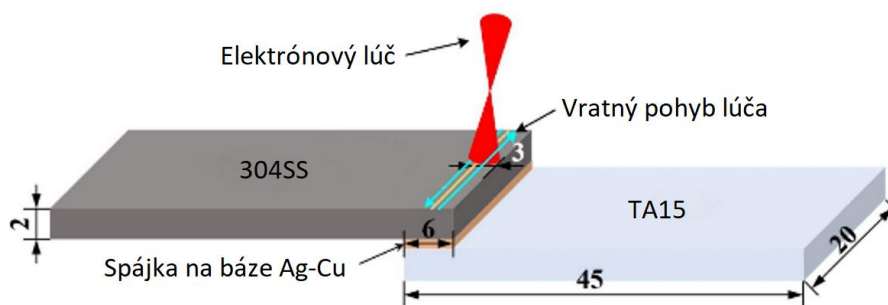
Experiment bol realizovaný na zariadení určenom na zváranie elektrónovým lúčom s hlavnými parametrami: maximálny výkon 5,5 kW, maximálne urýchľovacie napätie 55 kV, maximálny zvarací prúd 100 mA, výška vákuu $5E^{-4}$ Torr, veľkosť vákuovej komory 500 x 500 x 500 mm. Na obr. 3 a) a b) je znázornené porovnanie spájkovaných spojov pred a po defokusácií elektrónového lúča. Z obrázku 3 b) je zrejmé, že defokusovanie elektrónového lúča pozitívne vplyva na formovanie spoja. Spájka sa rovnomerne roztekla a dobre zmáčala

povrchy oboch spájaných substrátov. V spoji sa nevyskytovali žiadne trhliny či póry. (Chen a kol. 2019)



Obr. 3 Mikroštruktúra spájkovaného spoja WC-Co/AgCu21Ti4,5/40Cr; a) vzhľad mikroštruktúry bez defokusácie lúča, b) vzhľad mikroštruktúry s defokusáciou lúča (Chen a kol. 2019)

Spájkovaniu elektrónovým lúčom rozdielnych materiálov sa venovala aj štúdia kolektívu autorov Han a kol., v ktorej bola spájkovaná nehrdzavejúca oceľ 304SS s titánovou zliatinou TA15 pomocou spájkovacej zliatiny Ag72Cu28 vo forme tenkej fólie. Pomocou defokusovaného elektrónového lúča boli zhotovené preplátované spoje. V štúdiu sa skúmala mikroštruktúra spájkovaných spojov a spoje boli analyzované z pohľadu šmykovej pevnosti. Zvolené parametre spájkovania boli nasledovné: prúd lúča od 1,4 do 3,5 mA, rýchlosť spájkovania $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, urýchľovacie napätie 60 kV, fokusačný prúd 580 mA. Schéma procesu spájkovania je znázornená na obr. 4. Zvolená teplota spájkovania bola viac ako 780°C . (Han a kol. 2020)



Obr. 4 Schéma spájkovania elektrónovým lúčom 304SS a TA15 pomocou spájky na báze Ag-Cu (Han a kol., 2020)

Spoj 304SS/Ag72Cu28/TA15 vykazoval homogénnu mikroštruktúru, keď sa hodnota prúdu lúča pohybovala od 2 do 2,6 mA. So zvýšeným prúdom lúča sa však značne zvyšovala aj teplota spájkovania a čas výdrže na spájkovacej teplote. Reakčná vrstva bola tvorená väčším množstvom Cu, v dôsledku zrýchlenej difúzie atómov Cu do reakčnej vrstvy Ti-Cu. Vyššia hodnota prúdu lúča tiež uľahčila rozpúšťanie zliatiny TA15 a difúziu prvku Ti, čo spôsobilo rýchly rast vrstvy Ti-Cu. Prítomnosť hrubšej reakčnej vrstvy Ti-Cu mala nepriaznivý vplyv na

mechanické vlastnosti spoja. Spájkovaný spoj vykazoval klesajúcu tendenciu pevnosti v šmyku so zvyšujúcou sa hodnotou prúdu lúča. Pri prúde lúča 2 mA vykazoval maximálnu pevnosť v šmyku približne 188,6 MPa. (Han a kol. 2020)

1.2 Nároky kladené na spájky pre vyššie aplikačné teploty

Nahradenie olova v elektrotechnickom priemysle je jedným z kľúčových problémov v súčasnej snahe o ekologickú výrobu. Legislatíva už zakázala používanie olova v spájkach pre bežné aplikácie ($T_M \approx 220\text{ }^{\circ}\text{C}$), ale používanie olova v spájkach pre vysokoteplotné aplikácie ($> 85\text{ \% Pb}$, $T_M \approx 250 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) je v smernici RoHS2 stále vyňaté. (Kroupa a kol. 2012)

Hľadanie vhodných náhrad prebieha medzi výrobcami neustále, aby sa našla vhodná a lacná alternatíva, ktorá bude spĺňať nasledovné požiadavky:

- teplota tavenia v rozsahu $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- dobrá tepelná vodivosť,
- dobrá elektrická vodivosť,
- malá objemová rozťažnosť,
- vzduchotesnosť,
- nízka cena,
- dobré mechanické vlastnosti (najmä únavová odolnosť),
- dobrá zmáčavosť,
- vhodnosť použitia pri zvolení beztavivovej technológie,
- dostatočná plasticita na zachovanie štruktúry spoja po uvoľnení tepelného napätia. (Chen 2009)

Bezolovnaté spájky pre vyššie aplikačné teploty majú k dispozícii obmedzený počet legujúcich prvkov. Každý z nich má svoje vlastné vynikajúce vlastnosti a samozrejme aj niektoré nevýhody, avšak žiadny z nich nemôže splniť všetky požiadavky na nahradenie súčasných spájk s vysokým obsahom olova. Dokonca ani alternatívne technológie, ktoré sa v súčasnosti vyvíjajú nedokážu vyriešiť niekoľko kritických problémov, avšak s príchodom vysokoteplotných aplikácií v priemysle napreduje aj výskum a vývoj nových spájkovacích zliatin. (Chidambaram a kol. 2011)

Výber vhodnej spájkovacej zliatiny musí zaručiť, že jej teplota tavenia je výrazne vyššia ako prevádzková teplota. Zároveň by mala mať spájkovacia zliatina teplotu solidu vyššiu ako $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby zvládla vysoké teploty pri opätovnom pretavení a teplotu likvidu nižšiu ako $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

°C, aby sa zabránilo tepelnej degradácii polymérov, ktoré sú bežne používané v základných materiáloch. Tieto teplotné kritériá sú základnými požiadavkami pri výbere spájok určených pre vyššie aplikačné teploty. (Zeng a kol. 2012)

1.3 Spájkovanie keramických materiálov

Spájanie keramických materiálov s kovmi zaznamenáva v poslednej dobe zvyšujúcu sa tendenciu skrz aplikovanie tejto kombinácie materiálov najmä vo výkonnej elektronike, zdravotníctve, automobilovom, leteckom či energetickom priemysle. Nachádzajú svoje uplatnenie vo výrobkoch ako rôzne polovodičové súčiastky, senzori, fotovoltaičné zariadenia, rezné nástroje, dentálna keramika a podobne. (Kirkwood, 1994)

V tomto odvetví sa vo veľkej miere spájajú materiály, akými sú kremík, zafír, oxid hlinitý či nitrid hliníka. Tu nastávajú dva problémy pri spájaní týchto materiálov. Prvým je, že keramické materiály sú nezmáčavé a druhým sú značne odlišné koeficienty tepelnej rozťažnosti keramických a kovových materiálov. Tieto dva problémy obmedzovali využitie keramiky s kovmi dlhú dobu. (S-Bond Technologies, 2011)

Kvalitné spojenie keramických materiálov vzájomne, alebo kombinácia materiálov keramika – kov si vyžaduje vytvorenie tesného kontaktu až na atomárnu vzdialenosť v kontaktnej ploche a rovnako od zmáčavosti keramického materiálu kovovou spájkou. Práve zmáčanie keramického materiálu kovovou spájkou je zásadnou podmienkou k tvorbe kvalitného spájkovaného spoja. Kvalitný spájkovaný spoj má v tomto prípade hlavne odolávať zvyškovým napätiam, ktoré vznikajú v dôsledku rozdielnej tepelnej rozťažnosti spájaných materiálov. Pre spoľahlivosť spoja je práve táto podmienka tou najdôležitejšou. (Koleňák a Prach, 2015)

Nezmáčavosť keramického materiálu spôsobuje nekovový charakter jeho väzby (t.j. vysoké povrchové napätie), ktorá býva iónová, prípadne kovalentná. Zmäčavosť keramických materiálov je možné zlepšiť nasledujúcimi spôsobmi:

- spájkovaním aktívnou spájkou (legujúcimi prvkami ako Ti, Ag, Sb a pod.),
- pokovovaním keramiky,
- spájkovaním sklenou spájkou.

1.3.1 Spájkovanie aktívnou spájkou

Aktívnymi spájkami možno označiť spájky obsahujúce jeden prípadne viacero prvkov s vyššou afinitou k prvku v chemickom zložení základného materiálu (spájkovaného substrátu). Aktívny prvok v tomto prípade slúži nato, aby zabezpečoval zlepšenie zmáčavosti či už keramického, alebo kovového materiálu rozkladáním jeho povrchovej vrstvy. Spájkovanie kombinácie materiálov keramika/kov však zďaleka nie je jednoduché. Podstatným problémom je rozdielna teplota tavenia spájkovaných materiálov, nasleduje problém s povrchovým napätím (t.j. zmáčavosť), ktoré dokáže vytlačiť materiál spájky mimo spájkovaný spoj. Toto do istej miery ovplyvňuje množstvo aktívneho prvku obsiahnutého v spájke, ktoré býva eliminované či už z hľadiska teploty tavenia samotnej spájky, ale rovnako pre potrebu zamedzenia zvýšenej krehkosti v prechodovej oblasti keramický materiál/spájka, kde je predpoklad pre vznik týchto krehkých fáz. Krehké fázy v spoji vo výraznej miere ovplyvňujú jeho šmykovú pevnosť. To je dôvod prečo je potrebné voliť práve taký typ spájky, ktorá svojim zložením spĺňa požadované kritériá. Ako vhodné aktívne spájky na tvorbu spojov keramika/kov sa javia najmä bezolovnaté spájky na báze cínu, ktoré obsahujú malé množstvo aktívneho prvku. Výhodou týchto spájok je, že ich cínová matrica je dostatočne plastická, čím je schopná kompenzovať nežiaduce zvyškové napätia nachádzajúce sa v spoji. (Žúbor a Koleňák, 2022)

2 OPIS PROBLÉMU, CIELE PRÁCE

Pre náročnosť z časového aj ekonomického hľadiska je proces s pokovovaním keramického substrátu nevýhodný pre experiment v tejto práci, rovnako tak aj spájkovanie sklenou spájkou, najmä pre jej krehkosť. Najvhodnejšou alternatívou sa preto javí spájkovanie aktívnou spájkou. Spájkovanie s využitím ohrevu elektrónového lúča vo vákuu je progresívna technológia umožňujúca spájkovanie nielen kovových ale aj kombinovaných materiálov akými sú keramické či kompozitné materiály, bez použitia taviva, ktorá prináša nezanedbateľné finančné a časové úspory v procese výroby. Hlavným problémom spájkovania keramických a kompozitných materiálov je ich nezmáčavosť, a teda neschopnosť tvorby spoja. Na zabezpečenie zmáčavosti sa využívajú aktívne prvky v spájkovacích zliatinách, ktorých aktivácia nastáva pri vysokých teplotách. Toto zabezpečuje práve vysoký výkon elektrónového lúča. Nakoľko sa jedná o prvky s vysokou afinitou ku kyslíku, je potrebné aby proces spájkovania prebiehal vo vákuu.

2.1 Ciele dizertačnej práce

Po preštudovaní odbornej literatúry a analyzovaní súčasného stavu v oblasti aktívnych spájkovacích zliatin a takisto progresívnych technológiách v oblasti spájkovania boli stanovené nasledovné ciele dizertačnej práce:

- návrh vhodných spájkovacích zliatin schopných zabezpečiť vyhovujúcu zmäčavosť s keramikou SiC a kompozitom Ni-SiC,
- analýza mechanizmov vzniku spájkovaných spojov,
- určenie teploty tavenia jednotlivých spájkovacích zliatin,
- mikroštruktúrna SEM/EDX analýza spájkovacích zliatin,
- meranie pevnosti v ťahu spájkovacích zliatin,
- skúmanie zmäčavosti spájkovacích zliatin na keramickom SiC a kompozitnom Ni-SiC substráte,
- mikroštruktúrne analýzy spájkovaných spojov SiC/Ni, SiC/Ni-SiC,
- meranie šmykovej pevnosti spájkovaných spojov,
- analyzovanie lomových plôch po skúške šmykovej pevnosti.

2.2 Návrh postupu vlastného riešenia

Na základe stanovených cieľov dizertačnej práce so zameraním na skúmanie zmäčavosti a interakcií špeciálnych zliatin a zhotovenie spájkovaných spojov bol návrh postupu vlastného riešenia nasledovný:

- Voľba spájkovaných materiálov:
 - nikel s čistotou 4N,
 - karbid kremíka SiC,
 - kompozit s niklovou matricou Ni-SiC.
- Voľba spájkovacích zliatin:
 - SnSb5Ti3,
 - InAg10Ti4.
- Určenie presného chemického zloženia spájkovacích zliatin pomocou ICP-AES analýzy
- Určenie teplôt tavenia spájkovacích zliatin na základe DSC analýzy,
- Meranie pevnosti v ťahu spájkovacích zliatin,
- Výber technológie spájkovania,

- Návrh tvaru a rozmerov základných substrátov,
- Návrh parametrov spájkovania,
- Zhotovenie vzoriek zmačavosti:
 - SiC/SnSb5Ti3
 - Ni-SiC/SnSb5Ti3
 - SiC/InAg10Ti4
 - Ni-SiC/InAg10Ti4
- Zhotovenie spájkovaných spojov:
 - SiC/SnSb5Ti3/Ni
 - SiC/SnSb5Ti3/Ni-SiC
 - SiC/InAg10Ti4/Ni
 - SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC
- Metalografická príprava zhotovených vzoriek zmačavosti a spájkovaných spojov,
- Analyzovanie vzoriek prostredníctvom SEM/EDX analýz,
- Meranie šmykovej pevnosti spájkovaných spojov,
- Analyzovanie lomových plôch pomocou SEM/EDX a XRD analýz.

3 EXPERIMENTÁLNE METÓDY VÝSKUMU

Príprava vzoriek zmačavosti prebiehala len za pomoci ohrevu elektrónového lúča, kedy sa základný substrát s uloženou spájkou s rozmermi $4 \times 4 \times 4$ mm na jeho povrchu umiestnil do grafitového prípravku. V prípade spájkovaných spojov došlo najskôr k nanieseniu spájkovacej zliatiny na povrch základných substrátov prostredníctvom ultrazvuku a ich následnému spojeniu. Následne bol tento spoj taktiež vložený do grafitového prípravku vo vnútri vákuovej komory a ohrievaný elektrónovým lúčom.

3.1 Predpríprava spájkovaných spojov ultrazvukom

Nanesenie spájkovacej zliatiny a vytvorenie spojov prostredníctvom ultrazvuku predchádzalo samotnému spájkovaniu s využitím ohrevu elektrónového lúča. Parametre použité pri experimente sú uvedené v tab. 1, maximálna teplota, ktorú je možné nastaviť na

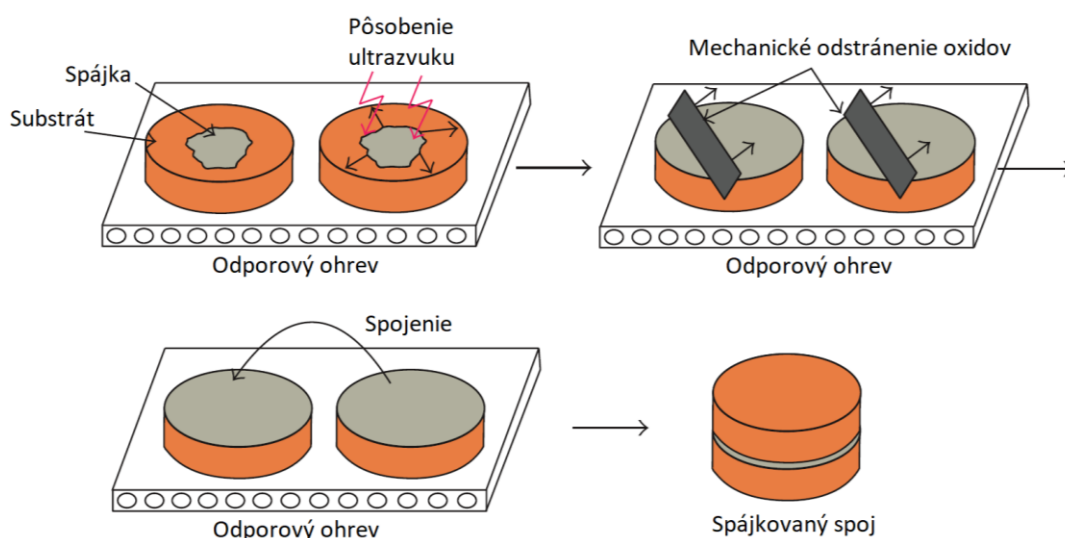
horúcej platni je 500 °C. Proces predprípravy spájkovaných spojov spočíval v nasledovných krokoch:

- spájkované materiály boli očistené a odmastené s rozmermi $\varnothing 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, v prípade vzoriek na šmykovú pevnosť mal vrchný substrát rozmery $10 \times 10 \text{ mm}$,
- spájkovacie zliatiny boli narezané s ingotu a mali rozmery $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}$,
- substráty boli uložené na horúcu platňu vyhriatu približne 20 °C nad teplotu tavenia použitej spájky,
- na substráty bola uložená spájka,
- nasledoval ponor sonotródy do roztavenej spájky po dobu približne 5 – 10 s,
- po pôsobení ultrazvuku boli mechanicky odstránené oxidy z povrchu substrátu,
- posledný krok zahŕňal spojenie substrátov a chladnutie spoja.

