



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Villamosmérnöki és Informatikai Kar
Elektronikai Technológia Tanszék



Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Funkcionális Határfelületek Kutatócsoport

Máté Lilla Szilvia

**GERMÁNIUMMAL ÖTVÖZÖTT SNAGCU
ÓLOMMENTES FORRASZHUZALOK
ELEKTROKÉMIAI KORRÓZIÓS
VIZSGÁLATAI**

KONZULENS

Dr. Medgyes Bálint

KÜLSŐ KONZULENS

Dr. Felhősi Ilona

BUDAPEST, 2021

Tartalomjegyzék

Összefoglaló	4
Abstract.....	6
1 Bevezetés	8
1.1 Forrasztás	8
1.1.1 Forrasztás fogalma, jelentősége	8
1.1.2 Forrasztás folyamata	8
1.1.3 Forrasztási módszerek.....	8
1.2 Forrasztáshoz használt forrasztóanyagok	9
1.2.1 Folyasztószer jelentősége	9
1.2.2 Forrasztók megjelenési formái.....	10
1.3 Ólommentes forrasztóanyagok bevezetése	10
1.3.1 Áttérés az ólommentes forrasztóanyagokra	10
1.3.2 Ólommentes forrasztók összetétele.....	11
2 Szakirodalmi áttekintés	12
2.1 Elektrokémiai bevezetés	12
2.1.1 Elektrokémiai folyamatok.....	12
2.1.2 Elektrokémiai rendszer részei.....	12
2.2 Korrózió fogalma, tulajdonságai.....	12
2.2.1 Korrózió fogalma	12
2.2.2 Korrózió típusai	12
2.2.3 Korróziót befolyásoló tényezők.....	13
2.2.4 Korrózió folyamata	14
2.2.5 Elektrokémiai korrózió bekövetkezésének feltételei	15
2.3 Korróziósebesség meghatározásának módszerei	16
2.3.1 Analitikai-elektroanalitikai módszerek.....	16
2.3.2 Elektrokémiai módszerek	16
2.4 Voltammetriás mérések	17
2.5 Ólommentes forrasztóanyagok korróziós irodalma	19
3 Mérés tervezésének kidolgozása.....	22
3.1 Vizsgált forrasztóanyagok	22
3.2 Mérés és megfigyelési módszerek	22
4 Minta előkészítés, mérési elrendezés összeállítása	24

4.1 Minták előkészítése.....	24
4.2 Mérési elrendezés összeállítása	25
5 A korrózió potenciálfüggésének vizsgálata.....	27
5.1 Mérések célja	27
5.2 Mérési paraméterek.....	27
5.3 Mérési eredmények ábrázolása és kiértékelése.....	27
5.3.1 A referencia forrasztótvözet mérési eredményei	31
5.3.2 A germánium tartalmú forrasztótvözetek mérési eredményei	33
5.3.3 Forrasztótvözetek összehasonlítása	38
6 Mikroszkópos felvételek elemzése	41
6.1 Optikai mikroszkópos vizsgálatok	41
6.1.1 Felvételek elkészítése	41
6.1.2 Felvételek kiértékelése.....	42
6.2 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	46
6.2.1 Felvételek elkészítése	46
6.2.2 Felvételek kiértékelése, a korrodált felület elemanalízise	47
7 Konklúzió.....	54
8 További tervek, lehetőségek.....	56
9 Köszönetnyilvánítás	57
Irodalomjegyzék.....	58
Ábrajegyzék.....	60
Táblázatok jegyzéke	62
Rövidítések jegyzéke.....	63
1. melléklet: Optikai mikroszkópos felvételek	64
2. melléklet: Elektronmikroszkópos felvételek	73
3. melléklet: Elemanalízis eredményei	82

Összefoglaló

A forrasztás technológiájának a mikroelektronikai rendszerekben nagyon nagy szerepe van. Segítségével teremthető meg a villamos, mechanikai és kémiai összeköttetés az alkatrészek és a hordozó, a nyomtatott huzalozású lemez (NyHL) között.

2006-ban bevezetésre került a RoHS direktíva, ami az egészségre és környezetre káros anyagok elektromos és elektronikus berendezésekben való alkalmazásának korlátozását foglalta magába. Az irányelv többek között az ólom alkalmazására rendelt el korlátozást, így a forrasztás technológiájára is jelentős hatással volt. Ekkor kezdtek el új összetételű forrasztótvözeteket kidolgozni, továbbá különböző ötvözőelemek hatását vizsgálni, hogy megtalálják a legmegfelelőbb forrasztóanyagot, amely jól tudja pótolni az ólomtartalmú elődeit.

Ilyen ötvözőelem (többek között) a nikkell, a bizmut, az indium, a cink, az antimon és a mangán mellett a germánium is. A germániumnak több kedvező hatása is ismert a forrasztók nedvesíthetőségére, mikrostruktúrájára és mechanikus tulajdonságaira. A kedvező forrasztóhatósági tulajdonságok mellett azonban fontos figyelembe venni a germánium korróziós viselkedésre gyakorolt hatását is, mivel adott esetben a negatív hatás működési problémákhoz vezethet, így rontva az elektronikus áramkörök megbízhatóságát. A szakirodalom ezzel kapcsolatban szűkszavúan fogalmaz és több kérdést is nyitva hagy.

Jelen dolgozatban emiatt az elektrokémia területén elterjedten alkalmazott lineáris voltammetria módszerét választottam, hogy részletesen vizsgálhassam a germánium tartalmú forrasztók korróziós viselkedését. Munkám során három forrasztótvözet, a SAC305-ös ötvözet (mint referencia) és két germániummal ötvözött SAC forrasztótvözet (SAC305+0,1Ge, SAC0305+0,1Ge) korróziós viselkedését vizsgáltam 3,5 tömeg%-os NaCl oldatban, voltammetriás mérések és mikroszkópos felvételek segítségével.

A voltammetriás mérések során a polarizáció végpotenciálját úgy választottam meg az egyes mérések folyamán, hogy a polarizációs görbe jellemző tartományaiban vizsgálhassam a germánium és az ezüsttartalom csökkentésének hatását a forrasztótvözetek E_{corr} , i_{corr} , E_{break} , $\Delta E = E_{\text{break}} - E_{\text{corr}}$, E_{crit} és i_{max} jellemző értékeire, így megismerve a forrasztók korróziós viselkedését. Vizsgálataim során azt tapasztaltam, hogy a forrasztók polarizációs görbéinek menetét a germánium nem befolyásolta. Az

ötvözetek $\Delta E = E_{\text{break}} - E_{\text{corr}}$ potenciálkülönbsége – ami a lokális korrózió hajlamra jellemző érték - a germániumos ötvözetek esetén átlagosan 60 mV-tal nagyobb értékű volt, mint a referenciáé, ami a germánium pozitív hatását mutatta. A jellemző áramsűrűség értékekben, azaz a fémoldódás sebességében nem adódtak számottevő különbségek a germánium hatására.

A végpotenciál különböző megválasztásával további célom az volt, hogy megfigyeljem és összehasonlítsam az egyes ötvözetek korrodált felületének morfológiáját a polarizáció különböző fázisaiban. Így az elektrokémiai mérések után a korrózióban részt vett felületekről optikai és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket készítettem, továbbá energiadisziperzív röntgenspektrometriával (EDS) vizsgáltam a felületek kémiai elemösszetételét. Az optikai felvételek alapján elmondhatjuk, hogy -0,4 V potenciálon, ahol még az áramsűrűség értéke kicsi volt, mindhárom forrasztótvözet felületén a csiszolásból eredő barázdáltság volt felismerhető, korróziós elváltozás nem történt. Ahogy tovább nőtt a potenciál, és elkezdett nőni az áramsűrűség értéke, mindegyik ötvözet esetén jelentős morfológiai változások következtek be, korróziós termék keletkezett a forrasztótvözetek felszínén, továbbá egyre nagyobb lokális elváltozások alakultak ki. A pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek alapján is azt tapasztaltam, hogy -0,2 V potenciálon mindhárom ötvözet esetén megjelent egy lemezes szerkezetű réteg, amely ezután az egész potenciáltartományban jelen volt. Az elemanalízis alátámasztotta, hogy ez a réteg valószínűleg $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ összetételű lehet, ami a szakirodalom alapján az ólommentes forrasztanyagokra jellemző korróziós termék is egyben. Ezen felvételek is azt mutatták, hogy ahogy nőtt a potenciál értéke, egyre több és drasztikusabb lokális elváltozás történt. A mikroszkópos mérések során a germániumnak nem tapasztaltam olyan hatását, amely megváltoztatta volna a korróziós termék szerkezetét vagy az ötvözet korróziójának mértékét.

Összességében a szakdolgozat keretein belül végzett munkám alapján elmondható, hogy az ezüsttartalom tized részére csökkentése nem volt jelentős negatív hatással a forrasztótvözet korróziós viselkedésére, továbbá a germánium a forrasztótvözet korróziós viselkedését nem rontotta, így az egyéb kedvező forrasztástechnológiai hatásai miatt alkalmas ötvözője lehet az ólommentes forrasztóknak.

Abstract

The soldering technology plays a very important role in the microelectronics systems. It is used to create electrical, mechanical and chemical connection between the electric components and the substrate; the printed wiring board (PWB).

In 2006 the RoHS directive was introduced, which included restrictions on the use of substances, which are harmful to health and the environment, in the electrical and electronic equipments. The directive also imposed a restriction on the use of lead and thus had a significant impact on the soldering technology. Therefore, the development of the solder alloys with new composition has begun. To find the most suitable lead-free solders as replacement of lead-bearing ones, the effect of various alloying candidate elements was investigated.

Such alloying elements are nickel, bismuth, indium, zinc, antimony, manganese and germanium. There are several known beneficial effects of germanium on the wetting behavior, microstructure and mechanical properties of solders. However, in addition to the favorable solderability properties, it is also important to observe more particularly the effect of germanium on the corrosion behavior. Corrosion can lead to functional problems, thus degrading the reliability level of the electronic circuits. Still, the literature is not deeply addressing the corrosion behavior on germanium-alloyed lead-free Sn-Ag-Cu (SAC) alloys and leaves several open questions.

Therefore, in this work, the method of linear sweep voltammetry (LSV), widely used in the field of electrochemistry was chosen in order to study the corrosion behavior of germanium-alloyed SAC solder alloys. During my work, I investigated the corrosion behavior of three lead-free solder alloys; the SAC305 alloy (as reference) and two SAC solder alloys alloyed with different germanium content (SAC305+0.1Ge, SAC0305+0.1Ge) in 3.5 wt% NaCl aqueous solution using LSV and different microscopic methods.

During the LSV measurements, the effect of the germanium and silver content on the corrosion behaviour was investigated. Therefore, the characteristic values such as E_{corr} , i_{corr} , E_{break} , $\Delta E = E_{\text{break}} - E_{\text{corr}}$, E_{crit} and i_{max} of the alloys were detected and calculated from the polarization curves at the different potential ranges. In my studies I have found that the course of the polarization curves of the solders was not affected by germanium

content. The ΔE potential difference of the alloys - which is a characteristic value for the localised corrosion tendency - was 60 mV higher in the case of germanium alloys compare to the reference, which indicates the positive corrosion related effect of germanium. There were no significant differences in the characteristic current density values, i.e. in the rates of metal dissolution between germanium alloyed solders and reference.

By choosing different end point potentials, my further goal was to observe and compare the morphology of the corroded surfaces of each alloy in the different phases of the polarization. So after the LSV measurements, optical and scanning electron microscope (SEM) images were taken on the surfaces which were involved in the corrosion. The chemical element composition of the surfaces was examined by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Based on the optical images, it can be stated, that the value of the current density was still small in case of -0.4 V. Grooves from polishing was recognizable in each cases on the surface and no morphological corrosion changes have occurred. As the potential value increased, the value of current density was increasing as well resulting in significant morphological changes on the alloys, where corrosion products were formed on the surface of the solder alloys. More severe local damages were also developed. Based on SEM images, I have also found that a plate-structured layer appeared at the -0.2 V potential in all cases and the structure remained the same in the whole potential range. Elemental analysis confirmed that in agreement with the literature, this layer most probably had a $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ composition, which is a typical corrosion product of lead-free solders. These investigations also showed that increased potential results in more drastic local changes occurring on the corroding surfaces. Based on these results microscopic investigations have not revealed any effect of germanium in terms of corrosion resistance.

In conclusion, the silver content reduction did not show significant negative effect and germanium content increase did not have a negative impact on the corrosion behavior of SAC305+0.1Ge, SAC0305+0.1Ge solder alloys. As germanium has favorable impacts on solderability, it can be a good choice as alloying element in lead-free SAC alloys.

1 Bevezetés

1.1 Forrasztás

1.1.1 Forrasztás fogalma, jelentősége

Forrasztásnak nevezzük azt a folyamatot, amikor két fémeket össze egy harmadik, az összekötendő anyagoknál alacsonyabb olvadáspontú ötvözet segítségével. Ezt az ötvözetet nevezzük forraszanyagnak. Az összeköttetés hő hatására jön létre úgy, hogy csak a forraszanyag olvad meg, míg az összekötni kívánt fémek nem. A forraszanyag segítségével biztosítunk mechanikai, kémiai és villamos összeköttetést egyaránt a fémek között. [1]

A forrasztás az idegen anyaggal záródó, üzemszerűen bonthatatlan kötések csoportjába tartozik. [1] Az anyaggal záródó kötés azt jelenti, hogy a két összekötni kívánt egység egymáshoz való rögzítésében egy anyag vesz részt (ebben az esetben ez a forraszanyag). Az üzemszerű bonthatatlanság alatt azt értjük, hogy a kész kötés létrejötte után, üzemszerű használat mellett a kötés nem bomlik fel.