Tento postup je schematicky znázornený na obr. 5 a bol použitý pri viacerých experimentoch spájkovania s využitím ultrazvuku.

Tab. 1 Základné parametre generátora SUNBONDER USM-560

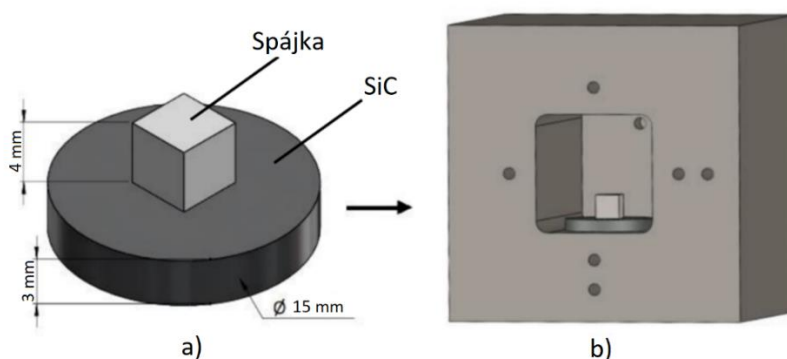
Frekvencia ultrazvuku	60 kHz
Max. teplota	20 °C > T _{Tav.} spájky
Max. výkon ultrazvuku	6 W
Typ sonotródy	Straight $\varnothing 4 \text{ mm}$
Napájacie napätie	230 V



Obr. 5 Principiálna schéma pri postupe predprípravy spájkovaného spoja pomocou ultrazvuku (Koleňák, 2015)

3.2 Vyhotovenie vzoriek zmäčavosti a spájkovaných spojov

Spájkovanie s využitím ohrevu elektrónového lúča prebiehalo v spoločnosti Prvá Zváračská, a.s., na univerzálnom zváracom stroji s označením PZ-EZ-ZH3. Zariadenie disponuje výstupným výkonom 9 kW a urýchľovacím napätím 60 kV. Zariadenie obsahuje statické elektrónové delo a na pohyb vzoriek v osiach x a y zabezpečuje pohyblivý stôl a otočné polohovadlo. Proces ohrevu vzoriek zmäčavosti a spájkovaných spojov neprebíhal priamo, ale prostredníctvom grafitového prípravku zobrazeného na obr. 6, ktorý slúžil na zabezpečenie rovnomerného ohrevu vzoriek. Tento druh ohrevu bol zvolený z dôvodu, že keramické materiály sú dielektrické a nemožno ich ohrievať elektrónovým lúčom priamo. Výhodou tohto ohrevu bolo okrem iného najmä skrátenie času ohrevu vzoriek v porovnaní napríklad s ohrevom vo vákuovej peci. Teplota ohrevu bola sledovaná prostredníctvom termočlánkov zavedených v grafitovom prípravku.



Obr. 1 Schematické znázornenie experimentu zmäčavosti a) schéma systému substrát/spájka b) umiestnenie v prípravku na spájkovanie

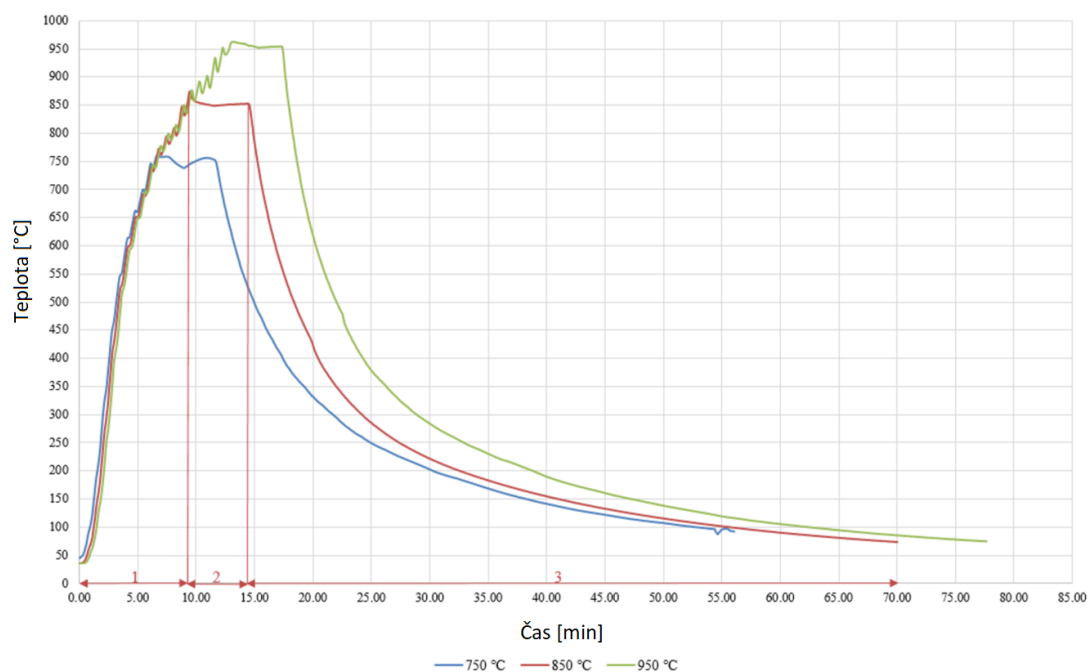
Postup vyhotovenia vzoriek zmäčavosti spočíval v odmastení a očistení použitých substrátov a ich vložení do grafitového prípravku spolu so spájkou uloženou na povrchu substrátu. Grafitový prípravok bol umiestnený na polohovadle vo vákuovej komore. Elektrónový lúč ohrieval ľavú stranu prípravku, ktorý bol umiestnený na keramickej podložke z dôvodu minimalizácie prenosu tepla do okolia. Po príprave uloženia vzoriek do vákuovej komory nasledovalo vytvorenie vákuua v nej. Tento proces trval asi 20 minút. Predpripravené spájkované spoje pomocou ultrazvuku boli v prípravku uložené rovnakým spôsobom. Parametre ohrevu elektrónovým lúčom sú uvedené v tab. 2.

Pracovný cyklus ohrievania vzoriek zobrazený na obr. 7 pozostával z troch fáz. V prvej fáze to bol rýchly ohrev približne 90 °C/min. na požadovanú teplotu 750, 850 a 950 °C. Následne bol potrebný čas výdrže na tejto teplote a to približne 5 min. Posledná fáza teplotného cyklu bolo

pomalé ochladzovanie na úrovni približne 16 °C/min až do teploty, kedy bolo možné bezpečné vybratie vzoriek v vákuovej komory.

Tab. 2 Parametre ohrevu elektrónovým lúčom

Urýchľovacie napätie	55 kV
Prúd	10 mA
Fokusačný prúd	890 mA
Vákuum	1×10^{-2} Pa
Čas ohrevu vzorky	30 s
Teplota ohrevu	750 °C, 850 °C, 950 °C
Čas ochladzovania	60 min
Vzdialenosť od el. dela	200 ± 1 mm



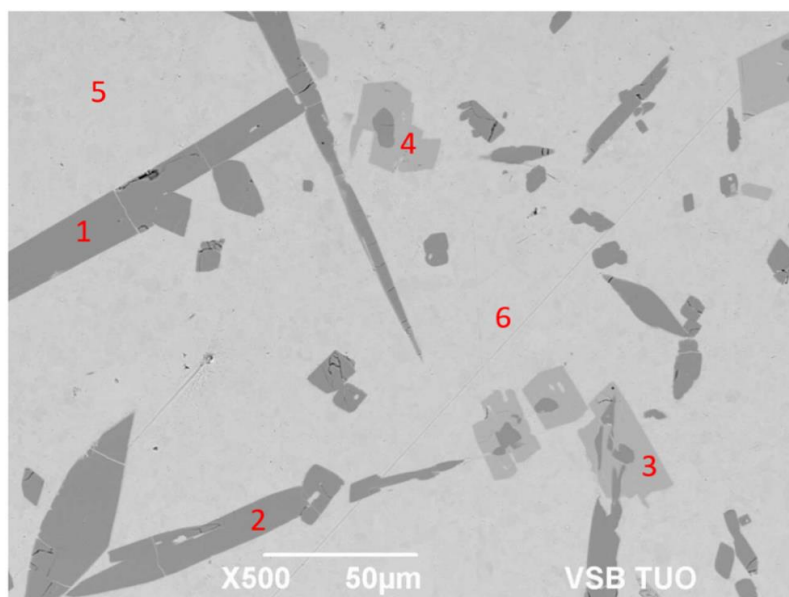
Obr. 7 Teplotný cyklus spájkovania; 1 - fáza ohrevu, 90 °C/min; 2 - fáza výdrže po dobu približne 5 min; 3 - fáza ochladzovania, 15,6 °C min

4 VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A DISKUSIA

Kapitola výsledky experimentov a diskusia obsahuje dosiahnuté výsledky experimentálnej činnosti dizertačnej práce. Nachádzajú sa tu výsledky mikroštruktúrnych analýz, meraní a mechanických vlastností spájkovacích zliatin, vzoriek zmáčavosti a spájkovaných spojov.

4.1 SEM/EDX analýza spájky SnSb5Ti3

Na zistenie chemickej kompozície spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3 bola vykonaná bodová energo-disperzná analýza, z ktorej záznam je zobrazený na obr. 8. Namerané hodnoty označené ako spektrá 1-6 z tejto analýzy sú ďalej uvedené v tab. 3.



Obr. 8 Záznam z bodovej energo-disperznej analýzy EDX spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3

Tab. 3 Výsledky bodovej EDX analýzy spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3 [hm. %]

Spektrum	Sn	Sb	Ti	Zložka spájky
1	32,5	31,7	35,8	fáza $Ti_6(Sb,Sn)_5$
2	33,9	30,9	35,2	fáza $Ti_6(Sb,Sn)_5$
3	49,6	34,0	16,5	fáza TiSbSn
4	50,8	32,8	16,4	fáza TiSbSn
5	98,1	1,9	-	fáza Sn + Sb_3Sn_2
6	97,0	3,0	-	fáza Sn + Sb_3Sn_2

Zo záznamu a výsledkov bodovej energo-disperznej analýzy vyplýva, že matrica spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3 označená ako Spektrum 5 a 6 je tvorená zmesou Sn s obsahom 97 hm.% a Sb 3 hm.%, bez obsahu Ti. V matrici spájkovacej zliatiny má najväčšie zastúpenie cínová zložka a menšia časť fáze Sb_3Sn_2 , nakoľko tuhý roztok cínu vykazuje obmedzenú rozpustnosť antimónu.

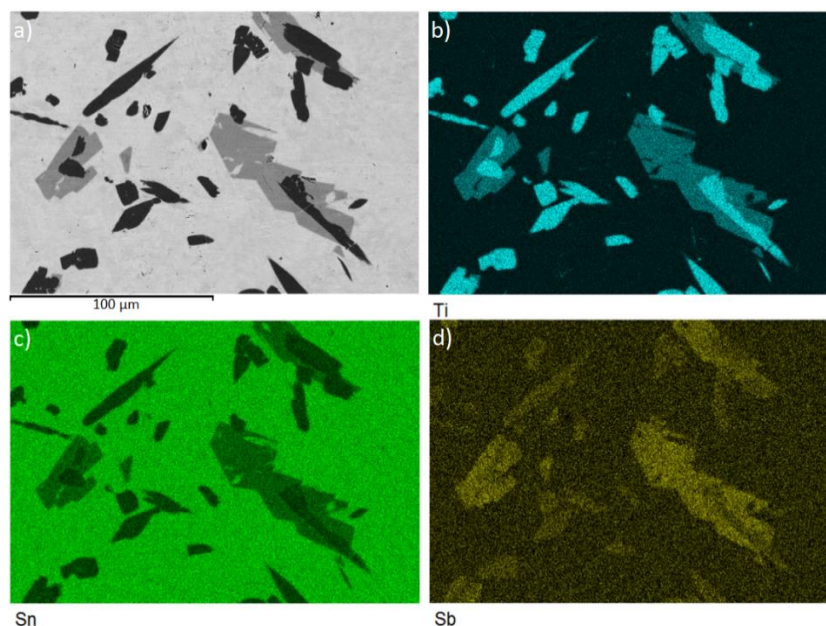
V svetlo sivých útvaroch označených ako Spektrum 3 a 4 sú obsiahnuté všetky prvky spájkovacej zliatiny, konkrétne Sn - 50 hm.%, Sb – 33,5 hm.% a aktívna zložka Ti – 16,5 hm.%. Toto pomerné zloženie zodpovedá fáze TiSbSn .

Ihlicovité útvary tmavo šedej farby s označením Spektrum 1 a 2 taktiež obsahujú všetky prvky spájkovacej zliatiny, avšak v rovnomernejšom pomere v priemere Sn – 33 hm.%, Sb – 31,5 hm.% a Ti – 33,5 hm. %, čo zodpovedá zloženiu intermetalickej fázy $\text{Ti}_6(\text{Sb},\text{Sn})_5$.

Metalografické výsledky spolu s výsledkami SEM/EDX analýzy ukazujú, že došlo k primárnej reakcii aktívneho prvku Ti s taveninou Sn a prísadou Sb. Došlo k tvorbe intermetalickej fázy $\text{Ti}_6(\text{Sb},\text{Sn})_5$ vo forme ihlicovitých útvarov s vysokým obsahom Ti presahujúcim 35 hm.%. Fáza

$\text{Ti}_6(\text{Sb},\text{Sn})_5$ sekundárne reagovala s taveninou, dôsledkom čoho došlo k vzniku fázy TiSbSn v tvare ostro ohraničených svetlo sivých ostrovčekov.

Spájkovacia zliatina SnSb5Ti3 bola skúmaná aj prostredníctvom analýzy plošnej distribúcie prvkov, z ktorej bola zhotovená mapa prvkov, zobrazená na obr. 9. Skúmaná bola rovnaká oblasť ako v prípade energo-disperznej analýzy. Vznik titánových a antimónových fáz $\text{Ti}_6(\text{Sb},\text{Sn})_5$ a TiSbSn v cínovej matrici znázorňujú najmä obr. 9 b) a d).