A forrasztás technológiájának a mikroelektronikai rendszerekben nagyon nagy szerepe van. Segítségével teremthető meg a villamos, mechanikai és kémiai összeköttetés az alkatrészek és a hordozó, a nyomtatott huzalozású lemez (NyHL) között.

1.1.2 Forrasztás folyamata

A forrasztás során a kész forrasztott kötés egy felmelegítési ciklusban alakul ki. Ebben a ciklusban a forrasz a hő hatására megömlik, és elkezdi nedvesíteni a vele érintkező fém felületeket, a felületi feszültségtől függően. Ebben az állapotban jön létre a kötés, ami lehűléskor megdermed, és ezáltal mechanikailag szilárdává válik. [2]

1.1.3 Forrasztási módszerek

A forrasztott kötés kialakításának több lehetősége is van: választhatunk a kézi és automatizált forrasztási eljárások közül.

Kézi forrasztást azon esetekben alkalmazunk, amikor a forrasztás automatizálása gazdaságosan nem oldható meg, emellett javító munkálatokhoz is gyakran alkalmazzák.

Ezen forrasztási eljárás esetén a forrasanyagot egy forrasztópákával ömlesztik meg, majd az alkatrészeket egyesével forrasztják be a hordozóra.

Automatizált forrasztási technológiák esetén a választott eljárás attól függ, hogy milyen alkatrészt szeretnénk beforrasztani a hordozóra. Furatszerelt alkatrészek forrasztása esetén a legtöbbször hullámforrasztást alkalmaznak, míg felületszerelt alkatrészeknél újraömlesztéses forrasztást. Ha egy NyHL tartalmaz furatszerelt és felületszerelt alkatrészeket is, akkor általában szelektív hullámforrasztást alkalmaznak. Kevés, kitüntetett forrasztás esetén használhatunk lézeres vagy gőzfázisú forrasztást is. Lézeres forrasztás esetén a forrasz megömléséhez szükséges hőt a lézer energiája, míg gőzfázisú forrasztás esetén egy folyadék forralásából átadódó látenshő szolgáltatja. [2] Manapság vegyes szerelés estén az úgynevezett Pin-In-Paste (PIP) technológiát alkalmazzák, ahol az újraömlesztéses forrasztással hozzák létre a kötéseket.

1.2 Forrasztáshoz használt forrasanyagok

1.2.1 Folyasztószer jelentősége

A forrasztáshoz a forrasötövözet mellett szükség van folyasztószerre (flux) is. Ez az oldat tisztítja és oxidmentesíti a felületeket, hogy ezáltal a forrasz megfelelően tudjon terülni a forrasztási felületen. A folyasztószer hő hatására aktiválódik, és ekkor tisztítja meg a felületeket. A tisztítást elősegítő aktivátor összetevők halogén vagy halogénmentes formában fordulhatnak elő a folyasztószerben, a szilárd fázis pedig fenyőgyanta vagy szintetikus gyanta lehet.

A folyasztószernek több fajtáját is megkülönböztethetjük. A folyasztószer lehetnek gyanta- vagy nem gyanta alapúak is (szervetlen és szerves típus is van). Forrasztás után a lemez felületét sokszor meg kell tisztítani, mivel a fluxból visszamaradt anyagok ronthatják a lemez tulajdonságait (pl. nem kívánt korróziót is okozhat). A folyasztószer oldószere általában víz vagy alkohol. A forrasztás utáni tisztítás elkerülhetősége végett léteznek úgynevezett No-clean fluxok is. Elérhetőek még úgynevezett VOC-mentes (illékony szerves vegyület mentes) folyasztószer is, amelyek lényege, hogy csökkentsék az illékony szerves anyagok atmoszférába kerülését. [2]

1.2.2 Forraszok megjelenési formái

A forraszpaszta a folyasztószer és a forraszszemcsék szuszpenziója. A paszta fémtartalma 80-90 tömeg%, és a forraszszemcsék átmérője tipikusan 20 és 45 μm közötti.

Léteznek úgynevezett előformázott (preform) forraszok is. Ebben az esetben a forrasz formája illeszkedik a forrasztandó alkatrészhez. Ennek a formának az előnye, hogy egyszerűsíti a forraszpaszta adagolását a forrasztás közben. Folyasztószert nem tartalmaz, ezért azt külön kell felvinni a forrasztandó felületre.

Kézi forrasztás esetén a forrasztáshoz forraszhuzalt használunk, amelyben folyasztószer töltet található. Ennek a huzalnak az átmérője tipikusan 0,3-1,8 mm.

A negyedik megjelenési forma a forraszrúd. Ebben az esetben a forrasz tömbi formában jelenik meg és hullámforrasztáshoz használják. A folyasztószert ebben az esetben is külön kell felvinni a forrasztandó felületekre. [2]

1.3 Ólommentes forraszanyagok bevezetése

1.3.1 Áttérés az ólommentes forraszötvözetekre

Az ólomtartalmú forraszanyagok két fém összekötésére való felhasználásának hosszú történelme van. Ezeket a forraszötvözeteket és forraszpasztákat hosszú időn keresztül fejlesztették és újították, hogy elérjék a forrasztáshoz megfelelő és előnyös tulajdonságokat. Ezen ötvözeteknek számos jó tulajdonsága van, könnyen kezelhetők, alacsony olvadásponttal rendelkeznek, jól megmunkálhatóak és tökéletesen nedvesítik a rezet és annak ötvözeteit. [3]

2006-ban azonban bevezetésre került a RoHS direktíva, ami az egészségre és környezetre káros anyagok elektromos és elektronikus berendezésekben való alkalmazásának korlátozását foglalta magába. A direktíva hivatott volt biztosítani, hogy az elektronikai termékek mentesek legyenek többféle veszélyes anyagtól, továbbá hogy így megkönnyítsék a keletkező elektromos eszkozhulladékok újrahasznosítását. Az irányelv többek között az ólom, a higany, a kadmium és a hat vegyértékű króm alkalmazására rendelt el tilalmat, illetve korlátozást. [4] A dekádok óta használt ón-ólom eutektikus forraszötvözetek leváltásának hajtóereje így ez a direktíva lett. A direktíva limitálta minden homogén anyag ólomtartalmát, amelybe az akkoriban legtöbbit használt Sn63Pb37 forraszanyag is beletartozott. Ez a forraszötvözet 37% ólmot tartalmazott,

amelynek káros hatásai az emberi egészségre és a környezetre egyaránt ismertek. [5] Ekkor kezdtek el új forrasztótvözeteket kidolgozni és tesztelni, hogy megtalálják a legmegfelelőbbet, ami jól tudja pótolni az ólomtartalmú elődeit.

1.3.2 Ólommentes forrasztók összetétele

Az ólommentes forrasztókat több fém ötvözeteként állítják elő, olyan összetételben, hogy a forrasztó minél jobban megfeleljen a forrasztás tulajdonságaival szemben támasztott elvárásoknak.

A mai elektronikai gyártástechnológiában az ón, ezüst, réz (SAC) ötvözeteket használják a leggyakrabban forrasztótvözetként. Ilyen ötvözetek pl. a SAC387 és a SAC305. A forrasztótvözetek nevében a betűk az összetevő anyagokra utalnak, az S az ónra (Sn vegyjelből adódóan), az A az ezüstre (Ag vegyjelből adódóan), a C pedig a rézre (Cu vegyjelből adódóan). A betűk után a számok az egyes fémek előfordulását adják meg a forrasztótvözetben tömegszázalékosan. SAC305 esetén 3 tömeg% ezüst, 0,5 tömeg% réz és 96,5 tömeg% ón található a forrasztóanyagban.

Ezen forrasztótvözetek mellett még számos más forrasztótvözet is létezik. Előfordulnak ón-bizmut, ón-cink-bizmut, ón-réz és ón-bizmut-ezüst ötvözetek is. [3] Ennek az az oka, hogy minél jobb tulajdonságú forrasztótvözetet szeretnének találni, amely tökéletesen helyettesíti a korábbi ólomtartalmú elődeit. Ennek céljából, különböző ötvözőelemek hatásait kutatják a forrasztó tulajdonságaira. Ilyen elem többek között a nikkellel, a bizmut, az indium, a cink, az antimon, a mangán, továbbá a germánium is.

Az új, ólommentes forrasztótvözeteket számos tulajdonság szerint tesztelni kell, hogy megfelelően ki tudják váltani a korábbi ólomtartalmú forrasztóanyagokat. Számos más tulajdonság és viselkedés mellett fontos, hogy az egyes forrasztótvözetek korróziós tulajdonságait is megvizsgáljuk, hiszen a forrasztótvözetek korróziója meghatározó tényezője az elektronikus áramkörök megbízhatóságának, hosszú távú működőképességének.

Dolgozatomban a germániummal ötvözött SAC forrasztótvözetek és a SAC305-ös ötvözet (mint referencia) korróziós összehasonlító vizsgálatait tűztem ki célul, mert fontos megvizsgálunk, hogy a germánium hogyan hat a forrasztók korróziós viselkedésére. Ezekre a vizsgálatokra nagy szükség van, mert ha a germánium negatívan befolyásolja a forrasztó korrózióját, az működési problémákhoz vezethet, így rontva az elektronikus áramkörök megbízhatóságát.

2 Szakirodalmi áttekintés

2.1 Elektrokémiai bevezetés

2.1.1 Elektrokémiai folyamatok

Az elektrokémia tudománya a kémiai tulajdonságok és az elektromos töltések közötti kapcsolatot tárgyalja. Fő ágai közül az ionika az elektrolitok szerkezetével és tulajdonságaival foglalkozik, míg az elektrodika az elektródokon kialakuló fizikai-kémiai egyensúlyokat és a lezajló folyamatok sajátosságait vizsgálja. [6] Az elektrokémia a kémiai és elektromos energia kölcsönös átalakulásával foglalkozó tudományág.

Az elektrokémiai folyamatok heterogén redoxireakciók, más néven elektronátmenettel járó reakciók. A folyamat során redukció (e^- felvétel) és oxidáció (e^- leadás) zajlik le, mindig a folyékony és szilárd halmazállapotú anyagok határfelületén (ahol a két anyag érintkezik), térben egymástól elkülönítve. Ezen folyamatok lejátszódása folyamán elektromos energia szolgáltatása vagy felhasználása történik. [7]

2.1.2 Elektrokémiai rendszer részei

Az elektrokémiai rendszerek két legfőbb eleme az elektrolitoldat és az elektródok. Az elektrolit olyan szabadon mozgó töltéshordozókat tartalmazó oldat vagy olvadék, amely vezeti az áramot. Elektródnak az elektrolitoldattal közvetlenül érintkező fémes vezetőt nevezzük. [7]

2.2 Korrózió fogalma, tulajdonságai

2.2.1 Korrózió fogalma

Korrózióknak nevezzük az olyan káros fizikai, kémiai vagy elektrokémiai folyamatokat, amelyek megváltoztatják az anyag tulajdonságait. Ezek a folyamatok lejátszódhatnak a levegő oxigénjével, a vízzel, a különböző szennyező gázokkal, porral, korommal, vízben oldott sókkal, savakkal és egyéb kemikáliákkal is. Szinte minden anyag korrodálódhat, a műanyag, az üveg, a fémek és a papír is. [8] Dolgozatomban forrasztóvözeteket szeretnék vizsgálni a korrózió szempontjából, ezért a továbbiakban elsősorban a fémek elektrokémiai korrózióját tekintjük.

A korrózió káros hatásán az anyag olyan szerkezeti elváltozásait értjük, amelyek megakadályozzák az anyagrendszer rendeltetésének betöltését. Ilyen jelenség lehet például, amikor az elektromos kontaktusok meghibásodnak a kialakuló szigetelő oxidréteg miatt. További káros hatás, hogy a keletkező korróziós termékek a környezetre is ártalmasak lehetnek. [9]

2.2.2 Korrózió típusai

A korrózióknak több típusát is megkülönböztetjük, attól függően, hogy az anyag szerkezete és tulajdonságai hogyan és milyen mértékben változnak meg, továbbá az anyag milyen mértékben hibásodik meg.

Egyenletes korrózióknak nevezzük a korrózió azon típusát, amikor a fém teljes felületén, egyenletesen következik be a jelenség. Létezik nem egyenletes formája is, amelyet más néven helyi, lyuk-, rés-, illetve kristályközi korrózióknak is neveznek. Különösen veszélyesek azok a korróziótípusok, amelyek mechanikai igénybevétel (húzófeszültség), vagy periodikus mechanikai terhelés (rezgés, forgás) hatására létrejövő töréshez és repedéshez vezetnek. [9]

2.2.3 Korróziót befolyásoló tényezők

A bekövetkező korrózió típusát számos tényező befolyásolja. Függ a fém belső jellemzőitől (szövetszerkezet), a fémmel érintkező környezettől, továbbá a keletkező korróziós termékektől is.

A fém oldaláról a korrózió sebessége és a meghibásodás mértéke függ a fém minőségétől, összetételétől, mikroszkopikus és makroszkopikus egyenetlenségeitől, az előállításának módjától, a mechanikai igénybevételétől és a felületi érdességtől (morfológia) is.