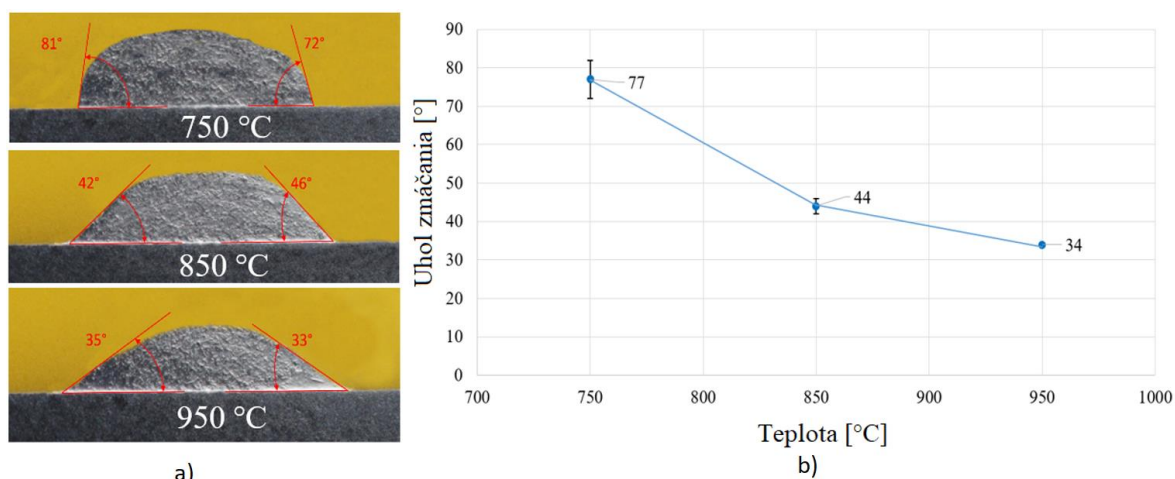


Obr. 92 Výsledky plošnej analýzy prvkov; a) analyzovaná oblasť; b) Ti; c) Sn; d) Sb

4.2 Zmäčavosť spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3

Skúmanie zmáčavosti aktívnych spájkovacích zliatin bolo jedným z cieľov výskumu dizertačnej práce. Zmäčavosť aktívnych spájkovacích zliatin SnSb5Ti3 a InAg10Ti4 bola skúmaná na substrátoch z keramiky SiC a kompozitného materiálu Ni-SiC.

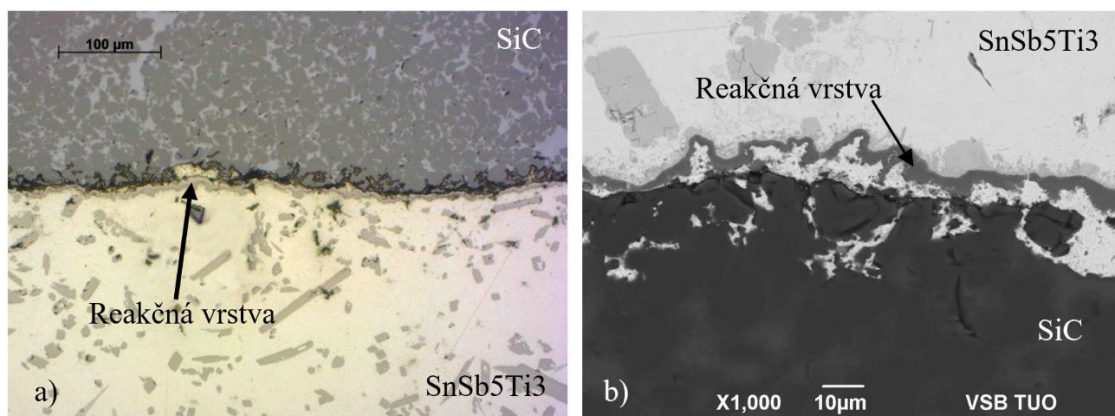
Pri skúmaní zmáčavosti spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3 na keramickom substráte SiC bolo zistené, že so stúpajúcou teplotou klesá uhol zmáčania. Pri teplote 750 °C, dosahoval uhol zmáčania približne 77°. Zvýšením teploty na hodnotu 850 °C uhol zmáčania klesol na približne 44°. Najnižší uhol zmáčania 33° na keramickom substráte SiC dosiahla spájka SnSb5Ti3 pri teplote 950 °C. Výsledky z tejto skúšky sú zobrazené na obr. 10.



Obr. 10 Zmäčavosť spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3 na keramickom substráte SiC pri teplotách 750, 850 a 950 °C; a) uhly zmáčania, b) priebeh merania zmáčavosti

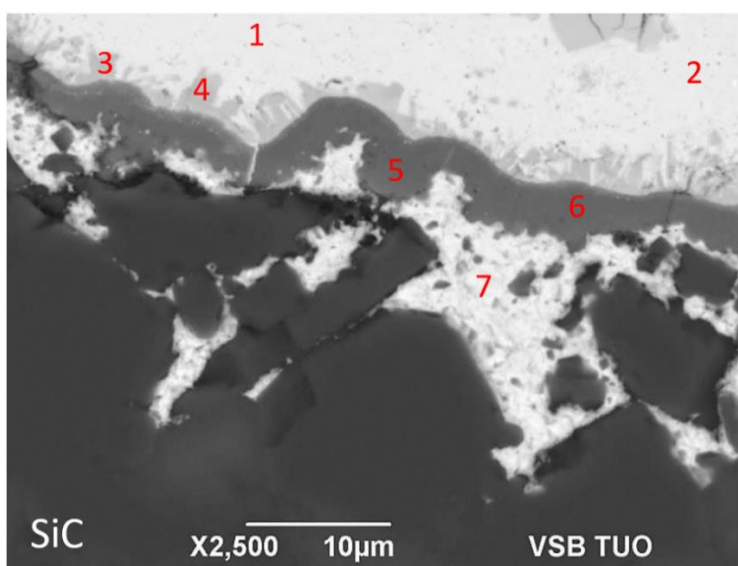
Za účelom zisťovania interakcie medzi spájkou SnSb5Ti3 a keramickým materiálom SiC bola vybraná vzorka, ktorá bola zhotovená pri teplote 850 °C. Dôvodom bol fakt, že pri teplote 750 °C vzorka dosahovala nedostatočný uhol zmáčania a teplota 950 °C bola naopak príliš vysoká, nakoľko pri tejto teplote sa začínajú vyparovať niektoré častice spájky.

Mikroštruktúra na rozhraní spájka/substrát je znázornená na obr. 11. Zo záznamov mikroštruktúry je možné pozorovať ako spájka reagovala so základným materiálom a došlo k tvorbe reakčnej vrstvy.



Obr. 11 Mikroštruktúra na rozhraní SiC/SnSb5Ti3 vzorky zmáčavosti zhotovenej pri teplote 850 °C

Rozhranie SiC/SnSb5Ti3 vzorky zmáčavosti zhotovenej pri teplote 850 °C bolo analyzované aj prostredníctvom bodovej EDX analýzy, z ktorej záznam je zobrazený na obr. 12 a výsledky v tab. 4.



Obr. 12 Záznam z bodovej EDX analýzy vzorky zmáčavosti zhotovenej pri 850 °C na rozhraní SiC/SnSb5Ti3

Tab. 4 Výsledky z bodovej EDX analýzy vzorky zm. zhotovenej pri 850 °C na rozhraní SiC/SnSb5Ti3 [hm. %]

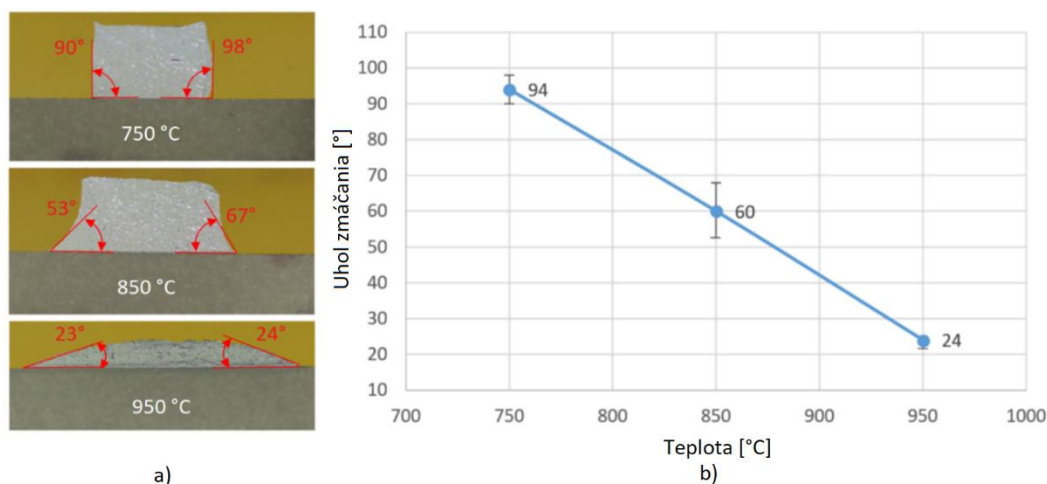
Spektrum	Sn	Sb	Ti	Si	Fáza
1	96,2	3,5	-	0,3	(Sn)
2	96,2	3,6	-	0,3	(Sn)
3	51,5	17,8	27,6	3,0	(Ti,Si) ₆ (Sb,Sn) ₅
4	40,8	22,3	33,5	3,4	(Ti,Si) ₆ (Sb,Sn) ₅
5	1,0	0	46,6	52,4	TiSi ₂
6	1,2	0,5	47,3	51,0	TiSi ₂
7	99,4	-	-	0,6	(Sn)

Z výsledkov bodovej EDX analýzy vyplýva, že svetlé miesta označené ako Spektrum 1 a 2 sú tuhý roztok cínu (Sn) s rozpusteným Sb s 3,5 hm.% a Si s 0,3 hm.%. Fáza $Ti_6(Sb,Sn)_5$ bola nameraná v Spektrách 3 a 4. Zo záznamu mikroštruktúry je vidieť, že táto fáza kopíruje reakčnú vrstvu vytvorenú na rozhraní SiC/spájka. Časť Ti vo fáze bola nahradená Si, ktorého koncentrácia je približne 3 hm.%. Je teda možné tvrdiť, že došlo k interakcii so základným keramickým substrátom SiC a spájkou.

Na rozhraní SiC/spájka bola ďalej nameraná fáza $TiSi_2$, v miestach merania Spektrum 5 a 6, nachádzajúcich sa priamo v reakčnej vrstve. Posledným bodom merania bolo Spektrum 7, kde bol identifikovaný tuhý roztok (Sn) s koncentráciou približne 0,6 hm.%.

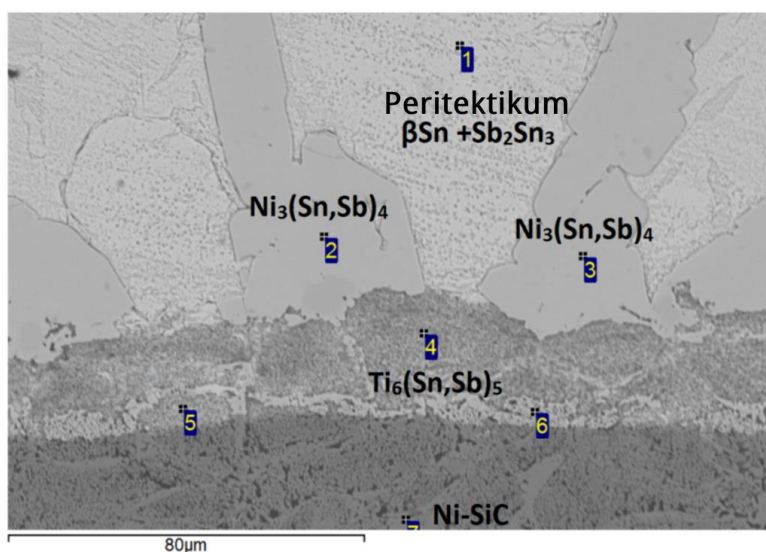
Mechanizmus vzniku spoja pri skúške zmačavosti aktívnej spájky SnSb5Ti3 na keramickom substráte SiC spočíva v difúzii aktívneho prvku Ti na rozhranie SiC/spájka. Tu titán reaguje s kremíkom z keramiky SiC za vzniku reakčnej vrstvy tvorenej fázou $TiSi_2$.

Rovnako ako pri skúške zmačavosti na keramickom substráte SiC, tak aj na kompozitnom substráte Ni-SiC sa skúška zmačavosti začínala na teplote 750 °C, kedy ale spájkovacia zliatina SnSb5Ti3 povrch materiálu nezmačala a uhol zmačania dosahoval priemernú hodnotu 94°. Pri zvýšení teploty na hodnotu 850 °C došlo k výraznejšiemu zlepšeniu a uhol zmačania sa zmenšil na hodnotu približne 60°. Výrazne sa zmačavosť spájkovacej zliatiny zlepšila pri dosiahnutí teploty 950 °C, kedy uhol zmačavosti klesol na hodnotu približne 24°. Z výsledkov skúšky zmačavosti spájky na kompozitnom substráte Ni-SiC zobrazenej na obr. 13 vyplýva, že so zvyšujúcou sa teplotou spájkovania, klesá uhol zmačania.



Obr. 13 Zmačavosť spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3 na kompozitnom substráte Ni-SiC pri teplotách 750, 850 a 950 °C; a) uhly zmačania, b) priebeh merania zmačavosti

Rozhranie vzorky zmäčavosti Ni-SiC/SnSb5Ti3 zhotovenej pri teplote 950 °C bolo skúmané pomocou SEM/EDX analýzy. Bodová energo-disperzná analýza zobrazená na obr. 14 bola realizovaná v oblastiach spektier 1 až 7. Výsledky z tohto merania sú uvedené v tab. 5.



Obr. 14 Záznam z bodovej energo-disperznej analýzy EDX vzorky zmäčavosti pri 950 °C na rozhraní Ni-SiC/SnSb5Ti3

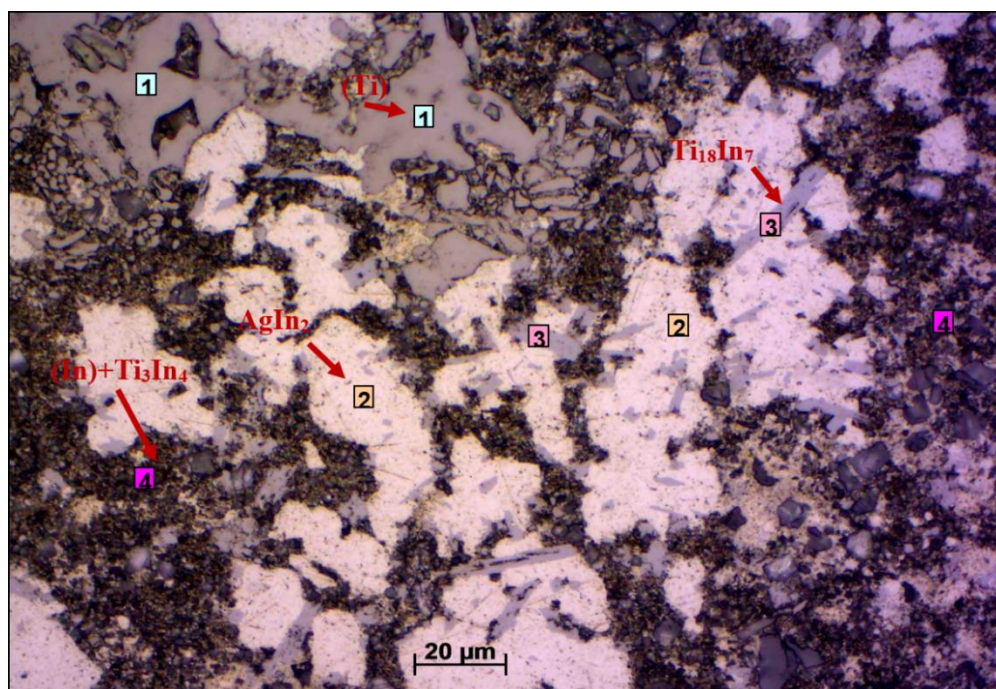
Tab. 5 Výsledky z bodovej energo-disperznej analýzy na rozhraní Ni-SiC/SnSb5Ti3 [hm. %]

Spektrum	C	Si	Ti	Ni	Sn	Sb	Fáza
1	-	-	-	-	94,83	5,17	Peritektikum $\beta\text{Sn} + \text{Sb}_2\text{Sn}_3$
2	-	-	-	27,61	69,84	2,55	Fáza $\text{Ni}_3(\text{Sn},\text{Sb})_4$
3	-	-	-	26,56	70,39	3,05	Fáza $\text{Ni}_3(\text{Sn},\text{Sb})_4$
4	-	-	35,70	0,65	61,74	1,91	Fáza $\text{Ti}_6(\text{Sn},\text{Sb})_5$
5	-	-	2,88	0,94	92,17	4,01	Heterogénna oblasť
6	-	-	2,97	21,77	72,17	3,10	Heterogénna oblasť
7	27,88	14,12	-	57,99	-	-	Matrica Ni-SiC

Spektrum 1 predstavuje peritektikum $\beta\text{Sn} + \text{Sb}_2\text{Sn}_3$. Spektrum 2 a 3 tvorí intermetalická fáza $\text{Ni}_3(\text{Sn},\text{Sb})_4$. V bode spektrum 4 je zachytená fáza $\text{Ti}_6(\text{Sn},\text{Sb})_5$, nachádza sa v reakčnej vrstve na rozhraní substrát/spájka. Spektrá 5 a 6 predstavujú heterogénne oblasti a tvoria reakčnú vrstvu medzi spájkou a základným substrátom. Táto oblasť obsahuje približne 3 hm.% aktívneho prvku Ti, ktorý sa distribuoval zo spájky na rozhranie s kompozitným substrátom Ni-SiC a podporil jeho zmäčanie. Spektrum 7 tvorí samotný kompozitný substrát Ni-SiC.