A környezet oldaláról fontos tényező többek között a korróziós közeg minősége, a korróziót okozó komponensek koncentrációja, a közeg pH értéke, a hőmérséklet, a nyomás és bizonyos baktériumok jelenléte.

A korróziós termékek is befolyásolják a korrózió sebességét és az anyag meghibásodását. A korróziótermékek természete (gáz, folyadék, szilárd), a fémfelületen lerakódó korróziós termékek szerkezete (lehet porózus, tömör oxid, só stb...), továbbá a korróziós film növekedése és oldódása is. [9]

2.2.4 Korrózió folyamata

Az elektrolitoldattal érintkező fémek korróziója elektrokémiai, redoxi folyamatok összessége. Legfontosabb folyamata a töltésátlépés, amely az elektród és az oldat határfelületén játszódik le.

A korrózió két alapfolyamata az anódos fémoldódás (oxidáció) és a párhuzamosan lejátszódó katódos folyamat, amely leggyakrabban hidrogénfejlődés vagy oldott oxigén redukciója. [10] Az anódon a fém elektrokémiai oxidációja zajlik le, a fématomok leadnak elektronokat és pozitív töltésű fémionok keletkeznek. Ez a folyamat csak akkor mehet végbe, ha megfelelő elektronakceptorok vannak jelen, amelyek a keletkező elektronokat elnyelik. Az elektronelnyelő reakciók többfélék is lehetnek a közegtől függően. Az elektronok a levegő oxigénjével, illetve a vízzel hidroxidionokat, míg a savakkal hidrogéngázt fejlesztenek. Ezen folyamatok eredményeképp az elektronok elvándorolnak a keletkezési helyükről, így megbontják a rendszer egyensúlyát. Ennek következtében újabb fématomok mennek oldatba, tehát a fémen belül újabb elektronok keletkeznek és folytatódik a fém oldódása, más néven korróziója.

Ezen reakciók akkor játszódhatnak le, ha egy fémelektrod kölcsönhatásba kerül az oxigénelektroddal, a hidrogénelektroddal vagy egy másik fém-fémion rendszerrel. Ekkor megindul a folyamat. [8]

A folyamat hajtóereje az elektródok közötti potenciálkülönbség. A reakciók irányát a fémek elektródpotenciálja határozza meg. Az elemek standard elektródpotenciáljának méréséhez a vizsgálandó fémet saját ionjait tartalmazó oldatba merítik standard körülmények között (légtörési nyomáson, meghatározott ionkoncentrációval és adott hőmérsékleten). Ezután a referenciának tekintett hidrogénelektrodhoz képest megméri, hogy milyen potenciállal rendelkezik az adott fémelektrod. Ahogy az 1. ábrán is látható, egyes fémek a hidrogénnél nagyobb, pozitív, míg más fémek kisebb, negatív potenciállal rendelkeznek. Minél nagyobb pozitív potenciállal rendelkezik egy fém, annál jellemzőbb, hogy katódként viselkedik, és nem korrodál az elektrokémiai folyamatokban. Ezzel szemben minél negatívabb egy fém elektródpotenciálja, annál nagyobb a valószínűsége, hogy lezajlik a fémoldódás.

Amennyiben a fém-fémion rendszer potenciálja negatívabb, mint a kölcsönható rendszeré, akkor a fém anódként oldatba megy, azaz korrodálódik. [8]

A táblázatból továbbá látható, hogy jellemzően a nemesfémek nem hajlamosak a korrózióra. Ilyen fém többek között a réz, az ezüst, a higany, és az arany is. Ezen fémek esetén nem szükséges a korrózióvédelemre nagy hangsúlyt fektetni. Ezzel szemben pl. a vas, a nikkel, a króm, a nátrium, és a kálium is negatívabb potenciállal rendelkezik, így jobban hajlamosak a reakciókban anódként viselkedni, és ezáltal korrodálni. Ezen fémek esetén fontos, hogy megfelelő korrózióvédelmet alkalmazzanak, hogy elkerüljék az eszközök meghibásodását.

	Reaction (Oxidised form + ne^-)	→ Reduced form)	E^0/V
↑ Egyre jellemzőbb katódos viselkedés (egyre kisebb korróziós hajlam)	$F_2(g) + 2e^-$	→ $2F^-$	2.87
	$Co^{3+} + e^-$	→ Co^{2+}	1.81
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	→ $2H_2O$	1.78
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	→ $Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
	$Au^{3+} + 3e^-$	→ $Au(s)$	1.40
	$Cl_2(g) + 2e^-$	→ $2Cl^-$	1.36
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	→ $2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	→ $2H_2O$	1.23
	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	→ $Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
	$Br_2 + 2e^-$	→ $2Br^-$	1.09
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	→ $NO(g) + 2H_2O$	0.97
	$2Hg^{2+} + 2e^-$	→ Hg_2^{2+}	0.92
	$Ag^+ + e^-$	→ $Ag(s)$	0.80
	$Fe^{3+} + e^-$	→ Fe^{2+}	0.77
	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	→ H_2O_2	0.68
	$I_2 + 2e^-$	→ $2I^-$	0.54
	$Cu^+ + e^-$	→ $Cu(s)$	0.52
$Cu^{2+} + 2e^-$	→ $Cu(s)$	0.34	
$AgCl(s) + e^-$	→ $Ag(s) + Cl^-$	0.22	
$AgBr(s) + e^-$	→ $Ag(s) + Br^-$	0.10	
	$2H^+ + 2e^-$	→ $H_2(g)$	0.00
↓ Egyre jellemzőbb anódos viselkedés (egyre nagyobb a korróziós hajlam)	$Pb^{2+} + 2e^-$	→ $Pb(s)$	-0.13
	$Sn^{2+} + 2e^-$	→ $Sn(s)$	-0.14
	$Ni^{2+} + 2e^-$	→ $Ni(s)$	-0.25
	$Fe^{2+} + 2e^-$	→ $Fe(s)$	-0.44
	$Cr^{3+} + 3e^-$	→ $Cr(s)$	-0.74
	$Zn^{2+} + 2e^-$	→ $Zn(s)$	-0.76
	$2H_2O + 2e^-$	→ $H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
	$Al^{3+} + 3e^-$	→ $Al(s)$	-1.66
	$Mg^{2+} + 2e^-$	→ $Mg(s)$	-2.36
	$Na^+ + e^-$	→ $Na(s)$	-2.71
	$Ca^{2+} + 2e^-$	→ $Ca(s)$	-2.87
	$K^+ + e^-$	→ $K(s)$	-2.93
	$Li^+ + e^-$	→ $Li(s)$	-3.05

1. ábra Standard elektródpotenciálok táblázata [11]

2.2.5 Elektrokémiai korrózió bekövetkezésének feltételei

Ahogy az előző pontban is említettem, a korrózió bekövetkezésének számos feltétele van. Ahhoz, hogy egy elektrokémiai korróziós folyamat bekövetkezzen, két eltérő potenciálú hely szükséges (jelen vizsgálatban ezt a két helyet a két fémelektrod testesíti meg). A második feltétel a vezetőképes elektrolit, míg a harmadik a depolarizátor (más néven elektronakceptor) jelenléte. Ilyen elektronakceptor többek között az oldatban

oldott oxigén, a hidrogénion, továbbá minden olyan oxidálószer, amely a fém oxidációját előidézi. Ha mindezen feltételek teljesülnek, az elektrokémiai folyamat végbemegy.

2.3 Korróziósebesség meghatározásának módszerei

Az elektrolitban lévő fémlektrodon lejátszódó korrózió sebességének mérésére szolgáló eljárásokat két nagy csoportba oszthatjuk, elektrokémiai- és analitikai-elektroanalitikai módszerekre.

2.3.1 Analitikai-elektroanalitikai módszerek

Az analitikai-elektroanalitikai módszerek lényege, hogy az oldódó fém mennyiségét gravimetriásan vagy az elektrolit fémiontartalmának mérésével határozzuk meg. Sok esetben egyszerű és előnyös a redukciós termék (például a fejlődő hidrogéngáz térfogatának mérése) vagy az oxidálószer (depolarizátor) mennyiségének mérése. A gyakorlatban ilyen esetben egy fém korróziós sebességét mm/év mértékegységben szokták megadni, amely azt mutatja meg, hogy hány mm-t csökken a fém egy év alatt. Ez a módszer viszont nem mindig alkalmazható, mert nem minden esetben ad kellően pontos eredményt. A korróziósebesség méréséhez ismerni kell a minta korróziós szempontból aktív felületét, amely csak egyenletes korrózió esetén egyezik meg a geometriai felszínnel. [9]

2.3.2 Elektrokémiai módszerek

Gyorsított korróziós tesztként széles körben alkalmaznak elektrokémiai vizsgálati módszereket. Ilyen módszerek a lineáris voltammetria (Linear sweep voltammetry, LSV) és az impedancia spektroszkópia (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS). [12]

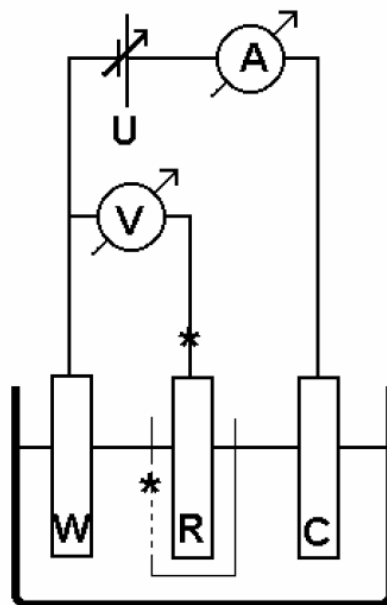
A lineáris voltammetria az egyik legelterjedtebben alkalmazott, a korrózióállóság meghatározására szolgáló módszer. Segítségével megállapítható a korrózió sebessége, továbbá vizsgálható a korróziós folyamatok kinematikája és mechanizmusa is. A mintát a voltammetriás mérések során általában egy nagyobb potenciáltartományon belül vizsgálják, ahol a potenciált állandó sebességgel változtatják, miközben mérik az áramsűrűséget, így felvéve a minta polarizációs görbét. Ezután a felvett polarizációs görbe minden tartományában információkat kaphatunk az ott lezajló elektrokémiai folyamatokról. [12]

Azokban az esetekben, amikor fontos, hogy roncsolásmentes vizsgálatokat végezzenek a mintán, többnyire impedancia spektroszkópiás méréseket alkalmaznak a korrózió sebességének meghatározására. Az EIS mérések során a cellára kis amplitúdójú, váltakozó feszültséget adnak és a frekvencia változtatásával mérik az áram válaszjelét. [12] Ez a módszer alkalmas időbeli függés megfigyelésére is, továbbá akkor szokták alkalmazni, amikor a rendszer viselkedése egyenáramú polarizációs mérésekkel nem, vagy csak nehezen megfigyelhető. Ilyen esetek, amikor nagy ellenállású rendszerek (pl. festékbevonatok) korrózióját vizsgálják, vagy nagyon híg oldatban mérnek, ahol kicsi az oldat vezetése.

2.4 Voltammetriás mérések

Ahogy az előző pontban említettem, a korrózió sebességének elektrokémiai meghatározása többek között a fém polarizációs görbének felvételével lehetséges. Így dolgozatomban a lineáris voltammetria módszerét választottam, hogy megfigyeljem a forrasztóvözetek korróziós viselkedését.

A voltammetriás mérések első lépéseként egy elektrokémiai cella összeállítása szükséges három elektróddal, ahol a három elektród megnevezése a következő: munkaelektrod (W), referenciaelektrod (R) és ellenelektrod (C). Ezen mérési elrendezés, az elektródok jelölésével a 2. ábrán látható.



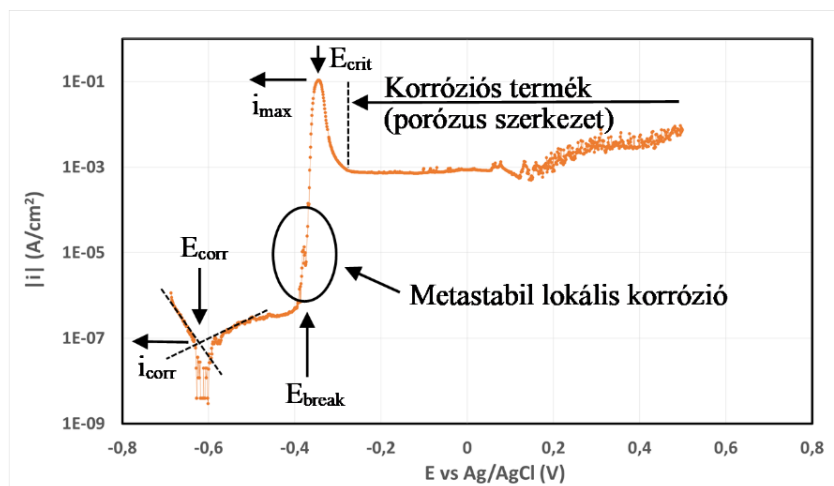
2. ábra Elektrokémiai cella sematikus ábrázolása a polarizációs görbe felvételéhez [6]

A referenciaelektrod egy olyan kialakítású elektrod, amelynek potenciálja állandó (a lejátszódó folyamatoktól függetlenül), ezért a mérendő fém potenciálját ehhez az elektrodhoz képest mérjük és változtatjuk. A mérés során a munkaelektrod potenciálját (E) a referenciaelektrodhoz képest eltoljuk, és mérjük a keletkező áramsűrűséget (I) a munkaelektrod és az ellenelektrod között. Az így mért I(E) összefüggést nevezzük az elektrod polarizációs görbéjének.

A forrasztótvözetek tipikus polarizációs viselkedését a 3. ábrán láthatjuk. Megtekinthetőek az ábrán a polarizációs görbe jellemző szakaszai, továbbá a korróziós folyamat jellemző paraméterei. A vízszintes tengelyen az elektrodpotenciált (E), míg a függőleges tengelyen az elektrodon átfolyó áram erősségét ábrázoljuk logaritmikus léptékben ($\log i$).

Ahogy korábban említettem, a kémiai cellában egy redoxi folyamat megy végbe, az anódon és a katódon párhuzamosan játszódnak le a reakciók. Az elektrodon átfolyó teljes áramsűrűség a katód- és az anód áramsűrűség összegeként áll elő. A görbe első szakaszán a korróziós áramsűrűségben a katódos folyamat árama a meghatározó. Az E_{corr} -ral jelölt korróziós, más néven nyitott körű potenciálon az anódos és a katódos folyamat áramsűrűsége megegyező, de ellentétes irányú, így bruttó áram nem folyik a rendszerben. Korróziós áramsűrűségnek (i_{corr}) nevezzük azt az áramsűrűséget, amekkora az anódon az áramsűrűség ebben az esetben.

Ahogy tovább növeljük a potenciált, az anódos áramsűrűség lesz a jelentősebb, amely a fém oldódása által leadott elektronok áramlásából származik. A fém oldódása mellett a fém felületén oxidréteg kezd kialakulni. Ennek következtében az áramsűrűség elkezd egyre jobban eltérni az exponenciális jellegtől, egyre jobban csökken az oxidréteg fémoldódást gátló hatása miatt. Miután a potenciál eléri az E_{break} értéket, a kialakult passzív oxidréteg megtöredezik, és megindul a töredezés mentén egy erőteljes fémoldódás (metastabil lokális korrózió). A polarizációs potenciál további növelésével az áramsűrűség drasztikusan megnő, maximumát (i_{max} -ot) az E_{crit} -tel jelölt potenciálon éri el. Ezen potenciál túllépése után megkezdődik egy újabb oxidréteg kialakulása. Ez az oxidréteg sokkal lazább, porózusabb szerkezetű, amely nem véd tovább a korrózióval szemben. Az ebben a tartományban mért áramsűrűség értékek 10^{-3} A/cm² nagyságrendbe esnek. [13]



3. ábra SAC305 forrasztótvözet polarizációs görbéje 3,5 tömeg%-os NaCl oldatban

2.5 Ólommentes forrasztótvözetek korróziós irodalma

A szakirodalom alapján számos cikk vizsgálja az ólommentes forrasztótvözetek korróziós viselkedését, ugyanis ez egy nagyon fontos megbízhatósági kérdése az elektronikus áramköröknek. A SAC305 forrasztótvözet korróziós tulajdonságairól számtalan vizsgálatot végeztek, többféle elektrolitban, különféle módszerekkel és különböző környezeti körülmények függvényében. Emellett számos cikkben vizsgálják különböző ötvözők hatását az új, ólommentes, ón alapú forrasztótvözetek korróziós tulajdonságaira, hogy minél kedvezőbb tulajdonságú forrasztótvözetet találjanak, amely megfelelően tudja pótolni a korábbi ólomtartalmú forraszokat. Megfigyelték többek között az ón-cink [14], ón-cink-alumínium [15], ón-ezüst-indium [16], ón-ezüst-bizmut [16], ón-ezüst-réz [16], ón-cink-ezüst-alumínium-gallium [17] forrasztótvözetek korróziós tulajdonságait is.

A germánium tartalmú forrasztótvözetek korróziós vizsgálatáról azonban a szakirodalom elég szűken fogalmaz, pedig több cikk [18],[19] alapján is azt tapasztalhatjuk, hogy a germániumnak, mint ötvözőnek több kedvező hatása is ismert a forraszok bizonyos tulajdonságaira.

M. Hasnine és munkatársai cikkükben ón-réz forrasztótvözet (SnCu) különböző tulajdonságait vizsgálták germánium adalékolás hatására. [18] Kutatásaik során elsősorban a réz oldódási sebességére való hatását vizsgálták a germániumnak a hőmérséklet és az idő függvényében, ugyanis ez a jelenség komoly problémákat okoz az elektronikus áramkörökben. Ehhez tiszta rézből készült huzalokat tisztítottak meg több lépésben, majd különböző hőmérsékleteken ráforrasztottak különböző összetételű

forrasztótvözeteket. Eredményeik azt mutatták, hogy az ón-réz és a SAC305 forrasztókhoz képest a germániummal adalékolt forrasztótvözetnek volt a legalacsonyabb rézoldódási sebessége, így alkalmassá téve ezt a forrasztótvözetet a hullámforrasztásra. Az automatizált forrasztási eljárások azonban felvetnek egy új problémát is, amelyre a germánium megfelelő megoldást nyújthat. Forrasztás során az olvadt forrasztó oxigénnel érintkezve elkezd oxidálódni, amely folyamat olyan mellékterméket (salakanyagot) eredményez, amelyet el kell távolítani és meg kell semmisíteni. A germánium kis mennyiségben kiváló antioxidáns tulajdonságokat mutat, így gyakran adják a forrasztókhoz, hogy csökkentsék ezt a hullámforrasztás során keletkező salakanyagot. Vizsgálataik során továbbá számos pozitív hatását tapasztalták a germániumnak a forrasztók nedvesíthetőségére, mikrostruktúrájára és mechanikai tulajdonságaira. A germánium jelentősen javította a forraszthatóságot, a reológiai tulajdonságokat, továbbá a felületi nedvesíthetőséget több forrasztható védőbevonat (ENIG, OSP és immerziós ezüst) esetén is. Az SnCu forrasztótvözet szemcse szerkezetét finomította, továbbá a Vickers keménység és a szakítószilárdság értékét pedig növelte. [18]

Mitsuo Yamashita és munkatársai cikkükben [19] ezüst, nikkelt és germánium elemek hatását vizsgálták, ón bázisú, ólommentes forrasztótvözetekben. Vizsgálataik során ők is azt tapasztalták, hogy az a forrasztótvözet, amelyhez nikkelt és germániumot adtak, jobb területi tulajdonságot mutatott. Cikkükben továbbá olyan beszámolókat is említettek, amelyekben azt állapították meg, hogy a nikkelt és germánium tartalmú forrasztótvözetek kiválóbb forraszthatóságot, jobb határfelületi tulajdonságokat és kisebb hőellenállást nyújtanak. [19]

A germánium tartalmú forrasztótvözetek korróziós viselkedésének vizsgálatával foglalkozó cikket azonban csak egyet találtam a szakirodalomban. [20] L. Hua és munkatársai különböző mennyiségű germánium adalékolás hatását vizsgálták a SAC305-ös forrasztótvözet elektrokémiai korróziójára és migrációjára 3 tömeg%-os NaCl oldatban. Kísérleteik során 0,2, 0,5, 1, 2 és 5 tömeg%-os germánium adalékolás esetén határozták meg a korróziós potenciál és a korróziós áramsűrűség értékét potenciodynamikus polarizációs mérésekkel. [20] Dolgozatomban kisebb, 0,1 tömeg%-os germániumtartalom, továbbá az ezüsttartalom tizedére csökkentésének hatásának vizsgálatát tűztem ki célul, amely érdekében egy részletes, szisztematikus elektrokémiai vizsgálatot végeztem el. Munkám során a polarizáció végpotenciálját úgy választottam meg az egyes mérések során, hogy a polarizációs görbe különböző, jellemző szakaszain

állítsam meg a polarizációt. Így vizsgálni tudtam mikroszkópos felvételek segítségével a forraszhuzalok korrodált felületének morfológiáját és a korrózió alakulását a polarizáció különböző fázisaiban, továbbá az elektrokémiai mérések kiértékelése segítségével meg tudtam figyelni a germánium és az ezüsttartalom csökkentésének hatását a forraszötvezetek E_{corr} , i_{corr} , E_{break} , $\Delta E = E_{\text{break}} - E_{\text{corr}}$, E_{crit} és i_{max} jellemző értékeire, ezáltal megismerve a forraszok korróziós viselkedését.

Összefoglalva tehát azért választottuk a germániummal adalékolt forraszötvezeteket vizsgálataim céljául, mert a germánium ötvözőnek számos kedvező hatása ismert a forrasz forraszthatósági tulajdonságaira vonatkozóan. A jó forraszthatósági tulajdonságok mellett azonban az is fontos, hogy részletesebben megvizsgáljuk, hogy a forrasz korróziós viselkedésére milyen hatással van a germánium, javítja, rontja, vagy nem változtatja azt. A szakirodalom ezzel kapcsolatban szűkszavúan fogalmaz és több nyitott kérdést hagy maga után. Ezért jelen dolgozatban az elektrokémia területén elterjedten alkalmazott lineáris voltammetria módszerét választottam, hogy részletesen vizsgálhassam a germániumos forraszok korróziós viselkedését. A korróziós vizsgálatok után pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) és energiadiszperzív röntgenspektrometriával (EDS) vizsgáltam a felületek morfológiáját és azok kémiai elemösszetételét.

3 Mérési terv kidolgozása

3.1 Vizsgált forrasztótvözetek

A szakdolgozat keretein belül három, a Metalloglobus Fémöntő Kft. által gyártott, ólommentes forrasztótvözet korróziós viselkedését vizsgáltam meg 3,5 tömeg%-os NaCl oldatban, egymáshoz viszonyítva.

Az általam vizsgált első forrasztótvözet a SAC305 forrasztó volt, amely 3 tömeg% ezüstöt, 0,5 tömeg% rezet és 96,5 tömeg% ónt tartalmaz. Ezt a forrasztóhuzalt választottam referenciának, mert ezt a forrasztóanyagot elterjedten használják az iparban. Ehhez viszonyítva vizsgáltam meg a két másik forrasztóhuzalt, korróziós viselkedés szempontjából.

A második ötvözet a 0,1 tömeg% germánium-tartalmú SAC305 (SAC305+0,1Ge), a harmadik minta pedig a szintén 0,1 tömeg% Ge-mal adalékolt, de a SAC305-höz képest tizedannyi ezüstöt tartalmazó forrasztóanyag (SAC0305+0.1Ge) volt.

A harmadik forrasztótvözetet azért érdemes megvizsgálni, mert az ezüsttartalma 10-ére csökkentett a SAC305-höz képest, továbbá tartalmaz germániumot is. Az ezüsttartalom csökkentése azért lenne fontos, mert a magas ezüsttartalom Ag_3Sn intermetallikus vegyületeket eredményez a forrasztott kötésben, ami kedvezőtlenül hat a kötés mechanikai tulajdonságaira. [21] Így ilyen szempontból célunk, hogy csökkentsük az ezüsttartalmat, de fontos megvizsgálunk, hogy ez hogyan hat a forrasztó korróziós viselkedésére.

3.2 Mérési és megfigyelési módszerek

Ahogy a bevezetésben és a korrózió ismertetésénél említettem, jelen dolgozatban az elektrokémia területén elterjedten alkalmazott lineáris voltammetria módszerét választottam, hogy részletesen vizsgálhassam a három forrasztótvözet korróziós viselkedését.

A méréseim során az volt a fő célom, hogy az egyes forrasztótvözeteket összehasonlítsam korróziós viselkedésük szempontjából, továbbá hogy meg tudjam vizsgálni és össze tudjam vetni a forrasztóhuzalok korrodált keresztmetszetének és a korrózió alakulásának morfológiáját a polarizáció különböző fázisaiban. Ennek

érdekében, miután 30 percig megfigyeltem az adott forrasz nyitott köri potenciáljának alakulását, felvettem a forrasz polarizációs görbét. A mérések végpotenciálját úgy választottam meg, hogy a polarizációs görbe különböző, jellemző szakaszain állítsam meg a polarizációt.

A korrózióban részt vett mintafelületekről az elektrokémiai mérések után először különböző nagyítású optikai mikroszkópos felvételeket készítettem. Célom az volt, hogy megfigyelhessem a potenciál függvényében a korrózióban részt vett felület alakulását, az elváltozások szerkezetét és kiterjedését, továbbá a felület lokális elváltozásait. Annak érdekében, hogy ezeknek a felületeknek a felépítését nagyobb felbontásban is vizsgálhassam, pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokat is végeztünk. A különböző végpotenciálú minták teljes felszínéről, majd az általános és lokális felületéről különböző nagyítású képeket készítettünk, végül energiadiszperzív röntgenspektrometriával (EDS) vizsgáltuk a felületek kémiai elemösszetételét.

4 Minta preparáció, mérési elrendezés összeállítása

4.1 Minták előkészítése

A korróziós mérések véghezviteléhez a vizsgálandó forrasztótvözetű forrasztóanyagokból először elektródot kellett készíteni, hogy vizsgálhassam a forrasztótvözetek korróziós tulajdonságait.

A mérésekhez forraszhuzal formájú forrasztóanyagokat használtam fel. Ahhoz, hogy a három különböző összetételű minta viselkedése megfelelően összehasonlítható legyen, biztosítani kellett, hogy ugyanakkora felületük vegyen részt a korróziós folyamatokban. Mivel a huzalok keresztmetszete egyenlő volt, ez a felület bizonyult erre megfelelőnek. Ahhoz, hogy csak ez a felület érintkezzen az elektrolittal, míg a többi felszín ne, körül kellett venni a huzalt valamilyen „szigetelő” anyaggal. Erre a feladatra az epoxigyanta volt a legmegfelelőbb, mert jó ellenálló képességű, nem vesz fel semmit az elektrolitoldatból, kemény, jól polírozható, jól tapad a forraszhuzal felszínére, továbbá ellenáll a savaknak és a lúgoknak is.