4.3 SEM/EDX analýza spájky InAg10Ti4

Spájkovacia zliatina InAg10Ti4 bola skúmaná pomocou bodovej energo-disperznej analýzy za účelom zistenia chemického zloženia jednotlivých zložiek spájkovacej zliatiny. Analyzované body sú zobrazené na obr. 15 a výsledky z tejto analýzy sú ďalej uvedené v tab. 6.



Obr. 15 Záznam z bodovej energo-disperznej analýzy EDX spájkovacej zliatiny InAg10Ti4

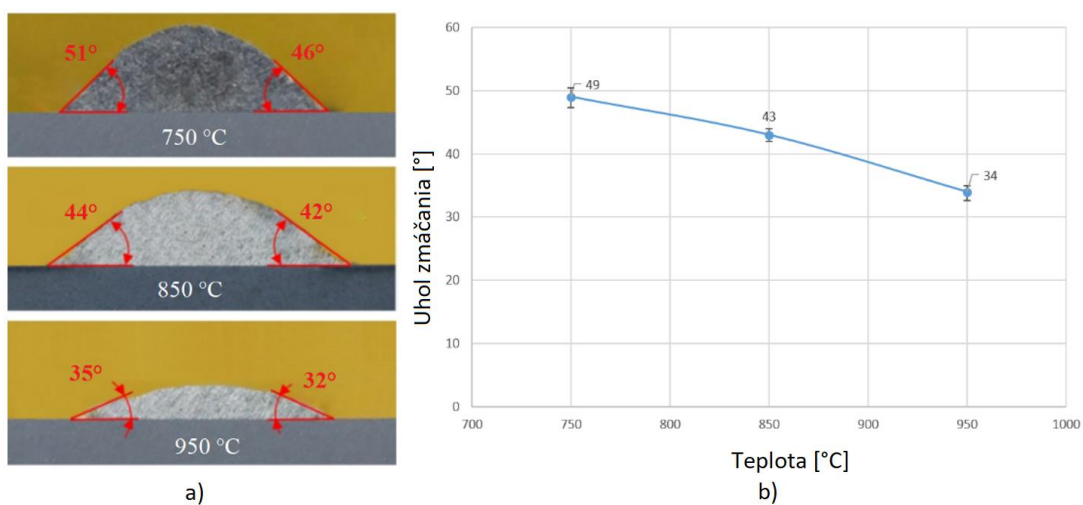
Tab. 6 Výsledky bodovej EDX analýzy spájkovacej zliatiny InAg10Ti4 [hm. %]

Spektrum	In	Ag	Ti	Fáza
1	14	-	86	Tuhý roztok (Ti)
2	68	32	-	AgIn ₂
2	68	32	-	AgIn ₂
3	86	-	14	Ti ₁₈ In ₇
4	99	-	1	Matrica (In) + Ti ₃ In ₄

Spektrum 1 tmavo-sivej farby na obr. 15 predstavuje tuhý roztok titánu (Ti). Svetlé fázy označené ako Spektrum 2 a pozostávajú zo striebornej fázy AgIn₂. Analýzou bola zistená aj titánová fáza Ti₁₈In₇ znázornená ako svetlo-sivá ihlicovitá oblasť v Spektrum 3. Posledným analyzovaným miestom označeným ako Spektrum 4 je samotná matrica spájkovacej zliatiny InAg10Ti4 a jedná sa o tuhý roztok india spolu s intermetalickou fázou Ti₃In₄.

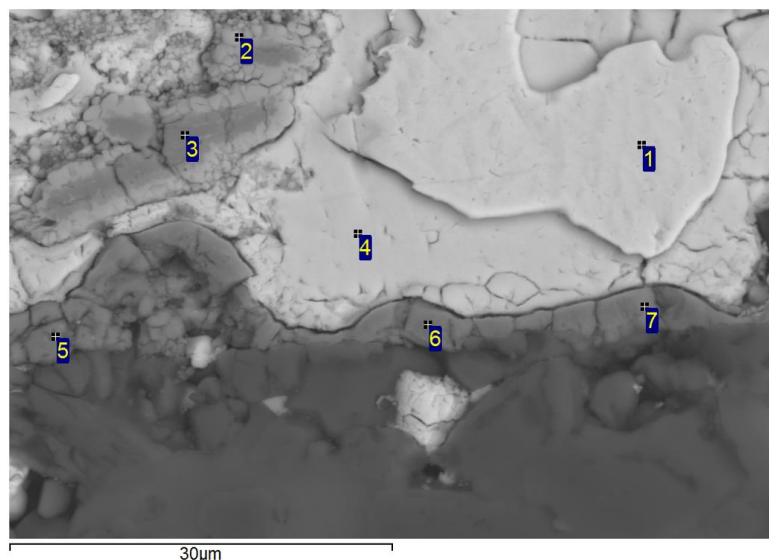
4.4 Zmäčavosť spájkovacej zliatiny InAg10Ti4

Skúška zmáčavosti aktívnej spájkovacej zliatiny InAg10Ti4 bola taktiež skúmaná na keramickom substráte SiC. Priemerná nameraná hodnota uhla zmáčania pri teplote 750 °C dosiahla 49°. Zvýšením teploty na hodnotu 850 °C sa došlo k miernemu zlepšeniu a uhol zmáčania dosiahol približne 43°. Výraznejšie zlepšenie oproti počiatočnej teplote nastalo až pri dosiahnutí teploty 950 °C, kedy uhol zmáčania dosahoval priemernú veľkosť 34°. Záznam z tejto skúšky je zobrazený na obr. 16.



Obr. 16 Zmäčavosť spájkovacej zliatiny InAg10Ti4 na keramickom substráte SiC pri teplotách 750, 850 a 950 °C; a) uhly zmáčania, b) priebeh merania zmáčavosti

Vzorka zmáčavosti spájkovaná pri teplote 950 °C bola skúmaná prostredníctvom bodovej EDX analýzy zobrazenej na obr. 17. Výsledky z tejto analýzy sú zaznamenané v tab. 7.



Obr. 17 Záznam z bodovej EDX analýzy vzorky zmáčavosti zhotovenej pri 950 °C na rozhraní SiC/InAg10Ti4

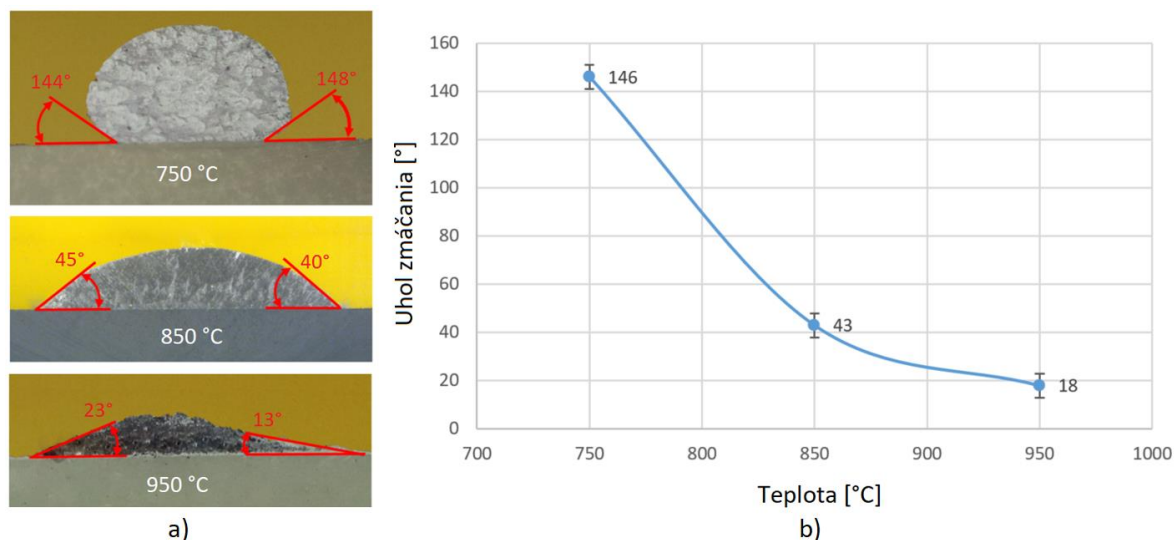
Tab. 7 Výsledky z bodovej EDX analýzy vzorky zm. zhotovenej pri 950 °C na rozhraní SiC/InAg10Ti4 [hm. %]

Spektrum	Si	Ti	Ag	In	Fáza
1	-	-	66,44	33,56	Fáza Ag ₉ In ₄
2	-	76,04	-	23,96	Fáza Ti ₃ In
3	-	95,63	-	4,37	Tuhý roztok (Ti)
4	-	-	90,54	9,46	Tuhý roztok (Ag)
5	68,58	31,10	-	0,32	Fáza TiSi ₂
6	67,26	32,32	0,42	-	Fáza TiSi ₂
7	68,44	30,85	0,71	-	Fáza TiSi ₂

Zmäčavosť spájkovacej zliatiny InAg10Ti4 na substráte SiC bola skúmaná prostredníctvom bodovej EDX analýzy v 7. bodoch. Veľká svetlá oblasť v blízkosti s reakčnou vrstvou bola identifikovaná ako intermetalická fáza Ag₉In₄. Meranie v Spektre 2 ďalej zaznamenalo chemické zloženie, ktoré sa zhoduje s titánovou intermetalickou fázou Ti₃In.

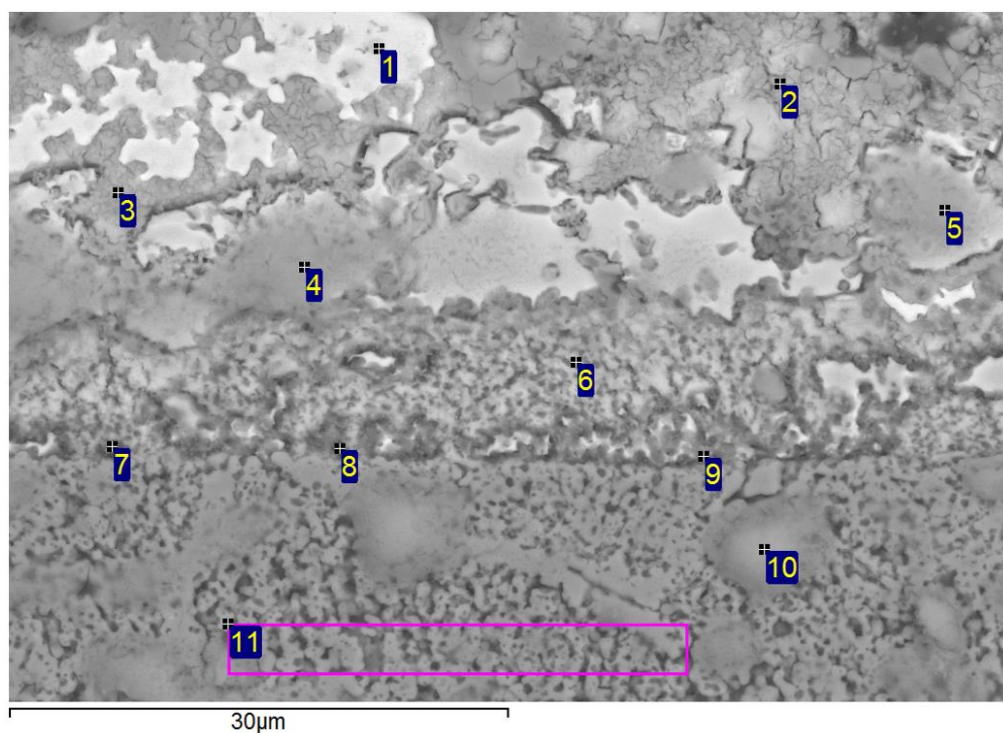
V mieste merania koncentrácie prvkov s označením Spektrum 3 sa môže jednať o nerozpustený titán zo spájkovacej zliatiny, alebo skôr o tuhý roztok (Ti). Rozpustenie titánu v tavenine india bude pre jeho vysokú teplotu tavenia pomalé. Ďalší tuhý roztok, tento raz striebra (Ag) bol nameraný v mieste Spektrum 4. Miesta merania Spektrum 5 až 7 ležia na rozhraní SiC/InAg10Ti4 a z obrázku je možné pozorovať vytvorenú intermetalickú vrstvu fázy typu TiSi₂. Je teda zrejmé, že došlo k interakciám medzi základným substrátom a spájkou.

Poslednou analyzovanou vzorkou zo skúšky zmáčavosti, bola vzorka spájkovaná pri teplote 950 °C spájkou InAg10Ti4 na kompozitnom substráte Ni-SiC zobrazená na obr. 18.



Obr. 18 Zmáčavosť spájkovacej zliatiny InAg10Ti4 na kompozitnom substráte Ni-SiC pri teplotách 750, 850 a 950 °C; a) uhly zmáčania, b) priebeh merania zmáčavosti

Meranie bolo uskutočnené prostredníctvom bodovej SEM/EDX analýzy v 11 miestach merania s označením Spektrum 1 až 11, zobrazeného na obr. 19. Výsledky z tohto merania sú zaznamenané v tab. 8. Meranie ukázalo v bledej oblasti s označením Spektrum 1, že sa jedná o intermetalickú fázu Fáza γ Ag₂In. V analyzovaných miestach s označením Spektrum 2 a 3 bola nameraná fáza AgTi, aj napriek tomu, že v týchto oblastiach bol nameraný zvýšený obsah Si a Ni. Tieto prvky difundovali do oblasti spájky. Miestach merania s označením Spektrum 4 a 5 obsahujú s najväčšou pravdepodobnosťou intermetalickú fázu Ni₂In₃, sú však kontaminované malým obsahom kremíka a titánu. Miesta merania s označením Spektrum 6 až 9 na rozhraní Ni-SiC/spájka tvoria heterogénnu reakčnú oblasť. Posledné analyzované oblasti Spektrum 10 a 11 predstavujú základný kompozitný substrát Ni-SiC, v prípade Spektra 10 aj so značným podielom hlavného prvku z matrice spájky - In.



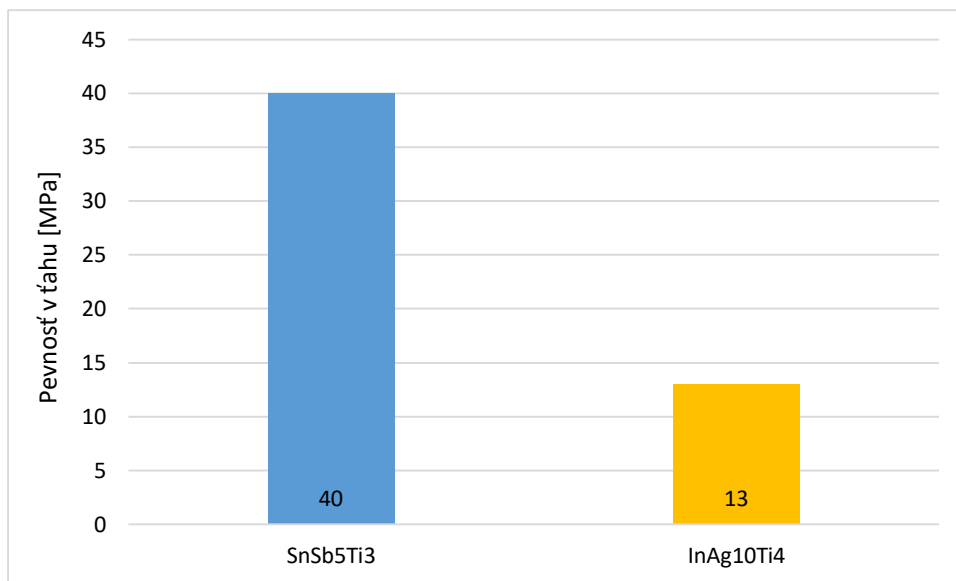
Obr. 19 Záznam z bodovej EDX analýzy vzorky zmáčavosti zhotovenej pri 950 °C na rozhraní Ni-SiC/InAg10Ti4

Tab. 8 Výsledky z bodovej EDX analýzy vzorky zm. zhotovenej pri 950 °C na rozhraní Ni-SiC/InAg10Ti4 [hm. %]

Spektrum	Si	Ti	Ni	Ag	In	Fáza
1	1,54	-	2,48	62,07	33,92	Fáza γ Ag ₂ In
2	22,34	17,09	39,67	20,90	-	Fáza AgTi
3	21,29	20,01	42,21	19,79	-	Fáza AgTi
4	4,56	2,01	33,42	-	60,01	Fáze Ni ₂ In ₃
5	4,58	1,87	30,45	-	63,10	Fáze Ni ₂ In ₃
6	-	20,58	5,13	74,28	-	Heterogénna oblasť
7	12,21	1,07	33,30	25,51	27,90	Heterogénna oblasť
8	8,97	-	25,80	42,52	22,71	Heterogénna oblasť
9	10,28	-	35,24	13,46	41,02	Heterogénna oblasť
10	16,05	1,44	36,39	-	46,12	Ni-SiC – In v matrici
11	36,44	-	61,61	-	1,96	Ni-SiC

4.5 Pevnosť v ťahu

Pevnosť v ťahu spájkovacích zliatin bola meraná pomocou troch vzoriek z každej spájkovacej zliatiny až do úplného ich úplného porušenia. Vzorky boli zaťažované rýchlosťou 1 mm.min⁻¹. Namerané priemerné hodnoty zo skúšky ťahom sú graficky znázornené na obr. 20.



Obr. 20 Výsledky zo skúšky pevnosti v ťahu spájkovacích zliatin SnSb5Ti3 a InAg10Ti4

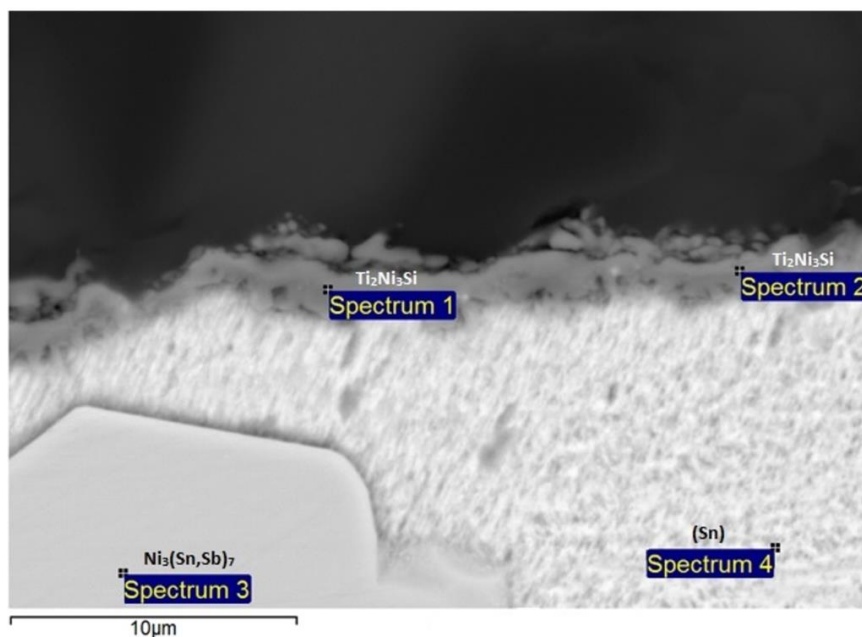
Z nameraných hodnôt je možné pozorovať, že pevnosť v ťahu spájky SnSb5Ti3 dosahuje podstatne vyššie hodnoty ako InAg10Ti4 a to v priemere 40 MPa. Z predchádzajúceho výskumu spájok na báze Sn-Sb-Ti vyplýva, že prítomnosť aktívneho prvku Ti čiastočne zvyšuje pevnosť v ťahu spájkovacej zliatiny, nakoľko dochádza k reakcií s antimónom za vzniku intermetalických fáz $Ti_6(Sb,Sn)_5$ a $TiSbSn$. Tieto fázy prispievajú k spevňovaniu cínovej matrice spájky. Na druhej strane spájke InAg10Ti4 boli v priemere namerané hodnoty len okolo 13 MPa. Dôvodom nízkej hodnoty pevnosti v ťahu spočívajú v prítomnosti indiu. Spôsobuje to fakt, že čisté indium dosahuje veľmi nízke hodnoty pevnosti v ťahu a to len 2 až 4 MPa. Pevnosť v ťahu spájkovacej zliatiny InAg10Ti4 čiastočne zvyšuje prítomnosť striebra a titánu.

4.6 Analýza spájkovaného spoja SiC/SnSb5Ti3/Ni

Po získaných výsledkoch zo vzoriek zmáčavosti bol predpoklad, že aktívna Ti zložka spájkovacej zliatiny sa bude nachádzať na rozhraní so základným keramickým substrátom, kde bude tvoriť reakčnú vrstvu.

Na obr. 21 je zobrazený záznam z bodovej EDX analýzy na rozhraní spájkovaného spoja SiC/SnSb5Ti3. Na rozhraní je viditeľná reakčná vrstva s hrúbkou približne 5 μm kde prebehlo meranie v dvoch oblastiach s označením Spektrum 1 a 2. V tejto oblasti došlo k vylúčeniu veľkého množstva Ti, až okolo 20 hm. %, čo viedlo k tvorbe intermetalickej fázy Ti_2Ni_3Si .

Oblasť merania Spektrum 3 predstavuje niklovú intermetalickú fázu $\text{Ni}_3(\text{Sn,Sb})_7$, Spektrum 4 je tuhý roztok cínu (Sn). Výsledky s presným chemickým zložením sú uvedené v tab. 9.

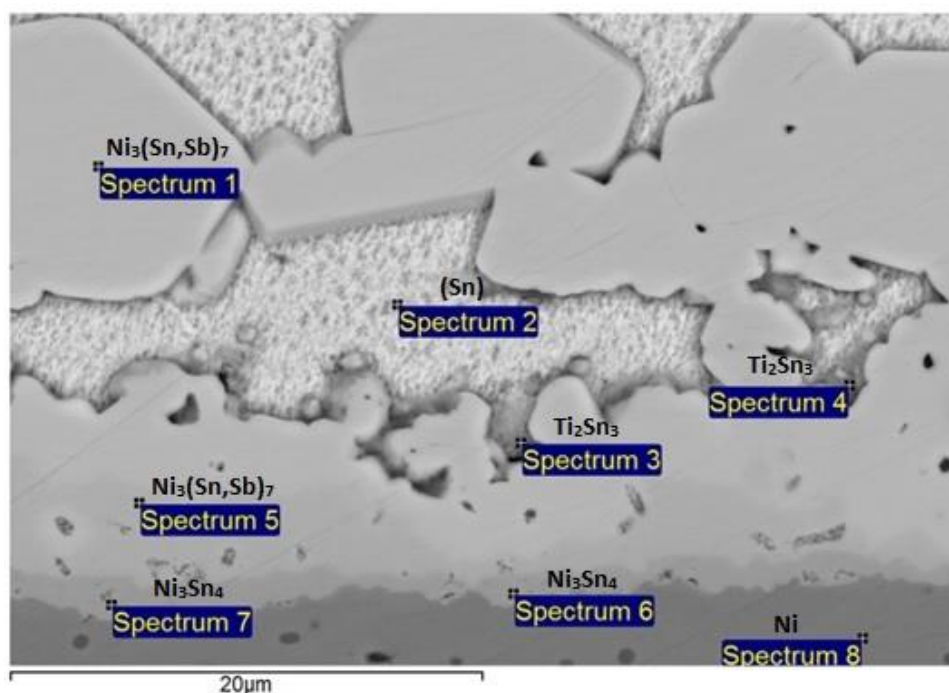


Obr. 21 Záznam z bodovej EDX analýzy na rozhraní $\text{SiC}/\text{SnSb}_5\text{Ti}_3$

Tab. 9 Výsledky z bodovej EDX analýzy na rozhraní $\text{SiC}/\text{SnSb}_5\text{Ti}_3$ [hm. %]

Spektrum	Si	Ti	Ni	Sn	Sb	Fáza
1	24,94	19,96	48,45	5,81	0,83	$\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$
2	24,52	22,13	43,40	8,44	1,51	$\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$
3	0,34	-	25,22	70,19	4,25	$\text{Ni}_3(\text{Sn,Sb})_7$
4	0,47	-	0,22	93,13	6,19	(Sn)

Obr. 22 predstavuje časť spájkovaného spoja na rozhraní $\text{SnSb}_5\text{Ti}_3/\text{Ni}$, kde bola vykonaná bodová EDX analýza. Výsledky z tejto analýzy sú ďalej uvedené v tab. 10.



Obr. 22 Záznam z bodovej EDX analýzy na rozhraní SnSb5Ti3/Ni

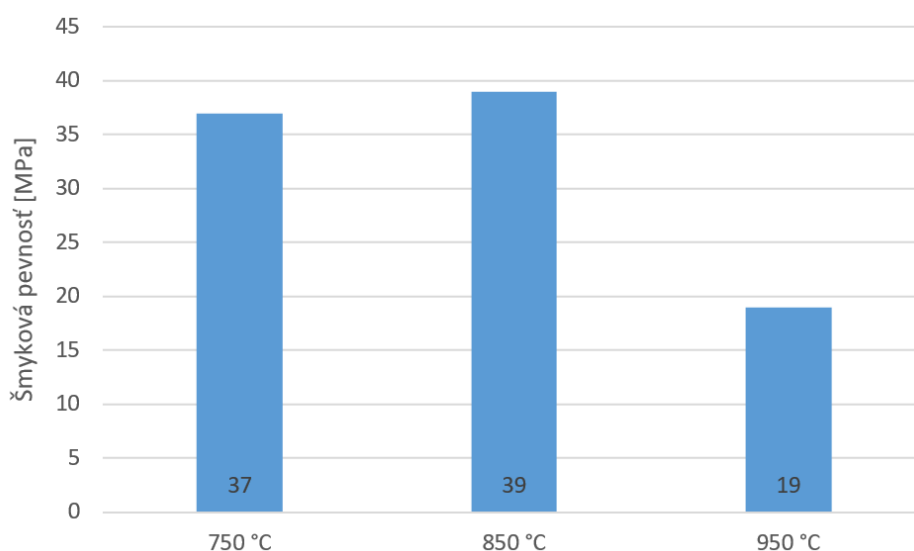
Tab. 10 Výsledky z bodovej EDX analýzy na rozhraní SnSb5Ti3/Ni [hm. %]

Spektrum	Ti	Ni	Sn	Sb	Fáza
1	-	25,27	70,48	4,25	Ni ₃ (Sn,Sb) ₇
2	-	0,75	91,98	7,27	(Sn)
3	16,76	6,33	71,07	5,85	Ti ₂ Sn ₃
4	7,73	6,31	80,56	5,40	Ti ₂ Sn ₃
5	0,00	35,72	58,84	5,44	Ni ₃ (Sn,Sb) ₇
6	0,43	59,39	37,40	2,77	Ni ₃ Sn ₄
7	2,79	57,06	37,82	2,33	Ni ₃ Sn ₄
8	-	99,56	0,44	-	Ni

Oblasti merania Spektrum 1 a 2 sa nachádzajú v oblasti spájky SnSb5Ti3. Spektrum 1 bolo merané v mieste niklovej fázy, konkrétne sa jedná o intermetalickú fázu Ni₃(Sn,Sb)₇. Túto fázu sa podarilo namerať aj v mieste meranie Spektrum 5, kedy sa nachádzala v reakčnej vrstve. Spektrum 2 tvoril samotný tuhý roztok cínu (Sn) – predstavuje hlavnú zložku spájky. Difúziu Ti zložky zo spájkovacej zliatiny na rozhranie s Ni materiálom a tvorbu reakčnej vrstvy potvrdzuje fáza Ti₂Sn₃, ktorá bola nameraná v miestach merania Spektrum 3 a 4. Tmavosivá línia v reakčnej vrstve s označením Spektrum 6 a 7 je tvorená niklovou fázou Ni₃Sn₄. Miesto merania Spektrum 8 je tvorené základným substrátom Ni.

4.6.1 Pevnosť v šmyku spájkovaných spojov SiC/SnSb5Ti3/Ni

Z dôvodu možného uplatnenia aktívnej spájkovacej zliatiny SnSb5Ti3 v praxi bolo nutné skúšanie spájkovaných spojov na šmykovú pevnosť. Skúška bola vykonávaná na spájkovaných spojoch zhotovených pri všetkých troch teplotách spájkovania a to 750, 850 a 950 °C. Meranie bolo vykonané na 3 vzorkách pre každú teplotu. Výsledky zo skúšky šmykovej pevnosti sú zdokumentované na obr. 23. Ako vyplýva z uvedeného obrázku, najvyššiu priemernú šmykovú pevnosť 39 MPa dosahovali spájkované spoje zhotovené pri teplote 850 °C. Pri tejto teplote bola dosiahnutá aj vyhovujúca zmáčavosť spájkovacej zliatiny na keramickom SiC substráte a zároveň ešte nedochádza k vyparovaniu zložiek spájky. Nižšia šmyková pevnosť v priemere 37 MPa bola dosiahnutá pri teplote 750 °C a najnižšia šmyková pevnosť bola nameraná na spájkovaných spojoch zhotovených pri teplote 950 °C a to v priemere 19 MPa. Pri tejto teplote sa už vyparujú zložky spájkovacej zliatiny a to najmä jej cínová matrica, čo v konečnom dôsledku spôsobuje nižšiu šmykovú pevnosť spájkovaných spojov.

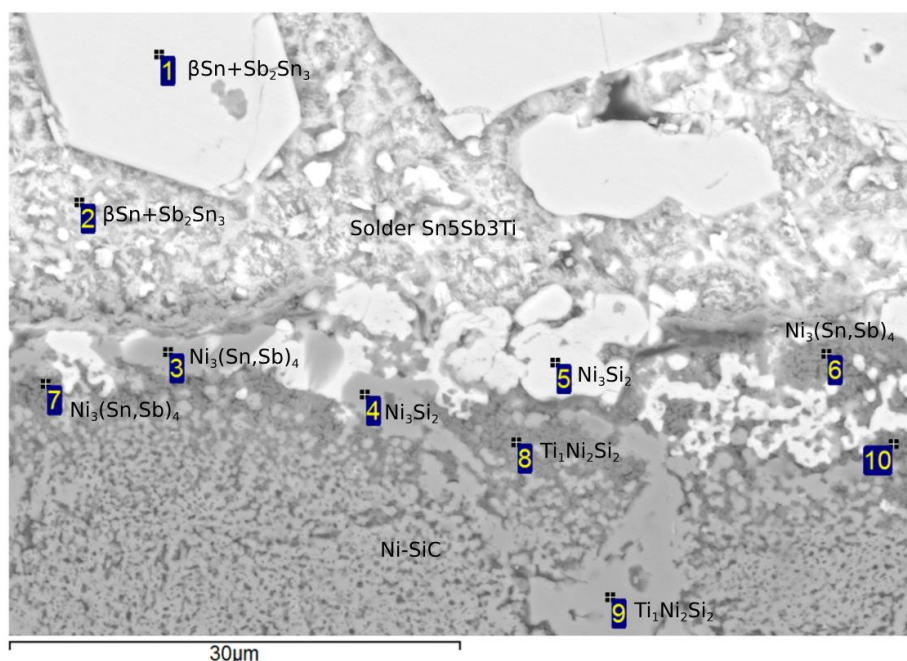


Obr. 233 Šmyková pevnosť spájkovaných spojov SiC/SnSb5Ti3/Ni pri rôznych teplotách spájkovania

4.7 Analýza spájkovaného spoja SiC/SnSb5Ti3/Ni-SiC

Podľa predchádzajúcich experimentov s aktívnou spájkou SnSb5Ti3 na s kombináciou materiálov SiC/Ni bol predpoklad, že Ti ako aktívny prvok bude koncentrovaný na rozhraní aj s kompozitným materiálom Ni-SiC, kde bude vďaka jeho interakcii dochádzať k tvorbe nových intermetalických fáz. Z bodovej EDX analýzy zobrazenej na obr. 24 je možné tento predpoklad potvrdiť, nakoľko sa jeho koncentráciu podarilo zachytiť v niekoľkých spektrách uvedených

v tab. 11. Z obrázka je rovnako tak možné pozorovať aj zvýšenú koncentráciu Ni zložky zo základného substrátu, ktorý napomáha k tvorbe reakčnej vrstvy a k vzniku spoja.