A beöntéshez szilikoncsövet használtam. Céлом ezzel az volt, hogy kis átmérőjű, csípőfogóval könnyen elvágható elektródbefogást alakítsak ki, mivel a mérés végeztével a korrózióban részt vett huzalfelület mikroszkópos vizsgálatához az elektród végét le kellett vágnom. Erre azért volt szükség, hogy az elektrokémiai mérés után meg tudjam vizsgálni a korrodált felület elváltozásait és elemösszetételét SEM-EDS módszerekkel.

Első lépésként a méretre vágott forraszhuzalokat meg kellett tisztítani minden szennyeződéstől, hogy az epoxigyanta megfelelően tudjon tapadni a felületükre. A többlépcsős tisztítás során először letöröltem etanollal, majd megpolíroztam a felszínüket, majd újra etanollal áttöröltem a huzalokat. Ezután 15 perces 50 V/V%-os hangyasavba áztatás, bő vizes öblítés, majd újabb etanos tisztítás következett.

Miután megtisztítottam a forraszhuzalokat, elkészítettem az epoxigyantát. Ehhez 100:18 arányban kevertem össze Araldit kétkomponensű, ecetsavas gyantát és keményítőt. Hogy teljesen buborékmentes legyen a keverék, ultrahangos fürdőbe tettem 10 percre.

Miután minden előkészülettel elkészültem, beöntöttem a három különböző összetételű forraszhuzalt, majd a 4. ábrán látható módon az elkészült elektródokat

kémcsövekben tároltam pár napig, hogy az epoxigyanta megfelelően megszilárduljon a huzalok körül.



4. ábra A beöntött elektródok üvegcsövekben tárolva

4.2 Mérési elrendezés összeállítása

A mérések megkezdéséhez össze kellett állítani az elektrokémiai cellát.

Elektrolitként a méréshez 3,5 tömeg%-os NaCl oldatot készítettem. A koncentrációt azért ekkorára választottam meg, mert a tengervizek átlagos NaCl tartalmával egyezik meg ez az érték.

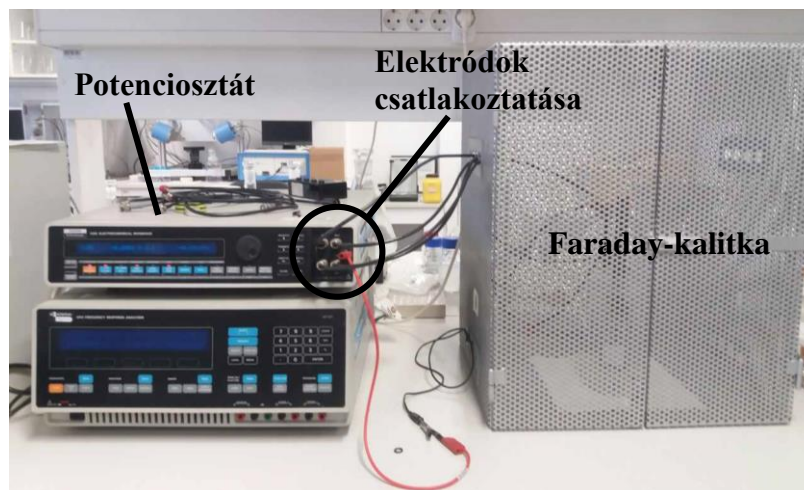
Az általam vizsgálni kívánt elektródot minden mérés előtt meg kellett tisztítani, hogy a huzal elektrolittal érintkező keresztmetszete teljesen sérülés- és szennyeződésmentes legyen. Erre azért volt szükség, hogy a mérések során a felület kiindulási állapota ugyanolyan legyen, hogy a mérések megfelelően összehasonlíthatóak legyenek. A forraszhuzal keresztmetszetét többlépéses, egyre finomodó szemcséjű, vizes csiszolóval készítettem elő. Ehhez 220-as, majd 400-as, 800-as, 1200-as, 2000-es, és végül 4000-es szemcseméretű szilícium-karbid csiszolópapírokat használtam, hogy a minél kisebb karcolások is megszűnjenek a felületen.

Miután megfelelően előkészítettem a vizsgálni kívánt forrasztótvözetből készített elektródot, összeállítottam az elektrokémiai cellát. A cellában az ellenelektrod (C) egy platinaháló, a referenciaelektrod (R) egy ezüst-ezüstklorid elektród, míg a munkaelektrod

(W) az általam elkészített, vizsgálandó elektród volt. Ezt a cellát egy Faraday-kalitkába helyeztem, majd az 5. ábrán látható módon az egyes elektródokat rákötöttem a 6. ábrán látható Solartron 1286 típusú potenciosztát megfelelő bemeneteire, amellyel a méréseket végeztem.



5. ábra Az összeállított elektrokémiai cella az elektródok jelölésével (R: referenciaelektród, C: ellenelektród, W: munkaelektród)



6. ábra Az elektrokémiai voltammetriás mérésekhez használt Solartron 1286 típusú potenciosztát és Faraday kalitka

5 A korrózió potenciálfüggésének vizsgálata

5.1 Mérések célja

Ezen méréseim során az volt a célom, hogy az egyes forrasztótvözeteket össze tudjam hasonlítani korróziós viselkedés szempontjából, továbbá hogy meg tudjam vizsgálni és össze tudjam vetni a forraszhuzalok korrodált keresztmetszetét és a korrózió alakulását a polarizáció különböző fázisaiban.

Így a polarizációs görbe felvételekor a mérések végpotenciálját úgy választottam meg, hogy a polarizációs görbe különböző, jellemző szakaszain állítsam meg a polarizációt. Végül mindegyik forraszhuzal esetében ötféle mérést végeztem el, ahol a végpotenciál értéke rendre: -0,4 V, -0,2 V, 0 V, 0,5 V és 1 V volt.

5.2 Mérési paraméterek

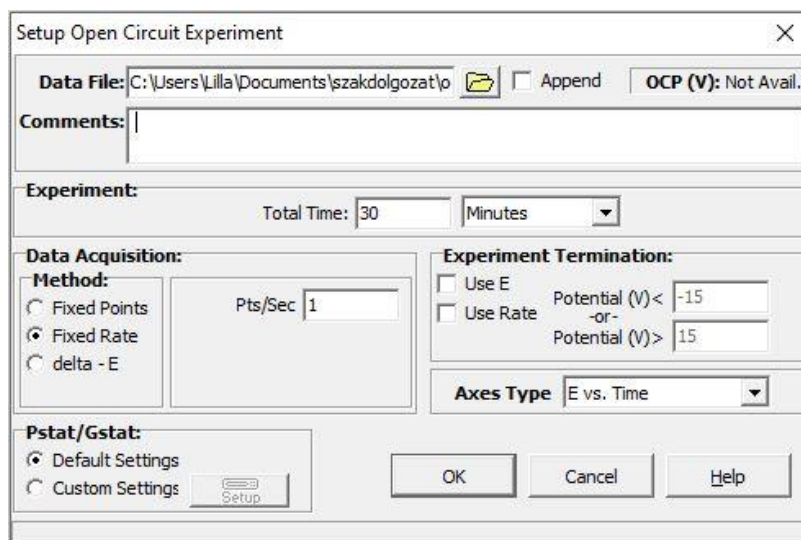
Miután az elektrokémiai cellát összeállítottam, továbbá az elektródokat rákötöttem a potenciosztát megfelelő bemeneteire, a műszer kezeléséhez és beállításához az úgynevezett CorrWare nevű szoftvert használtam.

Ezzel a programmal kiválasztottam, hogy milyen méréseket szeretnék elvégezni a cellán, majd beállítottam az adott mérés paramétereit. A szoftver segítségével mérési sorozatokat is létre tudtam hozni. Ez azért volt jó, mert így be tudtam állítani több mérést, így ahogy végzett a potenciosztát az egyik méréssel, automatikusan elkezdte a következő mérést a sorban.

Első lépésként mindig a rendszer polarizáció nélküli potenciálértékét mértem 30 percig. Ezt a potenciálértéket nevezik az ötvözetek korróziós, vagy más néven nyitott áramköri potenciáljának (Open Circuit Potential – OCP).

Így a programban az Experiments, Insert New Experiment... menüpont segítségével kiválasztottam a nyitott köri potenciál mérést (Experiment Type: Open Circuit). Ahogy a 7. ábrán is látható, a felugró ablakban ezután számos beállítást meg tudtam adni a mérésre vonatkozóan. Megadtam, hogy a mérés eredményét hova mentse a program és milyen néven (Data File). Ezután a Total Time címke alatt beállítottam, hogy 30 percig tartson a mérés, mert ennyi idő alatt már a rendszer felvesz egy állandósult állapotot. Megválasztottam még, hogy a potenciosztát a mérés során 1 mérési pontot

vegyen fel másodpercenként (Pts/Sec), továbbá hogy a mért eredményeket hogyan ábrázolja a szoftver (Axes Type). Itt az E vs. Time lehetőséget választottam, mert a nyitott körű potenciál időbeli alakulását szerettem volna megfigyelni. Miután minden paramétert megfelelően beállítottam, az OK gombbal hozzáadtam az elvégezendő mérések listájához ezt a mérést.



7. ábra Nyitott körű potenciál mérési beállításai

Célom az volt, hogy miután a potenciosztát 30 percig mérte az OCP-t, vegye fel a polarizációs görbét is a forrasznak. Így a mérési sorhoz hozzáadtam még egy vizsgálatot az Experiments, Insert New Experiment... lehetőség segítségével, ahol a mérés típusának a Potentiodynamic lehetőséget választottam.

Az általam beállított mérési paramétereket a 8. ábrán láthatjuk. Beállítottam ebben az esetben is a fájlnevet és a helyet, ahová mentette a program a mérés eredményét (Data Files). Ezután beállítottam a kezdőpotenciált (Initial Potential) és a végpotenciált (Final Potential) is. Ezzel azt adtam meg, hogy milyen potenciálról induljon a mérés, és hol fejeződjön be. A polarizációs görbék kezdőpotenciáljának minden esetben a nyitott körű potenciálhoz képest 100 mV-tal alacsonyabb potenciálértéket választottam, míg végpotenciálnak 1 V-ot, 0,5 V-ot, 0 V-ot, -0,2 V-ot, és -0,4 V-ot a különböző mérések során. A léptetési vagy potenciálváltoztatási sebességet (Scan Rate) 0.1667 mV/sec-ra állítottam, ami éppen 10 mV/min-nak felel meg. Ez azt jelenti, hogy a cellára ráadott potenciál értéket a műszer percenként 10 mV-tal emelte lineárisan. Beállítottam még a mintavétel sűrűségét is (mV/Point), amivel azt adtam meg, hogy hány mV-onként mérje meg az adott felületen átfolyó áramot, azaz az áramsűrűséget a műszer. Ezt 1-nek

választottam meg. Polarizációs görbe felvételéhez a potenciált lineárisan, a detektált áramsűrűséget pedig logaritmikusan ábrázoljuk, így az Axes Type-ot ennek megfelelően állítottam be. Ezen értékek megadása után ezt a mérést is hozzáadtam a mérési sorhoz az OK gombbal.

8. ábra Polarizációs görbe felvételének beállításai

Ezután a méréseket a Measure... to end gomb segítségével indítottam el, így először elvégezte az OCP mérést a műszer, majd a polarizációs görbe felvételét.

5.3 Mérési eredmények ábrázolása és kiértékelése

Mind a három forrasztóvözet esetén először végigmértem az 5 különböző végpotenciál megválasztásával a polarizációs görbéket. Miután meglett az összes különböző végpotenciálú mérési eredmény az adott forrasztóvözetre, összevettem a kapott polarizációs görbéket. Így meg tudtam állapítani, hogy voltak-e kiugró (az átlagostól szignifikánsan eltérő) eredmények (jellemző értékekben vagy a görbe jellegében), mert azon végpotenciálú méréseket meg kellett ismételni. Ilyen eredmények több okból is adódhattak, többek között beöntési hibából, a forrasztóvözet heterogenitása, továbbá a korrózió lokális jellege miatt is. Előfordulhatott, hogy a forraszhuzaltól elvált a gyanta az előző mérés utáni elektródvágás hatására, így nem csak a forraszhuzal definiált felülete vett részt a korrózióban, hanem a palást egy része is. Az

éleknél ezáltal lokális réskorrózió alakulhatott ki. Szintén kiugró eredményt mérhettem, ha a beöntés előtt a huzal felületén maradt szennyeződés, ami miatt a gyanta nem tudott megfelelően tapadni ott a felületre. A forraszhuzal heterogenitása miatt a keresztmetszeten is előfordulhatott lokális hiba (pl. egy zárvány), ami miatt a korróziós viselkedése a forraszötövözetnek eltérő lett az elvárttól, mert ott lokális korrózió mehetett végbe.

A dolgozatomban látható mérési eredményeket Excel segítségével ábrázoltam, ahová a mérési eredményeket a CorrWare program által előállított ASCII fájlkból illesztettem be. Mielőtt ábrázoltam volna a polarizációs görbéket, a mért áramsűrűség értékeket elosztottam a minta keresztmetszetének területével (1 mm-es átmérőjű volt mindegyik forraszhuzal, így a korrodált felület nagysága $0,05 \cdot 0,05 \cdot \pi \text{ cm}^2$ volt), hogy egységnyi felületen áthaladó áramsűrűséget kapjak.

Az eredmények ábrázolása után a kiértékelés következett. A potenciosztáthoz tartozó, CView nevű program segítségével kiszámoltam az egyes polarizációs görbék jellemző értékeit, hogy a későbbiekben össze tudjam vetni a különböző forraszhuzalok viselkedését. Ez azért volt lehetséges, mert az adott forraszötövözetre a különböző végpotenciálú mérések párhuzamos méréseknek is megfeleltek, így a különböző mérések során adódott jellemző értékek átlagolásával az adott forraszötövözet jellemzésére megfelelő mennyiségeket kaptam.

A korróziós potenciált és a korróziós áramsűrűséget a program segítségével, Tafel egyenesek illesztésével számoltam ki. A programban kétféle lehetséges módszer is volt erre a feladatra, a tradicionális és az ún. LEV Tafel illesztés. Tradicionális Tafel illesztés esetén a program egy általam kiválasztott potenciáltartományon a mért adatokat az (1) egyenletre illesztette a polarizációs görbe adott szakaszán, így kiszámolva a b_a anódos- és a b_c katódos Tafel egyenes meredekségét, az I_0 korróziós áramsűrűséget és az E_0 korróziós potenciált. Ezzel szemben a LEV módszer az illesztés során még egy súlyozást is alkalmazott.

$$I = I_0 \cdot \left(10^{\frac{E-E_0}{b_a}} + 10^{-\frac{E-E_0}{b_c}} \right) \quad (1)$$

Miután mindkét módszerrel elvégeztem az illesztést, összehasonlítva a két módszer adta eredményeket, nagy eltérést nem tapasztaltam, így végül a tradicionális Tafel illesztés által kapott eredményeket használtam fel a kiértékeléshez.

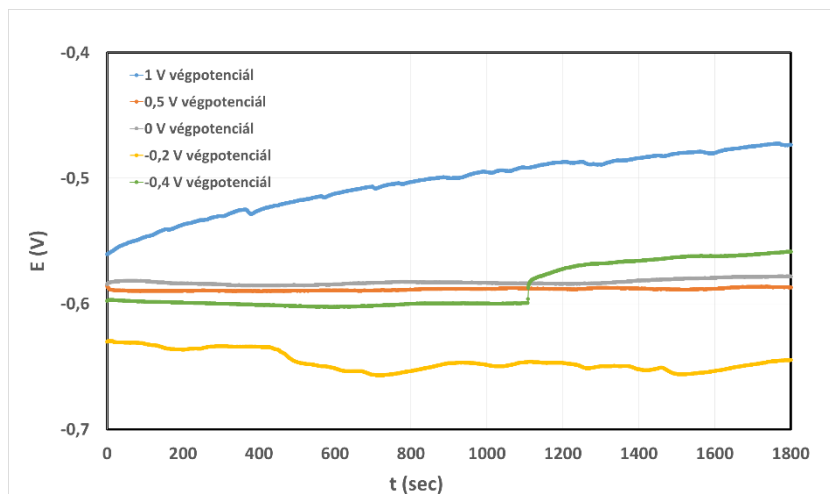
A polarizációs görbék további jellemző értékeit, amelyeket a későbbiekben össze szerettem volna vetni a különböző forrasztótvözetek esetén, ugyanebben a programban, kurzorok segítségével állapítottam meg.

5.3.1 A referencia forrasztótvözet mérési eredményei

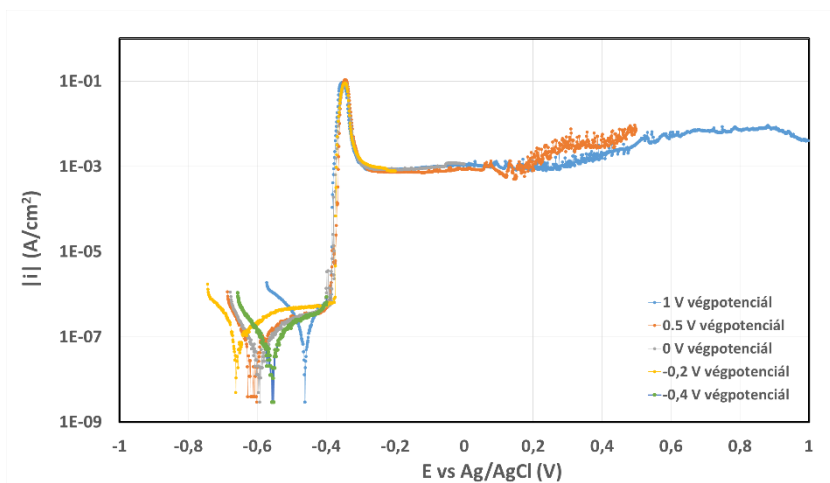
Vizsgálataim során először a SAC305 forrasztótvözet viselkedésével foglalkoztam.

Ahogy már említettem, minden mérés első lépéseként a rendszer polarizáció nélküli potenciálértékének időbeli függését mértem 30 percig. A 9. ábrán a SAC305 forraszhuzal nyitott körű potenciáljának alakulását láthatjuk az idő függvényében, a különböző végpotenciálú polarizációs mérések előtt. Itt azt láthattam, hogy kis eltérés volt megfigyelhető a különböző mérések során, mind az OCP értékében, mind az állandósult állapot eléréséhez szükséges időben. Ezek a kismértékű eltérések abból adódtak, hogy a csiszolás és a mérés között eltelt idő függvényében a forraszhuzal keresztmetszeti felületén egy változó vastagságú, spontán kialakult, passzív oxidréteg keletkezett. Ez a natív oxidréteg vastagsága befolyásolta, hogy a rendszer OCP-je mennyi idő alatt állt be és mennyire volt változó a mérés kezdetén.

Ezek az eltérések nem okoztak gondot a mérések során, jól láthatóan 30 perc alatt a rendszer minden esetben beállt egy állandósult állapotba. Így az adott minta OCP-jének felvétele után a potenciosztát elkezdhette felvenni a forrasztótvözet polarizációs görbét az adott végpotenciállal. Ennek eredményét, a referencia forrasztótvözet különböző végpotenciálú polarizációs görbéit a 10. ábrán láthatjuk.



9. ábra A későbbiekben különböző végpotenciálú SAC305 forraszhuzal-elektrodok kezdeti nyitott körű potenciálja



10. ábra SAC305 forraszötvetek különböző végpotenciálú polarizációs görbéi

Az 5.3 fejezetben olvasható módon, az eredmények ábrázolása után, a különböző végpotenciálú mérések polarizációs görbéinek jellemző értékeit számoltam ki. Ezeket az értékeket az 1. táblázatban gyűjtöttem össze. A jellemző értékeket a 3. ábrán bemutatott rövidítésekkel jelöltem. Itt látható az eredmények átlaga és értéktartománya is (minimuma és maximuma), ahol csillaggal jelöltem azon eredményeket, amelyeket az átlagszámításnál kivettem az értékek közül, hogy ne húzzák el az átlagot, ezáltal nem az adatsokaságra jellemző átlagértéket adva. ΔE -vel jelöltem az E_{corr} és E_{break} közötti potenciálkülönbséget, amelynek a forraszötvetek összehasonlításakor volt jelentősége, amelyről a későbbiekben olvashatunk.

1. táblázat SAC305 forraszhuzal különböző végpotenciálú polarizációs görbéinek jellemzői értékei

Vég- potenciál	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{break} (V)	E_{crit} (V)	i_{max} (A/cm ²)	ΔE (V)
1 V	-0,461	9,860E-07*	-0,390	-0,353	0,093	0,071
0,5 V	-0,623	6,795E-08	-0,395	-0,344	0,107	0,228
0 V	-0,594	4,877E-08	-0,409	-0,344	0,090	0,185
-0,2 V	-0,660	2,691E-07	-0,376	-0,346	0,090	0,284
-0,4 V	-0,559	7,446E-08	-0,423	-	-	0,136
Átlag	-0,579	1,151E-07	-0,399	-0,347	0,095	0,181
Minimum	-0,660	4,877E-08	-0,423	-0,353	0,090	0,071
Maximum	-0,461	2,691E-07	-0,376	-0,344	0,107	0,284

Az eredményekből látható, hogy a korróziós potenciál értéke a -660 mV és -461 mV közötti tartományban változott, amelynek oka a csiszolás és mérés között eltelt idő kismértékű bizonytalanságából, és a nem teljesen azonos mérési környezetből eredt (pl. a labor hőmérséklete, páratartalma, stb...). Ennek oka a minta felszínén, a levegőn kialakuló spontán oxidréteg bizonytalansága volt, amely függött a csiszolás és a mérés között eltelt időtől és a levegő tulajdonságaitól is. Ezen okokból kifolyólag a korróziós áramsűrűség is ingadozott valamelyest, de nagyságrendileg azonos volt a mérések során, átlagértéke $1,151E-07$ A/cm² volt. Ahogy a 10. ábrán is látható, az E_{break} potenciálértékek közel egybeestek a különböző mérések során. Ez szintén igaz volt az E_{crit} potenciálra is. Ekkora feszültségeken már a fémoldódás előrehaladása miatt, a minta-előkészítésből eredő kezdeti bizonytalanságok megszűntek, az anyag minősége jellemezte a folyamatot, így a mérés már jól reprodukálható volt. A forraszötövözet E_{break} potenciálja -400 mV körüli, míg az E_{crit} potenciálja -347 mV körüli érték volt. A maximális áramsűrűség átlagértéke 95 mA/cm²-re adódott, kis szórással. A ΔE potenciálkülönbség 71 mV és 284 mV közötti értékeket vett fel, átlaga 181 mV volt.

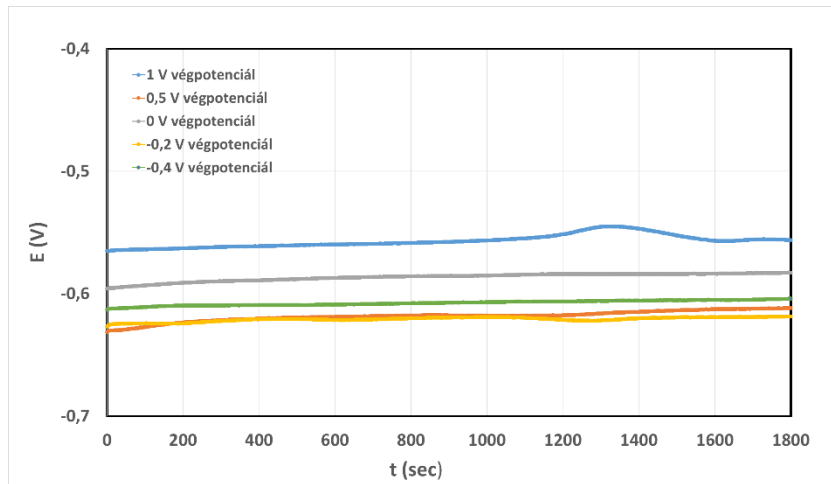
Összességében elmondható, hogy a kezdeti minta-előkészítésből adódó bizonytalanságoktól eltekintve a mérések jól reprodukálhatóak voltak a SAC305 forraszötövözetéről.

5.3.2 A germánium tartalmú forraszötövözetek mérési eredményei

A referencia forraszötövözethez tartozó mérések elvégzése után a germánium tartalmú forraszötövözetek korróziós viselkedését kezdtem el vizsgálni azonos szempontok szerint.

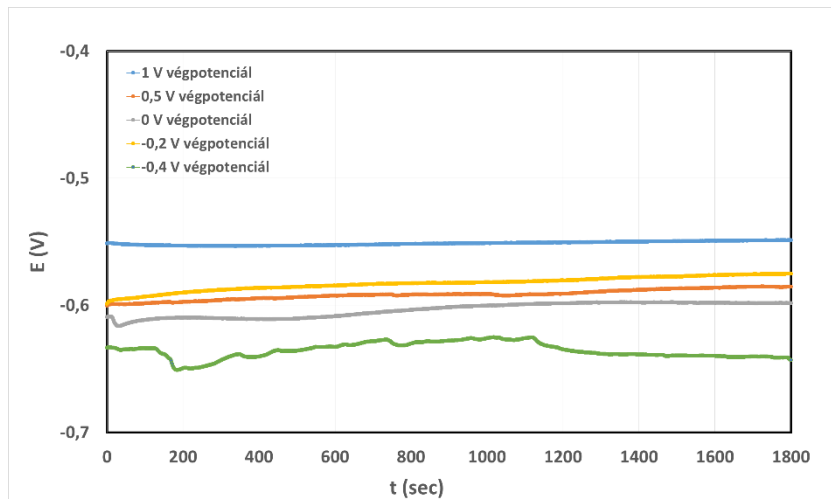
Első lépésként minden különböző végpotenciálú mérés előtt a rendszer nyitott körű potenciálját mértem 30 percig, majd az OCP felvétele után a potenciosztát elkezdhettem felvenni a forraszötövözet polarizációs görbáját az adott végpotenciállal.

A SAC305+0,1Ge forraszötövözet nyitott körű potenciálját, a különböző végpotenciálú mérések előtt, a 11. ábrán láthatjuk. Megfigyelhető, hogy a SAC305-höz képest stabilabb volt a nyitott körű potenciál alakulása ezen mérések során, a kezdeti és a 30 perc utáni OCP értéke között csak pár mV-os változások voltak. Az OCP értékében való kis eltéréseket a különböző mérések során ebben az esetben is a levegőn spontán kialakuló oxidréteg eltérő vastagsága okozhatta.