Obr. 24 Bodová energo-disperzná analýza na rozhraní Ni-SiC/SnSb5Ti3

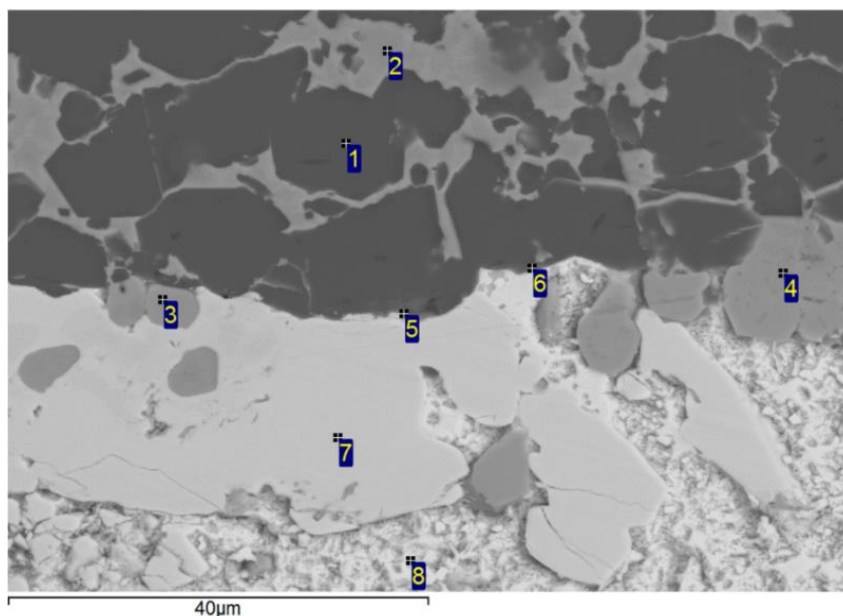
Tab. 11 Výsledky bodovej EDX analýzy na rozhraní Ni-SiC/SnSb5Ti3 [hm. %]

Spektrum	C	Si	Ti	Ni	Sn	Sb	Fáza
1	-	-	-	-	96,09	3,91	Peritektikum $\beta\text{Sn}+\text{Sb}_2\text{Sn}_3$
2	-	-	-	-	95,37	4,74	Peritektikum $\beta\text{Sn}+\text{Sb}_2\text{Sn}_3$
3	-	-	-	39,63	56,30	4,07	$\text{Ni}_3(\text{Sn,Sb})_4$
4	-	1,32	33,65	30,63	20,64	13,76	Ni_3Si_2
5	-	1,05	34,18	30,26	19,84	14,67	Ni_3Si_2
6	-	1,20	-	40,67	54,88	3,26	$\text{Ni}_3(\text{Sn,Sb})_4$
7	-	2,87	1,48	40,68	52,55	2,42	$\text{Ni}_3(\text{Sn,Sb})_4$
8	-	34,99	15,55	40,21	7,57	1,69	$\text{Ti}_1\text{Ni}_2\text{Si}_2$
9	-	32,57	11,40	40,33	14,48	1,23	$\text{Ti}_1\text{Ni}_2\text{Si}_2$
10	69,63	9,84	0,79	18,53	1,21	-	Ni-SiC

Z obr. 24 vyplýva, že matrica spájky (predstavujúca spektrá 1 a 2) je tvorená peritektickou zmesou $\beta\text{Sn}+\text{Sb}_2\text{Sn}_3$. Spektrá 3,6 a 7, vyskytujúce sa na rozhraní Ni-SiC/spájka zodpovedajú fáze $\text{Ni}_3(\text{Sn,Sb})_4$. Rovnako tak sa na rozhraní nachádza aj fáza Ni_3Si_2 , ktorú predstavujú spektrá 4 a 5. Je teda možné povedať, že došlo k interakcií medzi kompozitným materiálom a spájkou. Distribúciu aktívneho prvku Ti na rozhraní Ni-SiC/spájka potvrdil

výskyt ternárnej fázy $\text{Ti}_1\text{Ni}_2\text{Si}_2$, v spektrech 8 a 9. Spektrum 10 predstavuje základný materiál Ni-SiC.

Na obr. 25 je znázornená mikroštruktúra spájkovaného spoja na rozhraní SiC/Sn5Sb3Ti. Spektrum 1 reprezentuje základný materiál SiC. Spektrá 2,3 a 4 sú tvorené fázou Ni_3Si_2 a vyskytuje sa v nich vysoký obsah Ni, ktorý difundoval zo substrátu Ni-SiC. Interakcia aktívnej zložky spájky Ti, bola zaznamenaná na rozhraní spájka/substrát v spektrách 5 a 6. V tejto reakčnej vrstve sa nachádzal aj nadifundovaný Ni zo substrátu Ni-SiC. Bolo zistené, že oba tieto prvky sa podieľajú na tvorbe spoja. Spektrum 7 je tvorené fázou $\text{Ni}_3(\text{Sn,Sb})_4$ a nachádza sa už v samotnej spájke. Spektrum 8 tvorí peritektikum $\beta\text{Sn} + \text{Sb}_2\text{Sn}_3$. Výsledky bodovej EDX analýzy sú uvedené v tab. 12.



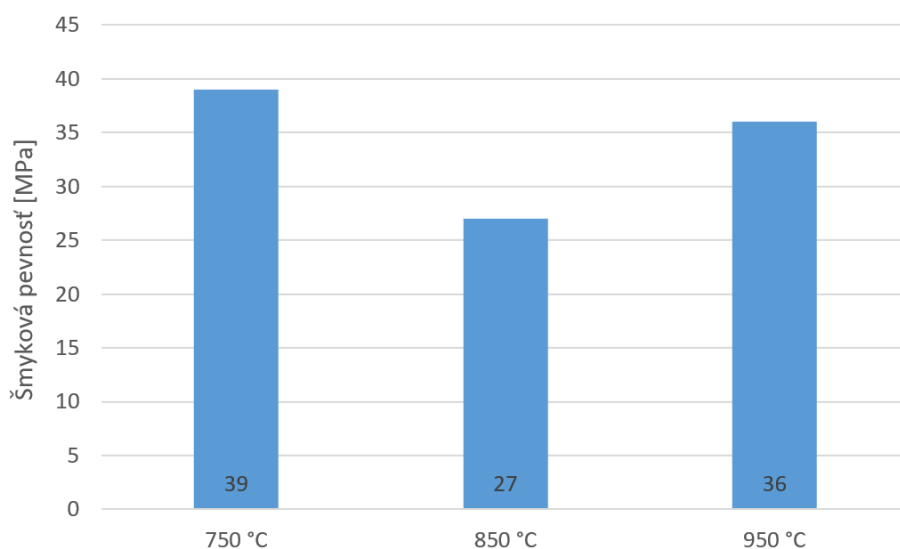
Obr. 25 Bodová energo-disperzná analýza spoja na rozhraní SiC/SnSb5Ti3

Tab. 2 Výsledky bodovej EDX analýzy na rozhraní SiC/SnSb5Ti3 [hm. %]

Spektrum	C	Si	Ti	Ni	Sn	Sb	Fáza
1	44,44	53,56	-	0,63	1,37	-	Substrát SiC
2	-	25,62	-	74,38	-	-	Fáza Ni_3Si_2
3	-	22,59	-	77,41	-	-	Fáza Ni_3Si_2
4	-	22,83	1,29	74,73	1,15	-	Fáza Ni_3Si_2
5	-	27,97	8,46	15,41	44,80	3,36	Prechodová oblasť
6	-	49,81	1,08	2,15	44,93	2,03	
7	-	-	-	26,06	70,33	3,61	Fáza $\text{Ni}_3(\text{Sn,Sb})_4$
8	-	-	-	-	93,57	6,43	Peritektikum $\beta\text{Sn} + \text{Sb}_2\text{Sn}_3$

4.7.1 Pevnosť v šmyku spájkovaných spojov Ni-SiC/SnSb5Ti3/SiC

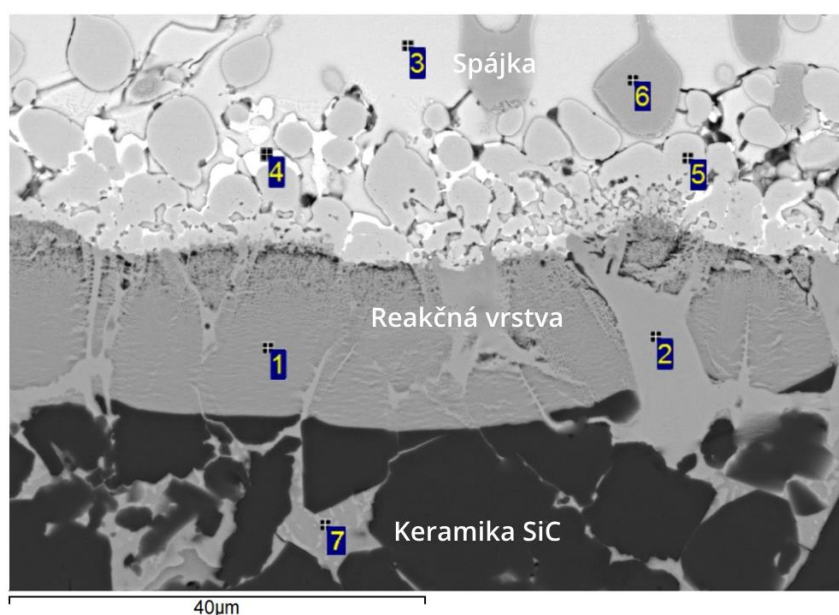
Z dôvodu možnosti aplikovania aktívnej spájky Sn5Sb3Ti v praxi, bolo realizované skúšanie spájkovaných spojov prostredníctvom skúšky šmykovej pevnosti. Tieto merania boli vykonané na 3 vzorkách pre všetky zvolené teploty spájkovania. Grafické znázornenie výsledkov skúšky šmykovej pevnosti je uvedené na obr. 26. Najvyššia priemerná hodnota šmykovej pevnosti bola dosiahnutá pri teplote 750 °C a to konkrétne 39 MPa.



Obr. 26 Šmyková pevnosť spájkovaných spojov Ni-SiC/SiC so spájkou SnSb5Ti3 v závislosti na teplote spájkovania

4.8 Analýza spájkovaných spojov SiC/InAg10Ti4/Ni

Podľa výsledkov analýzy vzorky zmáčavosti sa očakávalo, že aktívny prvok titán (Ti) bude koncentrovaný na rozhraní s keramickým substrátom SiC a vytvorí reakčnú vrstvu tvorenú hlavne fázou TiSi_2 . Mikroštruktúra rozhrania SiC/InAg10Ti4 je zobrazená na obr. 27 a výsledky z bodovej analýzy sú uvedené v tab. 13. Ako naznačila už mapa prvkov, na rozhraní medzi spájkou a keramikou SiC nebola zaznamenaná žiadna koncentrácia titánu zo spájky a s SiC substrátom, hoci je na rozhraní výrazná reakčná vrstva. Titán zostal nerovnomerne rozptýlený v celom objeme spájky a na rozhraní s keramikou SiC nebol potvrdený ani prostredníctvom bodovej analýzy. Bodová analýza naopak potvrdila prítomnosť Ni, okolo 80 hm. % a Si približne 19 hm. %. Potvrdilo sa, že Ni aj Si sa podieľajú na vznik spoja s keramickým substrátom SiC. Si potvrdzuje vzájomnú interakciu medzi spájkou a keramikou SiC, nakoľko sa vo zvýšenej miere nachádza v reakčnej vrstve.



Obr. 27 Záznam z bodovej EDX analýzy na rozhraní SiC/InAg10Ti4

Tab. 3 Záznam z bodovej EDX analýzy na rozhraní SiC/InAg10Ti4 [hm. %]

Spektrum	Si	Ni	Ag	In	Fáza
1	19,45	79,39	-	1,17	Ni ₂ Si
2	19,35	80,65	-	-	Ni ₂ Si
3	0,62	48,45	-	50,93	Ni ₂ In
4	0,52	13,97	57,76	27,76	Ag(In,Ni)
5	-	58,95	-	41,05	Ni ₃ In
6	3,01	90,29	-	6,70	(Ni)
7	31,24	68,76	-	-	NiSi

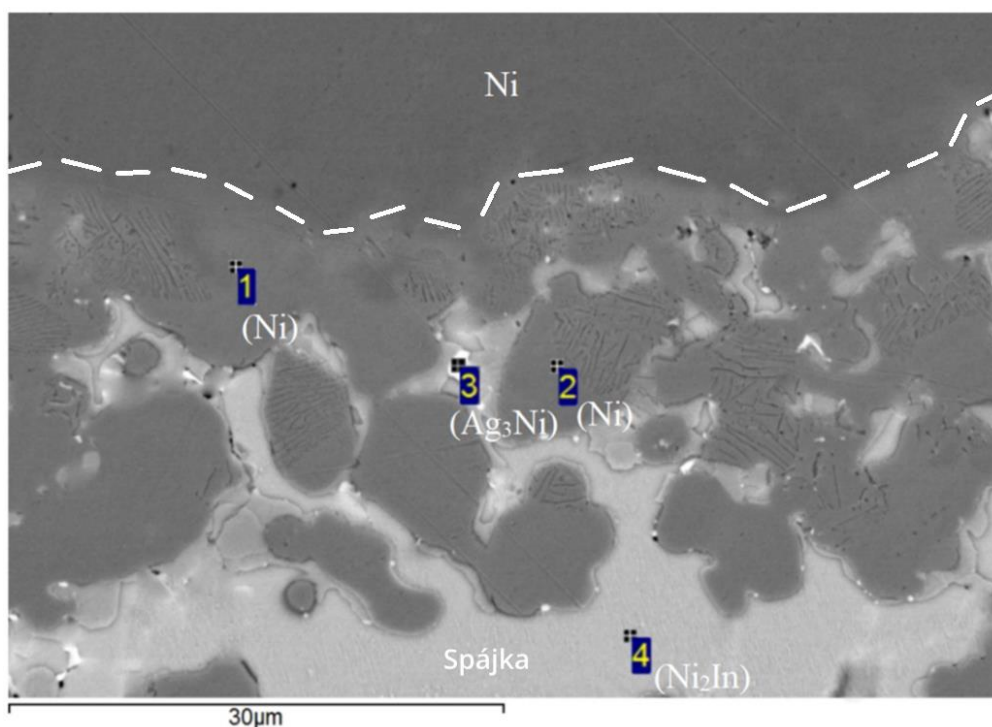
V miestach merania s označením Spektrum 1 a 2 bola zaznamenaná koncentrácia prvkov, ktorá zodpovedá intermetalickej zlúčenine Ni₂Si, čo potvrdzuje interakciu medzi Ni zo základného substrátu a Si v keramickom substráte SiC. Intermetalická fáza Ni₂In bola identifikovaná v mieste merania s označením Spektrum 3.

Svetlosivá oblasť merania s označením Spektrum 4 obsahuje pomer atómov Ag : (Ni + In) približne 50 : 50, čo by zodpovedalo ternárnej fáze Ag(In,Ni), pričom pomer atómov In : Ni = 1 : 1.

Intermetalická fáza Ni₃In bola identifikovaná v mieste merania Spektrum 5.

V mieste merania Spektrum 7 sa nachádza intermetalická zlúčenina NiSi. Táto fáza potvrdzuje interakciu medzi Ni a Si, nakoľko je lokalizovaná v medzizrnovom priestore.

Prechodová oblasť spájkovaného spoja na rozhraní Ni/InAg10Ti4 je znázornená na obr. 28. Rozhranie medzi spájkou a základným substrátom bolo tvorené rovnomernou výraznou prechodovou oblasťou v ktorom boli identifikované intermetalické fázy niklu a india. Prechodové pásmo vzniklo na základe rozpúšťania Ni v tekutej spájke na báze In. Výsledky z bodovej EDX analýzy sú uvedené v tab. 14.



Obr. 28 Záznam z bodovej EDX analýzy na rozhraní Ni/InAg10Ti4

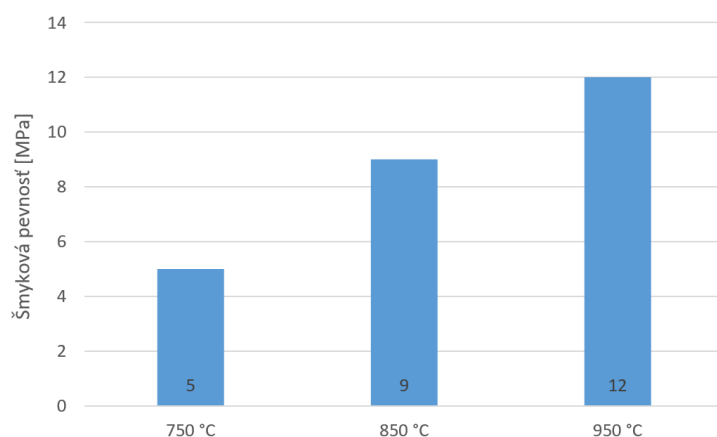
Tab. 14 Výsledky bodovej EDX analýzy na rozhraní Ni/InAg10Ti4 [hm. %]

Spektrum	Si	Ni	Ag	In	Fáza
1	0,4	93,7	-	5,9	(Ni)
2	1,5	88,9	-	9,6	(Ni)
3	-	13,0	87,0	-	Ag ₃ Ni
4	0,5	50,9	-	48,6	Ni ₂ In

Z výsledkov bodovej EDX analýzy vykonanej v prechodovej oblasti Ni/InAg10Ti4 vyplýva, že nastala masívna interakcia medzi Ni a spájkou. V oblasti merania s označením Spektrum 1 a 2 bola identifikovaná oblasť tuhého roztoku niklu (Ni), v ktorom je rozpustené In a do určitej miery aj Si. Metastabilná fáza Ag₃Ni bola identifikovaná v mieste merania s označením Spektrum 3. Intermetalická fáza niklu s označením Ni₂In bola identifikovaná v mieste merania s označením Spektrum 4.