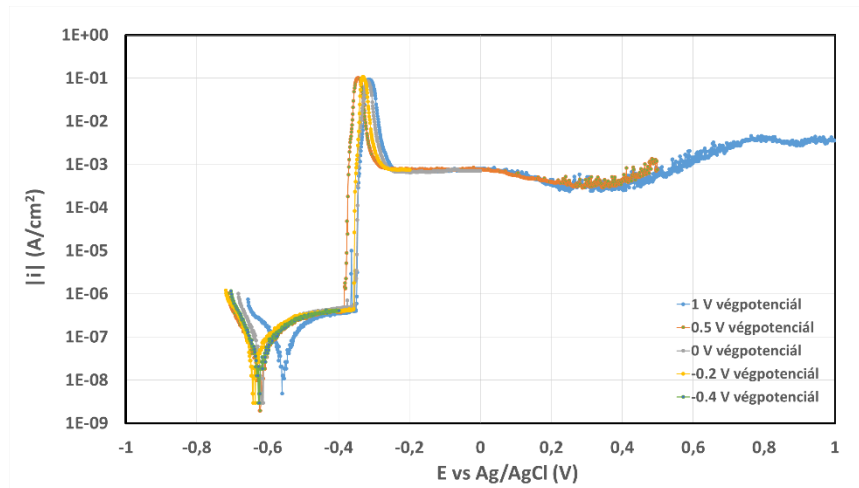
11. ábra A későbbiekben különböző végpotenciálú SAC305+0,1Ge forraszhuzal-elektrodok kezdeti nyitott köri potenciálja

A csökkentett ezüsttartalmú, germániumos forrasztótvözet (SAC0305+0,1Ge) nyitott köri potenciáljának alakulását a különböző mérések során a 12. ábrán láthatjuk. Ezen forrasztótvözet esetén is az látható, hogy a 30 perc során az OCP értékében csak kis ingadozás volt megfigyelhető.



12. ábra A későbbiekben különböző végpotenciálú SAC0305+0,1Ge forraszhuzal-elektrodok kezdeti nyitott köri potenciálja

A nyitott körű potenciálok felvétele után az egyes mérések során felvettem a polarizációs görbéit a SAC305+0,1Ge forrasztótvözetnek, a különböző végpotenciálok megválasztásával. A mérések eredményét a 13. ábrán, míg a polarizációs görbék jellemzői értékeit a 2. táblázatban gyűjtöttem össze.



13. ábra SAC305+0,1Ge forrasztótvözet különböző végpotenciálú polarizációs görbéi

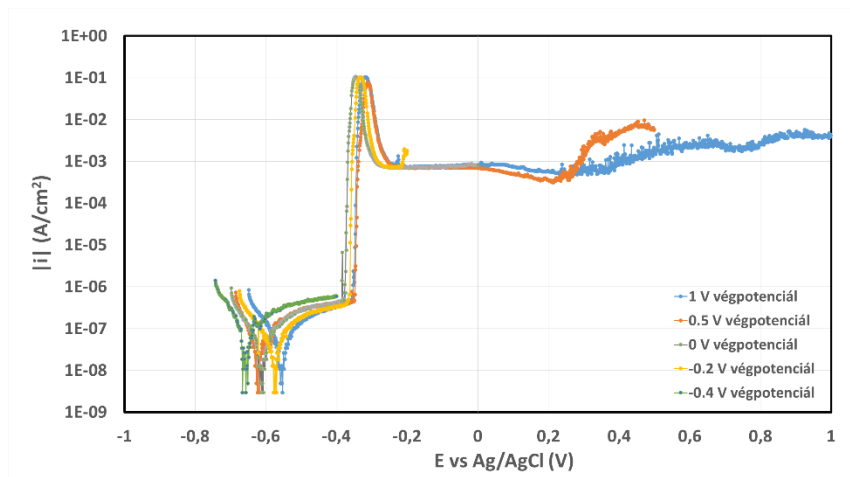
Ezen forrasztótvözet esetében is a jellemző értékek táblázatba gyűjtése során a korábban bemutatott jelöléseket használtam, továbbá csillaggal jelöltem azon értékeket, amelyeket kivettem az átlagszámításból. Az eredményekből látható, hogy a minta korróziós potenciálja (egy mérés kivételével) közel egybeesett, átlagosan -627 mV volt. Ezáltal a korróziós áramsűrűség értékeiben is csak nagyon kis eltérés volt megfigyelhető, átlagosan $1,551E-07$ A/cm² értékű volt. Összehasonlítva a SAC305 forrasztótvözetrel, az E_{break} és E_{crit} potenciálértékek kis mértékben jobban szórtak, ami az értékekben, és az ábrákon is jól látszódik. Az E_{break} potenciál -384 mV és -351 mV közötti tartományba, az E_{crit} potenciál pedig -345 mV és -314 mV közé esett. A maximális áramsűrűség átlagértéke 96 mA/cm²-re adódott, 85 mA/cm² és 107 mA/cm² között mozogva. A forrasztótvözet ΔE potenciálkülönbsége átlagosan 248 mV volt.

Összességében erről a forrasztótvözettről is elmondható, hogy a kezdeti minta-előkészítésből adódó bizonytalanságoktól eltekintve a mérések jól reprodukálhatóak voltak.

2. táblázat SAC305+0,1Ge forraszhuzal különböző végpotenciálú polarizációs görbéinek jellemző értékei

Vég-potenciál	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{break} (V)	E_{crit} (V)	i_{max} (A/cm ²)	ΔE (V)
1 V	-0,559*	6,230E-07*	-0,351	-0,314	0,093	0,208
0,5 V	-0,621	1,470E-07	-0,384	-0,345	0,100	0,237
0 V	-0,618	2,178E-07	-0,356	-0,318	0,085	0,262
-0,2 V	-0,642	1,346E-07	-0,357	-0,331	0,107	0,285
-0,4 V	-0,627	1,210E-07	-	-	-	-
Átlag	-0,627	1,551E-07	-0,362	-0,327	0,096	0,248
Minimum	-0,642	1,210E-07	-0,384	-0,345	0,085	0,208
Maximum	-0,559	6,230E-07	-0,351	-0,314	0,107	0,285

A csökkentett ezüsttartalmú, SAC0305+0,1Ge forrasztótvözet különböző végpotenciálú polarizációs görbéit a 14. ábrán, míg a polarizációs görbék jellemző értékeit a 3. táblázatban figyelhetjük meg.



14. ábra SAC0305+0,1Ge forrasztótvözet különböző végpotenciálú polarizációs görbéi

A már többször említett, a mérés előtt kialakuló spontán oxidréteg miatt, ezen forrasztótvözet esetében is kis változást tapasztaltam a korróziós potenciál értékében a különböző mérések során, ami a -657 mV és -556 mV közötti tartományba esett. A korróziós áramsűrűség értékében is kis szórást tapasztaltam, de nagyságrendileg azonos

volt a mérések során. Átlagértéke $1,509E-07$ A/cm², legkisebb értéke $5,254E-08$ A/cm², legnagyobb értéke pedig $2,033E-07$ A/cm² volt. Az E_{break} és E_{crit} értékekben, a SAC305+0,1Ge mintához hasonlóan, kis szórást tapasztaltam. Az E_{break} értéke átlagosan -362 mV volt, és -378 mV és -349 mV között változott, míg az E_{crit} átlagértéke -326 mV volt és a -345 mV és a -311 mV közötti tartományba esett. A maximális áramsűrűség ez a forrasztóvözet esetén átlagosan 97 mA/cm² volt. Ahogy a 14. ábrán látható, ez a forrasztóvözet esetén a polarizációs görbe utolsó szakasza nem esett egybe a 0,5 V-os és az 1 V-os végpotenciálú mérések során, ez a szakasza a görbének nem volt reprodukálható. Ennek oka az lehetett, hogy ekkora potenciálértékeken már a keletkező oxidréteg laza, porózus szerkezetű, így helyi, lokális korróziós folyamatok játszódtak le, amelyek különbözőek lehettek az egyes mérések során. A ΔE potenciálkülönbség 202 mV és 272 mV közötti értékeket vett fel, átlagértéke pedig 240 mV körül adódott.

Mint ahogy az előző két forrasztóvözetnél is láttuk, ez a forrasztóvözet is jól reprodukálható mérést mutatott, eltekintve a kezdeti minta-előkészítésből adódó bizonytalanságoktól, továbbá a végső, porózus oxidréteg kialakulását jellemző szakasztól.

3. táblázat SAC305+0,1Ge forraszhuzal különböző végpotenciálú polarizációs görbéinek jellemző értékei

Vég- potenciál	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm²)	E_{break} (V)	E_{crit} (V)	i_{max} (A/cm²)	ΔE (V)
1 V	-0,556	1,614E-07	-0,354	-0,318	0,103	0,202
0,5 V	-0,622	1,627E-07	-0,349	-0,311	0,076	0,272
0 V	-0,614	1,745E-07	-0,378	-0,345	0,105	0,236
-0,2 V	-0,616	5,254E-08	-0,368	-0,332	0,103	0,248
-0,4 V	-0,657	2,033E-07	-	-	-	-
Átlag	-0,613	1,509E-07	-0,362	-0,326	0,097	0,240
Minimum	-0,657	5,254E-08	-0,378	-0,345	0,076	0,202
Maximum	-0,556	2,033E-07	-0,349	-0,311	0,105	0,272

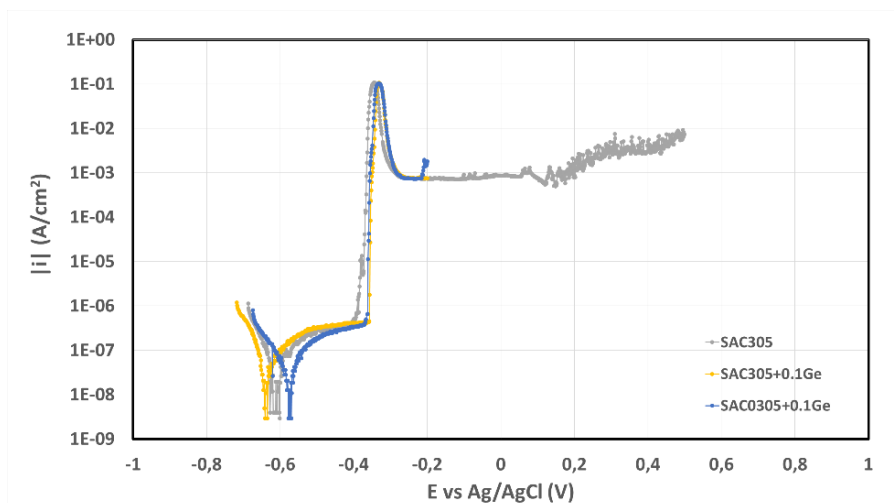
5.3.3 Forraszötövözetek összehasonlítása

Ahhoz, hogy a három forraszötövözet korróziós viselkedését a voltammetriás mérések segítségével megfelelően össze tudjam hasonlítani, a polarizációs görbék jellemző értékeit kellett figyelembe vennem.

Annak, hogy egy forraszötövözet mikor mutat jobb tulajdonságokat korróziós szempontból egy másikkal, több feltétele is van. Az egyik szempont a korróziós (E_{corr}) és az E_{break} potenciálok közötti potenciálkülönbség nagyságához kapcsolódik. Minél nagyobb ez a különbség, annál jobb a forraszötövözet viselkedése korróziós szempontból. Ez azért igaz, mert minél nagyobb ez a távolság a két potenciál között, annál messzebb van a forrasz nyitott körű potenciálja attól a potenciáltól, ahol megindul a lokális korrózió, így annál kisebb a valószínűsége, hogy megindul a korrózió. A másik nagy feltétel az áramsűrűség értékekhez kapcsolódik. Minden jellemző áramsűrűség értéknél az a legjobb korróziós viselkedés szempontjából, ha az értéke minél kisebb. Minél kisebbek ezek a rendszeren folyó áramok, annál jobb a forraszötövözet korrózióállósága, hiszen annál kisebb sebességgel oldódik a fém. Ezek az áramok a korróziós áramsűrűség (i_{corr}), a maximális áramsűrűség (i_{max}), továbbá a lemezes, porózus oxidréteg kialakulásakor jellemző áramsűrűség érték.

Annak érdekében, hogy a forraszok korróziós viselkedését össze tudjam hasonlítani, először egy ábrán ábrázoltam a három forraszötövözet egy-egy jellemző polarizációs görbét. Ehhez minden forraszötövözet esetén kiválasztottam a mérések közül az összes mérést legjobban leíró polarizációs görbét. Erre azért volt szükség, mert az egyes forraszötövözetekre az öt különböző polarizációs görbét nem lehetett grafikusán átlagolni, így az adott forraszötövözetre a legátlagosabb görbét választottam ki erre a célra. Végül, ahogy a 15. ábrán is látható, a SAC305 forraszhozal esetén a 0,5 V végpotenciálú, míg a germánium tartalmú ötvözetek esetén a -0,2 V végpotenciálú görbét választottam ki.

A 15. ábrán jól megfigyelhető, hogy a három forraszötövözet polarizációs görbéinek menete azonos. Ebből arra következtethetünk, hogy nagy valószínűséggel a forraszötövözetek korróziós viselkedésének jellegét főleg az a szerkezeti elemük határozta meg, ami a legnagyobb százaléka a forrasz összetételének, amely mindhárom ötvözetben az ón volt.