4.8.1 Pevnosť v šmyku spájkovaných spojov SiC/InAg10Ti4/Ni

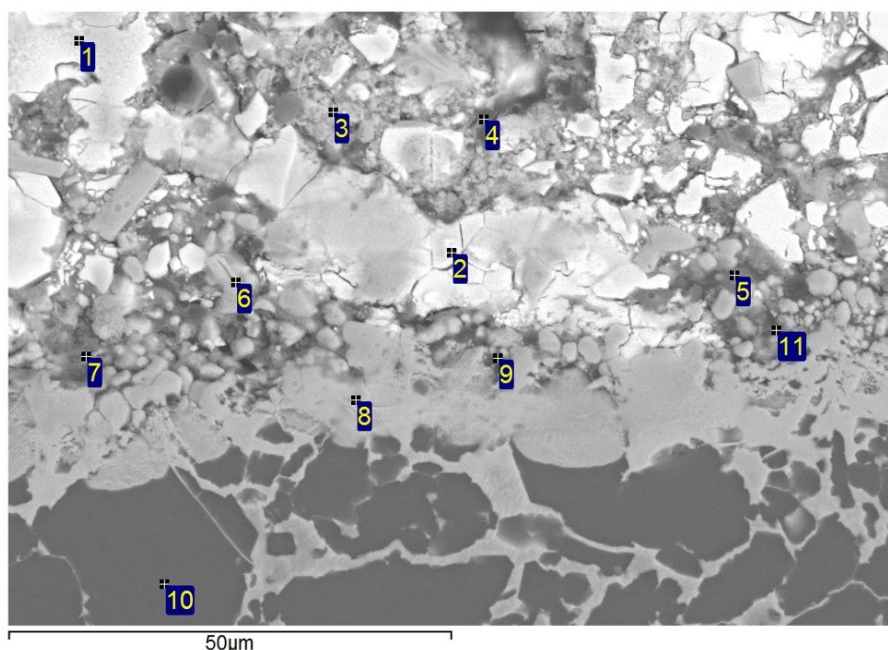
Šmyková pevnosť spájkovaných spojov bola skúmaná z hľadiska možnej budúcej aplikácie spájkovacej zliatiny InAg10Ti4 v praxi. Rovnako ako pri spájkovacej zliatine SnSb5Ti3, bolo meranie vykonané na 3 vzorkách pri 3 rôznych teplotách. Výsledky dosiahnutých priemerných hodnôt šmykovej pevnosti sú zdokumentované na obr. 29. Najvyššia priemerná šmyková pevnosť bola dosiahnutá pri teplote 950 °C a to 12 MPa. Pri tejto teplote bol dosiahnutý aj najmenší uhol zmáčania na keramickom substráte SiC. Z výsledkov je teda možné usúdiť, že s klesajúcim uhlom zmáčania rastie šmyková pevnosť spoja.



Obr. 29 Šmyková pevnosť spájkovaných spojov SiC/Ni so spájkou InAg10Ti4 v závislosti na teplote spájkovania

4.9 Analýza spájkovaných spojov SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC

Na obr. 30 je zobrazený záznam z bodovej energo-disperznej analýzy spájkovaného spoja SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC na rozhraní spájka/substrát, zo strany keramického substrátu SiC. Výsledky z bodovej EDX sú ďalej zdokumentované v tab. 15.



Obr. 30 Bodová EDX analýza na rozhraní spoja SiC/InAg10Ti4

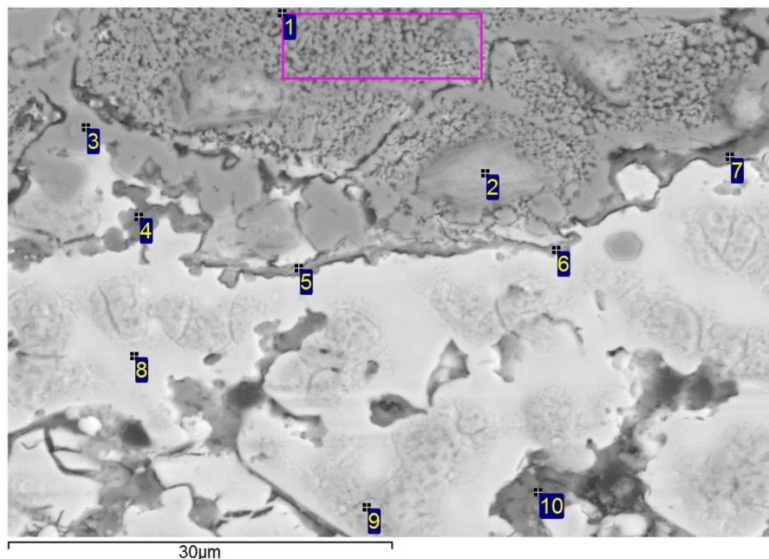
Tab. 15 SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC 850 °C (oblasť substrátu SiC) [hm. %]

Spektrum	Si	Ti	Ni	Ag	In	Fáza
1	2,23	-	34,47	-	63,30	Ni ₂ In ₃
2	-	-	2,06	68,69	29,25	Fáza γ Ag ₂ In
3	21,83	17,96	37,41	3,36	19,44	Interakcia spájky a substrátu
4	22,33	19,39	21,03	6,63	30,62	Interakcia spájky a substrátu
5	30,03	13,34	40,52	-	16,11	Interakcia spájky a substrátu
6	25,72	-	50,30	-	23,98	Heterogénna oblasť
7	24,59	0,40	70,87	-	4,14	Heterogénna oblasť
8	35,47	-	53,97	-	10,56	Ni ₃ Si ₂
9	27,61	0,90	65,95	-	5,54	Heterogénna oblasť
10	99,67	-	0,33	-	-	SiC
11	35,29	2,97	45,01	-	16,73	Heterogénna oblasť

Miesto merania s označením Spektrum 1 sa nachádza v oblasti spájkovacej zliatiny a je tvorené intermetalickou fázou Ni₂In₃, ktorá je v malom množstve kontaminovaná kremíkom zo substrátu. Spektrum 2 je tvorené fázou Fáza γ Ag₂In a aj v tomto prípade došlo ku kontaminácii zo základného materiálu Ni, v množstve približne 2 hm. %. Miesta merania s označením Spektrum 3, 4 a 5 sú umiestnené v spájkovacej zliatine. Dochádza tu k interakcií medzi spájkou a základným substrátom SiC. Spektrum 6 a 7 predstavuje heterogénnu oblasť tvorenú prvkami zo základného substrátu infiltrované In, v prípade spektra 7 aj nepatrným množstvom aktívneho prvku Ti. Fáza Ni₃Si₂ bola identifikovaná v mieste merania Spektrum 8

v reakčnej vrstve na rozhraní spájka/substrát. Spektrá 9 a 11 tvoria heterogénnu oblasť v tesnej blízkosti s reakčnou vrstvou. Spektrum 10 predstavuje samotný základný substrát SiC.

Bodová EDX analýza vykonaná na druhom rozhraní spoja Ni-SiC/InAg10Ti4 je zobrazená na obr. 31. Výsledky z tejto analýzy sa nachádzajú v tab. 16.



Obr. 31 Bodová EDX analýza na rozhraní spoja Ni-SiC/InAg10Ti4

Tab. 16 SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC 850 °C (oblasť substrátu Ni-SiC) [hm. %]

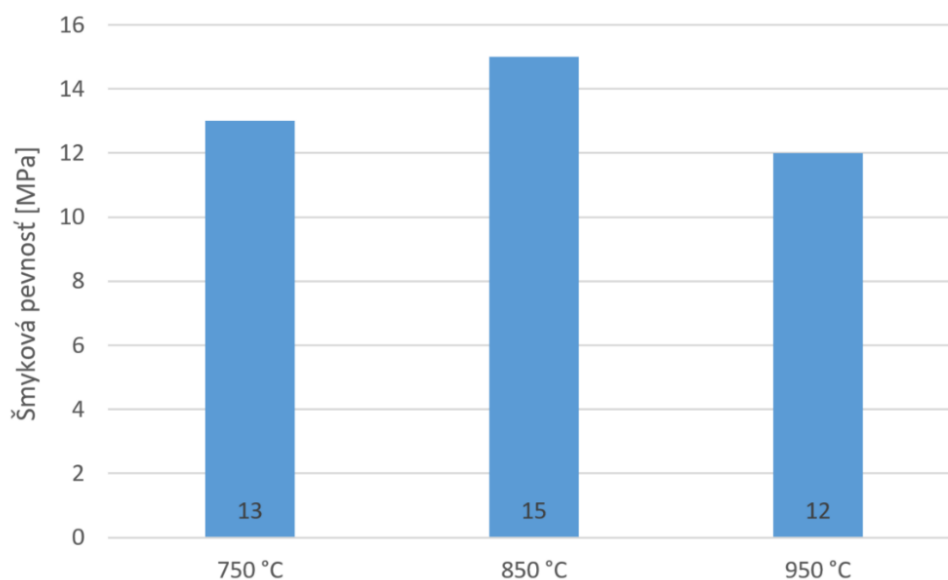
Spektrum	Si	Ti	Ni	Ag	In	Fáza
1	19,71	-	69,98	5,28	5,03	Ni-SiC
2	4,21	-	19,86	6,0	69,94	Infiltrácia In v Ni-SiC
3	22,17	-	75,56	-	2,27	Fáza ϵ -Ni ₃ Si ₂
4	1,03	47,66	9,13	-	42,18	Fáza Ti ₂ (Ag, Ni)
5	0,52	13,67	18,99	9,96	56,86	Rozhranie medzi spájkou a ZM
6	0,76	22,93	14,41	11,17	50,72	Rozhranie medzi spájkou a ZM
7	0,58	43,68	10,29	12,88	32,57	Rozhranie medzi spájkou a ZM
8	-	-	24,51	-	75,49	Fáza Ni ₂ In ₃
9	0,74	-	17,88	-	81,38	Fáza Ni ₂ In ₃
10	1,02	39,88	11,81	-	47,30	Heterogénna oblasť vo fáze Ni ₂ In ₃ s vysokým obsahom Ti

Oblasť merania s označením Spektrum 1 je tvorená základným substrátom Ni-SiC. Základný substrát tvorí aj Spektrum 2 s infiltráciou veľkého množstva In. V reakčnej vrstve s označením Spektrum 3 bola analyzovaná fáza ϵ -Ni₃Si₂. Tmavosivá oblasť v blízkosti reakčnej vrstvy s označením Spektrum 4 je tvorená fázou Ti₂(Ag, Ni). Spektrá 5, 6 a 7 tvoria rozhranie medzi spájkou a základným substrátom Ni-SiC. Do značnej miery tu vystupuje do popredia

aktívna Ti zložka spájky, ktorá sa distribuovala na rozhranie so základným substrátom a tvorí reakčnú vrstvu. Spektrá 8 a 9 nachádzajúce sa v spájkovacej zliatine InAg10Ti4 tvorí fáza Ni_2In_3 . Heterogénnu oblasť vo fáze Ni_2In_3 s vysokým obsahom Ti predstavuje miesto merania s označením Spektrum 10.

4.9.1 Pevnosť v šmyku spájkovaných spojov SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC

Aj pri poslednej kombinácii základných substrátov a spájkovacej zliatiny, teda SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC bol spájkovaný spoj analyzovaný z hľadiska šmykovej pevnosti. Tak ako pri predchádzajúcom meraní, aj v tomto prípade boli použité 3 vzorky pre všetky 3 teploty spájkovania. Dosiahnuté výsledky šmykovej pevnosti spájkovaných spojov sú uvedené v grafe na obr. 32. Z výsledkov vyplýva, že v priemere najvyššiu šmykovú pevnosť dosiahla vzorka spájkovaná pri teplote 850 °C a to konkrétne 15 MPa.



Obr. 32 Šmyková pevnosť spájkovaných spojov SiC/Ni-SiC so spájkou InAg10Ti4 v závislosti na teplote spájkovania

PRÍNOSY DIZERTAČNEJ PRÁCE

Prínosy pre vedu:

- Rozšírenie súčasných poznatkov z problematiky spájkovateľnosti keramických, kovových a kompozitných materiálov aktívnymi spájkovacími zliatinami,
- Získanie nových poznatkov o štruktúre a vlastnostiach spájkovacích zliatin a prechodových oblastí v zhotovených spájkovaných spojoch,
- Získanie poznatkov o mechanických vlastnostiach spájkovacích zliatin a spájkovaných spojov,
- Rozšírenie poznatkov o metóde spájkovania s využitím nepriameho ohrevu elektrónového lúča,
- Objasnenie mechanizmov vzniku spoja pri keramickom, kovovom a kompozitnom substráte.

Prínosy pre prax:

- Návrh spájkovacích zliatin vhodných pre spájanie vysokovýkonových polovodičových súčiastok najmä v elektrotechnickom priemysle,
- Stanovenie vhodných teplôt a parametrov spájkovania pre jednotlivé spájkovacie zliatiny,
- Vykonanie skúšok zmáčavosti a spájkovateľnosti keramického, kovového a kompozitného substrátu.

Prínosy pre pedagogiku:

- Využitie dosiahnutých výsledkov pre výučbu v študijnom predmete Spájkovanie,
- Na základe výsledkov z dizertačnej práce je možné navrhnúť nové témy pre vypracovanie záverečných prác.

ZHODNOTENIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV

Téma dizertačnej práce *Zmäčavosť a interakcia špeciálnych zliatin s využitím ohrevu elektrónového lúča* je v súčasnosti aktuálna najmä pre neustály výskum, vývoj a napredovanie v elektrotechnickom priemysle. Na materiály vo výkonových polovodičových súčiastkach sú kladené čoraz viac náročnejšie požiadavky a tu do popredia začínajú vstupovať najmä progresívne keramické či kompozitné materiály s kovovou maticou. Je dôležité, aby tieto materiály mali rovnaké vlastnosti aj po spájaní s iným typom materiálu. Jednou z technológií, ktorá túto požiadavku spĺňa je spájkovanie.

Materiály, ktoré boli v predloženej práci spájkované boli nikel s čistotou 4N, keramický materiál SiC a kompozitný materiál Ni-SiC s niklovou maticou. Za účelom vytvorenia vyhovujúcich spájkovaných spojov a vzoriek zmáčavosti bolo potrebné navrhnuť spájkovacie zliatiny, ktoré budú z hľadiska požiadaviek na kvalitu spoja, mechanické, ekonomické či environmentálne vlastnosti vhodné. Spájkovacie zliatiny boli do dizertačnej práce vybraté na základe potrieb praxe, prehľadu odbornej literatúry a predchádzajúceho výskumu. Boli zvolené dve spájkovacie zliatiny, jedna na báze Sn a druhá na báze In. Pre potreby vysokej čistoty spájkovaných spojov v elektrotechnickom priemysle a v dôsledku potreby vysokoteplotnej aktivácie aktívnej zložky spájkovacích zliatin bola na predprípravu spájkovaných spojov zvolená technológia spájkovania ultrazvukom a následne boli spoje spájkované pomocou ohrevu elektrónovým lúčom vo vákuu.

Pred zhotovením spájkovaných spojov a vzoriek zmáčavosti bola vykonaná analýza spájkovacích zliatin SnSb5Ti3 a InAg10Ti4. Teploty tavenia spájok boli stanovené pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC). Ohrev prebiehal rýchlosťou 5 °C/min do 550 °C vo vákuovej komore s prietokom Ar 4N 50 ml/min. Z meraní bolo možné pozorovať jediný vrchol pri teplote 248 °C pre obe zliatiny. Pre InAg10Ti4 bol prvý teplotný vrchol pri 146 °C (eutektická transformácia), druhý pri 178 °C (peritektická reakcia), tretí pri 215 °C a štvrtý pri 246 °C.

Bodová SEM/EDX analýza identifikovala v SnSb5Ti3 intermetalické fázy $\text{Ti}_6(\text{Sb},\text{Sn})_5$, TiSbSn a $\text{Sn} + \text{Sb}_3\text{Sn}_2$, a v InAg10Ti4 fázy AgIn_2 , $\text{Ti}_{18}\text{In}_7$ a $(\text{In}) + \text{Ti}_3\text{In}_4$. Mechanické vlastnosti spájkovacích zliatin boli skúšané na pevnosť v ťahu, kde SnSb5Ti3 dosiahla priemernú pevnosť 40 MPa a InAg10Ti4 13 MPa. Prítomnosť Ti v SnSb5Ti3 zvyšuje pevnosť vďaka tvorbe intermetalických fáz, zatiaľ čo nízka pevnosť InAg10Ti4 je spôsobená indiom, ktoré má pevnosť len 2-4 MPa.

Skúška zmačavosti prebiehala pri teplotách 750, 850 a 950 °C na keramike SiC a kompozitnom substráte Ni-SiC. Výsledky ukázali, že so zvyšujúcou sa teplotou klesá uhol zmačania. Pri 750 °C bola zmačavosť vyhovujúca na všetkých vzorkách okrem InAg10Ti4 na Ni-SiC, kde spájka nezmáčala povrch. Pri 950 °C boli dosahované výborné hodnoty uhlov zmačavosti: 13° pre InAg10Ti4 na Ni-SiC a 35° pre SnSb5Ti3 na SiC. Mikroštruktúrne analýzy ukázali, že distribúcia aktívnej Ti zložky na rozhraní substrát/spájka vedie k tvorbe reakčnej vrstvy a zmačaniu substrátu, s identifikáciou viacerých Ti intermetalických fáz v reakčných vrstvách.

Spájkované spoje analyzované pri 850 °C vykazovali dobré hodnoty zmačavosti, pričom pri vyšších teplotách môže dochádzať k vyparovaniu niektorých zložiek spájok. Spoje SiC/SnSb5Ti3 vytvorili zreteľné reakčné vrstvy obsahujúce Ti, čo viedlo k tvorbe spoja. Na rozhraní s kovovým Ni a kompozitom Ni-SiC tvoril reakčnú vrstvu najmä nikel podporený Ti zo spájky. V reakčných vrstvách boli na strane SiC identifikované intermetalické fázy Ti₂Ni₃Si a na strane Ni fázy Ti₂Sn₃, Ni₃Sn₄, Ni₃(Sn,Sb)₇. Pri spojoch SiC/InAg10Ti4/Ni bola reakčná vrstva tvorená najmä niklovou fázou Ni₂In, pričom šírka tejto vrstvy bola približne 20 μm. Na rozhraní Ni-SiC/InAg10Ti4 bola reakčná vrstva tvorená Ti fázou Ti₂(Ag, Ni) a ε-Ni₃Si₂.

Najvyššia šmyková pevnosť pre spoje SiC/SnSb5Ti3/Ni bola dosiahnutá pri teplote 850 °C, s priemernou hodnotou 39 MPa. Spoje SiC/SnSb5Ti3/Ni-SiC vykazovali najvyššie hodnoty pri 750 °C s priemernou pevnosťou 39 MPa. Pre spoje SiC/InAg10Ti4/Ni bola najlepšia pevnosť dosiahnutá pri 950 °C s priemernou hodnotou 12 MPa. Spoje SiC/InAg10Ti4/Ni-SiC dosahovali najvyššiu šmykovú pevnosť pri teplote 850 °C s priemernou hodnotou 15 MPa.

Výsledky dizertačnej práce sú aktuálne a nasledujú súčasný trend v oblasti spájkovania progresívnych materiálov najmä v elektrotechnickom priemysle. Experimentálna časť bola navrhnutá v súlade s aktuálnymi publikáciami v danej problematike. Práca má prínos pre pokračovanie vo výskume spájkovania ďalších typov materiálov a spájkovacích zliatin.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

CHEN, Guoqing, Xi SHU, Junpeng LIU, Bo ZHANG, Binggang ZHANG a Jicai FENG, 2019. Electron beam hybrid welding-brazing of WC-Co/40Cr dissimilar materials. *Ceramics International* [online]. 2019. ISSN 02728842. Dostupné na: doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.088

CHEN, Sinn Wen, 2009. *Phase stability, phase transformations, and reactive phase formation* [online]. 2009. Dostupné na: doi:10.1007/s11837-009-0012-z

CHEN, Xiaoguang, Ruishan XIE, Zhiwei LAI, Lei LIU, Jiuchun YAN a Guisheng ZOU, 2017. Interfacial Structure and Formation Mechanism of Ultrasonic-assisted Brazed Joint of SiC Ceramics with Al[Si]12Si Filler Metals in Air. *Journal of Materials Science and Technology* [online]. 2017. ISSN 10050302. Dostupné na: doi:10.1016/j.jmst.2016.03.016

CHIDAMBARAM, Vivek, Jesper HATTEL a John HALD, 2011. High-temperature lead-free solder alternatives. *Microelectronic Engineering* [online]. 2011. ISSN 01679317. Dostupné na: doi:10.1016/j.mee.2010.12.072

HAN, Ke, Ting WANG, Shijie CHANG, Qi TANG a Binggang ZHANG, 2020. Interface characteristics and mechanical property of titanium/steel joint by electron beam brazing with 72Ag-28Cu filler metal. *Journal of Manufacturing Processes* [online]. 2020. ISSN 15266125. Dostupné na: doi:10.1016/j.jmapro.2020.09.049

KIRKWOOD, P., 1994, *Ceramics in energy applications*, Dostupné na internete: https://books.google.sk/books?hl=sk&lr=&id=LFYJAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA353&dq=HANSON,+W.+Ceramic+Joining&ots=7alr0YftPE&sig=6Hol_YQf4ACTdyCpSL9ZgXw8rk0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

KOLEŇÁK, R., P. ŠEBO, M. PROVAZNÍK, M. KOLEŇÁKOVÁ a K. ULRICH, 2011. Shear strength and wettability of active Sn_{3.5}Ag₄Ti(Ce,Ga) solder on Al₂O₃ ceramics. *Materials and Design* [online]. 2011. ISSN 02641275. Dostupné na: doi:10.1016/j.matdes.2011.03.022

KOLEŇÁK, R., PRACH, M. 2015. *Spájkovanie*, STU Bratislava, ISBN 978-80-227-4327-3
KROUPA, Ales, Dag ANDERSSON, Nick HOO, Jeremy PEARCE, Andrew WATSON, Alan DINSDALE a Stuart MUCKLEJOHN, 2012. *Current problems and possible solutions in high-temperature lead-free soldering* [online]. 2012. Dostupné na: doi:10.1007/s11665-012-0125-3

LI, Yuxiang, Chao CHEN, Ruixiang YI a Yawen OUYANG, 2020. *Review: Special brazing and soldering* [online]. 2020. Dostupné na: doi:10.1016/j.jmapro.2020.10.049

MAZULLAH, Muhammad SADIQ, Maaz KHAN, Abdul MATEEN, Muhammad SHAHZAD, Kareem AKHTAR, Jawad KHAN, SHAHZAD, Kareem AKHTAR a Jawad KHAN, 2021. Thermal aging impact on microstructure, creep and corrosion behavior of lead-free solder alloy (SAC387) use in electronics. *Microelectronics Reliability* [online]. 2021. ISSN 00262714. Dostupné na: doi:10.1016/j.microrel.2021.114180

S-Bond Technologies, 2011, Ceramic to Metal Bonding, [cit. 2022-2-7]. Dostupné na internete: <https://s-bond.com/blog/ceramic-metal-bonding-part-one/>

U-BONDER, How ultrasonic soldering works ©2021 [cit. 2022-05-03]. Dostupné na internete: <https://www.u-bonder.com/how-ultrasonic-soldering-works/>

VIANCO, PT, FM HOSKING a JA REJENT, 1996. Ultrasonic Soldering for Structural and Electronic Applications. *Welding Journal*. 1996.

WĘGŁOWSKI, M. St, S. BŁACHA a A. PHILLIPS, 2016. Electron beam welding - Techniques and trends - Review. *Vacuum* [online]. 2016. ISSN 0042207X. Dostupné na: doi:10.1016/j.vacuum.2016.05.004

WU, Bingzhi, Weibing GUO, Jingshan HE, Ziyang XIU a Jiuchun YAN, 2018a. Microstructure evolution of SiC/SiC joints during ultrasonic-assisted air bonding using a Sn–Zn–Al alloy. *Ceramics International* [online]. 2018. ISSN 02728842. Dostupné na: doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.169

ZENG, Guang, Stuart MCDONALD a Kazuhiro NOGITA, 2012. *Development of high-temperature solders: Review* [online]. 2012. Dostupné na: doi:10.1016/j.microrel.2012.02.018

ŽÚBOR, P., KOLEŇÁK, R., Aktívne cínové spájky pre spoje keramika-kov, [cit. 2022-5-7]. Dostupné na internete: https://www.mtf.stuba.sk/buxus/docs/internetovy_casopis/2003/1/zubor.pdf

ZOZNAM PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC01 KOLEŇÁK, Roman - KOSTOLNÝ, Igor - DRÁPALA, Jaromír - URMINSKÝ, Ján - PLUHÁR, Alexej - BABINCOVÁ, Paulína [Zacková, Paulína] - DRIMAL, Daniel. Study of Wettability and Solderability of SiC Ceramics with Ni by Use of Sn-Sb-Ti Solder by Heating with Electron Beam in Vacuum. In *Materials*. Vol. 15, iss. 15 (2022), s. 1-21. ISSN 1996-1944 (2022: 3.400 - IF, Q2 - JCR Best Q, 0.563 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.3390/ma15155301 ; SCOPUS: 2-s2.0-85137145451 ; WOS: 000840225200001 ; CC: 000840225200001.

Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie od 2022: V3

ADC02 KOLEŇÁK, Roman - PLUHÁR, Alexej - DRÁPALA, Jaromír - BABINCOVÁ, Paulína [Zacková, Paulína] - PAŠÁK, Matej. Characterization of Zn-Mg-Sr Type Soldering Alloy and Study of Ultrasonic Soldering of SiC Ceramics and Cu-SiC Composite. In *Materials*. Vol. 16, iss. 10 (2023), art. no. 3795, s. 1-21. ISSN 1996-1944 (2022: 3.400 - IF, Q2 - JCR Best Q, 0.563 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.3390/ma16103795 ; SCOPUS: 2-s2.0-85160435520 ; WOS: 000998310400001 ; CC: 000998310400001.

Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie od 2022: V3

ADC03 KOLEŇÁK, Roman - PLUHÁR, Alexej - DRÁPALA, Jaromír - GOGOLA, Peter - PAŠÁK, Matej - SLOBODA, Mikuláš. Characterization of an Active Soldering Zn-Mg Alloy and the Study of Ultrasonic Soldering of SiC Ceramics with Copper Substrate. In *Applied Sciences*. Vol. 14, iss. 4 (2024), s. 1-18. ISSN 2076-3417 (2022: 2.700 - IF, Q2 - JCR Best Q, 0.492 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.3390/app14041504 ; SCOPUS: 2-s2.0-85192469225 ; WOS: 001170027200001 ; CC: 001170027200001.

Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie od 2022: V3

ADE Vedecké práce v ostatných zahraničných časopisoch

ADE01 KOSTOLNÝ, Igor - KOLEŇÁK, Roman - PLUHÁR, Alexej - MELUŠ, Tomáš - BABINCOVÁ, Paulína [Zacková, Paulína] - PAŠÁK, Matej. Investigation of ultrasound assisted soldering of SiC ceramic by Zn-Al-Ga high-temperature solder. In *International Journal of Scientific and Technical Research in Engineering*. Vol. 7, iss. 3 (2022), s. 1-8. ISSN 2581-9941.

Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie od 2022: V3

ADF Vedecké práce v ostatných domácich časopisoch

- ADF01 KOLEŇÁK, Roman - PLUHÁR, Alexej - DRÁPALA, Jaromír - BABINCOVÁ, Paulína [Zacková, Paulína] - PAŠÁK, Matej - SLOBODA, Mikuláš. Štúdium aktívnej spájky na báze Zn-Mg-Sr a ultrazvukové spájkovanie SiC s kompozitom Cu-SiC. In *Zvárač - profesionál*. Roč. 21, č. 2 (2024), s. 9-13. ISSN 1336-5045. Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: V3
- ADF02 PLUHÁR, Alexej - KOLEŇÁK, Roman - BABINCOVÁ, Paulína [Zacková, Paulína] - DŘÍMAL, Daniel. Štúdium zmačavosti a interakcie aktívnej spájky SnSb5Ti3 na kompozitnom substráte pomocou ohrevu elektrónovým lúčom. In *Zvárač - profesionál*. Roč. 20, č. 1 (2023), s. 9-11. ISSN 1336-5045. Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: V3

ADM Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS

- ADM01 KOLEŇÁK, Roman - PLUHÁR, Alexej - KOSTOLNÝ, Igor - DRÁPALA, Jaromír. Research of the new soldering alloys based on Sn-Sr and Sn-Ag-Sr. In *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*. Vol. 69, iss. 10 (2021), s. 46-51. ISSN 2231-5381 (2021). V databáze: DOI: 10.14445/22315381/IJETT-V69I10P207 ; SCOPUS: 2-s2.0-85117234748. Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie od 2022: V3

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

- AFD01 PLUHÁR, Alexej - KOLEŇÁK, Roman - KOSTOLNÝ, Igor - BABINCOVÁ, Paulína [Zacková, Paulína] - DŘÍMAL, Daniel. Výskum spájkovania keramiky SiC a Ni elektrónovým lúčom. In *Technológia zvarania 2020 - Technológia rozvoja priemyslu Európskej únie : vedecký seminár, 12.11.2020, Bratislava*. 1. vyd. Trnava : AlumniPress, 2020, S. 1-7. ISBN 978-80-8096-275-3. Kategória publikácie od 2022: V2
- AFD02 PLUHÁR, Alexej - KOLEŇÁK, Roman - KOSTOLNÝ, Igor - BABINCOVÁ, Paulína [Zacková, Paulína] - DŘÍMAL, Daniel. Výskum spájkovania kombinácie keramika/kov pri ohreve elektrónovým lúčom. In *Technológia zvarania 2021 : Technológia rozvoja priemyslu Európskej únie, 10.novembra 2021, Bratislava*. 1. vyd. Trnava : AlumniPress, 2021, S. 1-6. ISBN 978-80-8096-287-6. Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: V2

AFD03 PLUHÁR, Alexej - KOLEŇÁK, Roman - BABINCOVÁ, Paulína [Zacková, Paulína] - DŘÍMAL, Daniel. Výskum zmačavosti aktívnej spájkovacej zliatiny na báze Sn-Sb-Ti na kompozitnom substráte Ni-SiC pri ohreve elektrónovým lúčom. In *Technológia zvarania 2022 - Technológia rozvoja priemyslu Európskej únie*. 1. vyd. Trnava : AlumniPress, 2022, S. 1-7. ISBN 978-80-8096-294-4.
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: V2

AGJ Autorské osvedčenia, patenty, objavy

AGJ01 KOLEŇÁK, Roman - PLUHÁR, Alexej. *Mäkká aktívna spájka na báze Zn s prídavkom Mg a Ti, prípadne Al a spôsob spájkovania : prihláška úžitkového vzoru č. 92-2023, dátum podania prihlášky: 01.06.2023, stav: zverejnená prihláška úžitkového vzoru, dátum zverejnenia prihlášky: 27.09.2023, Vestník ÚPV SR č. 18/2023*. Banská Bystrica : Úrad priemyselného vlastníctva SR, 2023. 6 s. Dostupné na internete: <<https://wbr.indprop.gov.sk/WebRegistre/UzitkovyVzor/Detail/92-2023?csrt=14118721443424382186#>>.
Typ výstupu: prihláška úžitkového vzoru; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: D1

AGJ02 KOLEŇÁK, Roman - PLUHÁR, Alexej. *Mäkká aktívna spájka na báze Zn s prídavkom Mg a Ti, prípadne Al a spôsob spájkovania : prihláška úžitkového vzoru č. 92-2023, dátum podania prihlášky: 01.06.2023, dátum zverejnenia prihlášky: 27.09.2023, Vestník ÚPV SR č. 18/2023, stav: zapísaný, platný, úžitkový vzor č. 9940, dátum oznámenia o zápise úžitkového vzoru: 24.01.2024, Vestník ÚPV SR č. 2/2024*. Banská Bystrica : Úrad priemyselného vlastníctva SR, 2024. 6 s. Dostupné na internete: <<https://wbr.indprop.gov.sk/WebRegistre/UzitkovyVzor/Detail/92-2023?csrt=9825846171526309142#>>.
Typ výstupu: úžitkový vzor; Výstup: domáci; Kategória publikácie od 2022: D1

Štatistika: kategória publikačnej činnosti do 2021

ADC	Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch	3
ADE	Vedecké práce v ostatných zahraničných časopisoch	1
ADF	Vedecké práce v ostatných domácich časopisoch	2
ADM	Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS	1
AFD	Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách	3
AGJ	Autorské osvedčenia, patenty, objavy	2
Súčet		12