15. ábra A három vizsgált forrasztótvözet legjellemzőbb polarizációs görbéjének összehasonlítása

Miután egy közös ábrán megfigyeltem a három forrasztótvözetet, a jellemző értékeiket hasonlítottam össze a korábban említett szempontok szerint. Ehhez a 4. összefoglaló táblázatban gyűjtöttem össze a különböző forrasztók jellemző értékeinek átlagát.

4. táblázat A három vizsgált forrasztótvözet jellemző értékeinek átlaga

	SAC305	SAC305+0,1Ge	SAC0305+0,1Ge
E_{corr} (V)	-0,579	-0,627	-0,613
i_{corr} (A/cm ²)	1,151E-07	1,551E-07	1,509E-07
E_{break} (V)	-0,399	-0,362	-0,362
E_{crit} (V)	-0,347	-0,327	-0,326
i_{max} (A/cm ²)	0,095	0,096	0,097
ΔE (V)	0,181	0,248	0,240

Ahogy a táblázatban látható, az E_{break} és E_{corr} közötti potenciálkülönbség a referencia forrasztótvözet esetén átlagosan 180 mV, míg a germánium tartalmú forrasztótvözetek esetén 245 mV és 240 mV körüli volt. Ebből az látható, hogy a germániumos ötvözetek potenciálkülönbsége átlagosan 60 mV-tal nagyobb értéket

mutatott, mint a referencia, ami a germánium pozitív hatását mutatta erre a tulajdonságra. A korróziós áramsűrűség értékek átlaga mind a három forrasztötvözet esetében 10^{-7} A/cm² nagyságrendű, a maximális áramsűrűség értékek átlaga pedig 95-97 mA/cm² értékű volt mind a három mintára. Összevetve a 10., a 13. és a 14. ábrát, az is látható, hogy a lemezes, porózus oxidréteg kialakulásakor jellemző áramsűrűség érték mind a három ötvözet esetén 10^{-3} A/cm² nagyságú volt. Nagyságrendileg tehát nem volt eltérés, a pontos áramértékekben adódott különbségek pedig kisebbek voltak, mint az egyes forrasztötvözetek párhuzamos mérései során tapasztalt szórás, így ezek a különbségek nem voltak számottevőek. Így az látható, hogy az áramértékekben, azaz a fémoldódás sebességében nem adódtak különbségek a három forrasz között.

Összességében a három forrasz jellemző értékeinek összehasonlítása során azt tapasztaltam, hogy az E_{corr} és E_{break} közötti potenciálkülönbség nagyságában javulás volt megfigyelhető a germánium tartalmú ötvözetek esetén. A germánium erre a tulajdonságra kedvező hatást mutatott, míg a fémoldódás sebességét nem befolyásolta számottevően. Tehát ezen eredményekből megállapíthatjuk, hogy az ezüsttartalom tized részére csökkentése nem volt jelentős negatív hatással a forrasztötvözet korróziós viselkedésére, továbbá a germánium a forrasz korróziós viselkedését nem rontotta, így a korábban említett egyéb kedvező hatásai miatt alkalmas ötvözője lehet a forraszoknak.

6 Mikroszkópos felvételek elemzése

Célom az adott forrasztóvözetre az elektrokémiai mérések során, a párhuzamos mérések elvégzése mellett az volt, hogy meg tudjam figyelni a korrózió morfológiájának potenciálfüggését. Így a mérések végpotenciáljának különböző megválasztásával a polarizációs görbe egyes jellemző szakaszain vizsgáltam a korrodált felület morfológiájának alakulását.

A mintabeöntés során a szilikoncső segítségével kialakítottam egy olyan elektródbefogást, amelyet csípőfogó segítségével könnyen el tudtam vágni. Ez azért volt fontos, mert így azt a felületet, amely részt vett a korrózióban, el tudtam távolítani az elektródtól az elektrokémiai mérések után, így vizsgálni tudtam mikroszkópos felvételek készítésével.

Első lépésként a mintákról optikai mikroszkópos felvételeket készítettem Zeiss Axio Imager A1 típusú mikroszkóppal. Így a minták felszínéről 100-szoros, 200-szoros és 500-szoros nagyítású ábrákat készítettem.

Miután elkészítettem az összes mintáról az optikai felvételeket, pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk meg a minták felszínét nagyobb nagyításban. A felvételek elkészítése után elemanalízist végeztünk, hogy megvizsgáljuk a minták általános és lokális részeinek elemösszetételét.

6.1 Optikai mikroszkópos vizsgálatok

6.1.1 Felvételek elkészítése

Ahogy a 16. ábrán is látható, az optikai mikroszkópos képek elkészítéséhez Zeiss Axio Imager A1 típusú mikroszkópot használtam, amellyel a minták felszínéről 100-szoros, 200-szoros és 500-szoros nagyítású ábrákat készítettem.

Az előkészületek során a mikroszkóp tárgylemezére az aktuálisan vizsgált, az elektrokémiai mérés elvégzése után levágott elektródvéget gyurmaragasztóval rögzítettem. Erre azért volt szükség, hogy a mikroszkóppal megfelelően éles képet tudjak készíteni. Ehhez a minta felszínének teljesen vízszintesnek kellett lennie, amit a gyurmaragasztó segítségével tudtam megoldani.

A mikroszkópon egy tárcsa segítségével tudtam kiválasztani a megfelelő nagyítású objektívet. A mikroszkóp tárgylemezére helyezett mintát a mikroszkóp asztalára helyeztem a megfelelő helyre, majd addig állítottam az asztal magasságát, míg meg nem találtam a lencse fókuszát, ahol a minta éles lett. Ezután a mintáról a mikroszkópra szerelt PowerShot A620 típusú fényképezőgép és az AxioVision Rel 4.8 program segítségével tudtam képet készíteni. Hogy megfelelő képet készítsék, a programban megadtam a kamera beállításait. Ki kellett választanom, hogy mekkora legyen a zársebesség, a rekesznyílás és az ISO, továbbá milyen legyen a fehéregyensúly. Miután megfelelően beállítottam minden paramétert, elkészítettem a program segítségével az adott képet, majd a méretskálát is hozzáadtam.

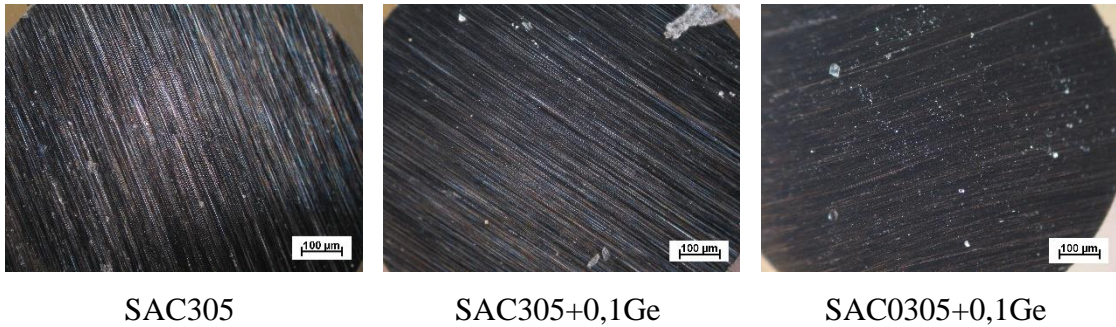


16. ábra Zeiss Axio Imager A1 típusú mikroszkóp

6.1.2 Felvételek kiértékelése

Az elektrokémiai mérések elvégzése után tehát mindegyik forraszhuzal esetén 5 különböző végpotenciálú mintám volt, amelyekről háromféle nagyítású képet készítettem. Az összes általam elkészített felvétel az 1. mellékletben található meg, ahol egy ábrán az adott forrasztötvözet adott végpotenciálján mutatom be a forraszhuzal keresztmetszetét 100-szoros, 200-szoros és 500-szoros nagyításban. Ebben a fejezetben a három különböző forraszhuzal korrózióban részt vett felületének összehasonlítását szeretném bemutatni a különböző potenciálokon, 200-szoros nagyításban.

A 17. ábrán $-0,4$ V végpotenciálon láthatjuk a felületek alakulását. Mindhárom forrasztötvözet esetén jól megfigyelhető, hogy a felületen szemmel láthatóan nagy elváltozások nem történtek még, a minta-előkészítés során történő csiszolásból adódó „barázdáltság” jól felismerhető.



17. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása -0,4 V potenciálon, 200-szoros nagyításban

A következő, 18. ábrán a -0,2 V végpotenciálú mintákat figyelhetjük meg. Jól látható mindegyik forrasztótvözet esetében, hogy ekkora potenciálon már végbementek korróziós elváltozások a felszínen. Az elváltozások a három forrasztótvözetre nagyon hasonló jellegűek, továbbá még nem mentek végbe a teljes felszínen.



18. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása -0,2 V potenciálon, 200-szoros nagyításban

A 19. ábrán a 0 V végpotenciálú minták láthatóak. Mind a három esetben megfigyelhető, hogy a fém korrodált jellege hasonló, mint -0,2 V végpotenciálon, de már vannak egyéb szerkezetű lokális elváltozások is a minták felszínén. A referencia és a SAC0305+0,1Ge forrasztótvözetek esetén az elváltozások már kiterjedtek a minta teljes felszínére, míg a SAC305+0,1Ge ötvözet esetén a felület egy részén még nem haladt annyira előre a korrózió folyamata, mint a többi esetben.



19. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása 0 V potenciálon, 200-szoros nagyításban

A 20. ábrán 0,5 V végpotenciálán láthatjuk a forraszok korrózióban részt vett felszínét. Mindhárom forrasztótvözet esetén látható, hogy az eddigiektől eltérően, ekkora potenciálon már kialakultak nagy, lokális elváltozások, amelyek feltételezhetően ón-hidroxidos csapadékok. Fontos különbség látható viszont a korróziós termékek szerkezetében a referencia és a germánium tartalmú forraszok között. A SAC305 esetén a minta általános részein az elváltozás szerkezete szabályos kristály alakú, míg a másik két forraszon az eddigi potenciálokra bemutatotthoz hasonló.



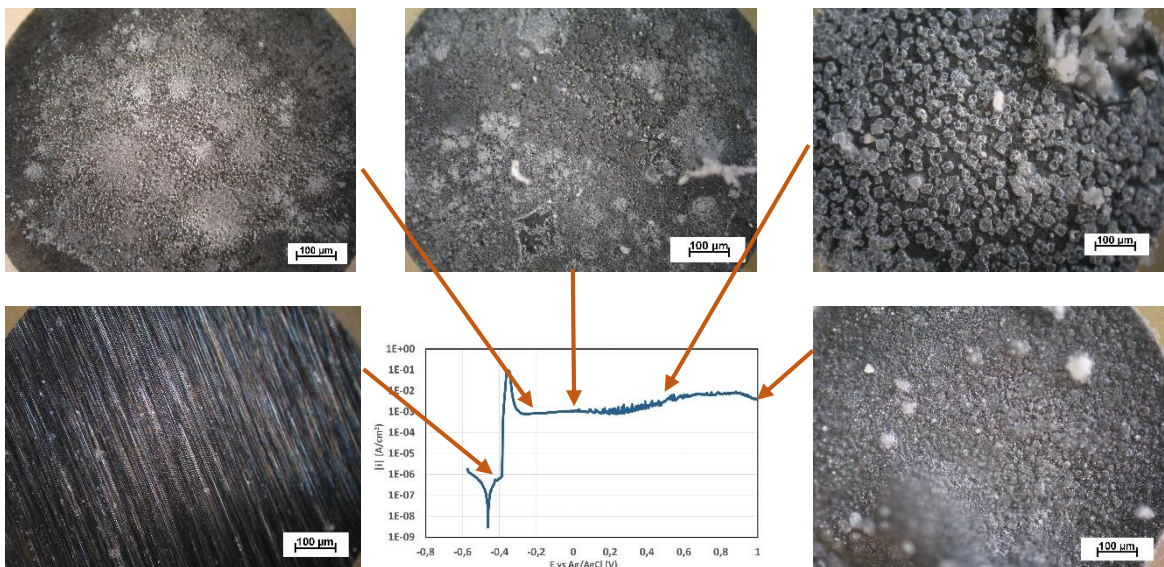
20. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása 0,5 V potenciálon, 200-szoros nagyításban

Végül a 21. ábrán az 1 V végpotenciálú mintákat mutatom be. Ahogy már 0,5 V végpotenciál esetén is láthattuk, ekkora potenciálon is számos lokális, csapadékszerű elváltozás volt a minták felszínén, amelyek különböző alakúak és kiterjedésűek. A korrodált felszínnek általános részének szerkezete szemmel láthatóan azonos az ötvözeteken, itt már nem kristály alakúak az elváltozások a SAC305 ötvözet esetén sem.



21. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása 1 V potenciálon, 200-szoros nagyításban

Összefoglalásként a 22. ábrán mutatom be, hogy hogyan változott a korrózióban részt vett huzalfelszín morfológiája a potenciál függvényében. Ezen az ábrán a SAC305 forraszhuzal polarizációs görbéjét és a huzal felszínének alakulását figyelhetjük meg a görbe különböző szakaszain. Ahogy korábban bemutattam, a felszín alakulása a különböző szakaszokon a germánium tartalmú forraszok esetében is hasonló volt, a 0,5 V-os esetet kivéve.



22. ábra SAC305 forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása a polarizációs görbe jellemző szakaszain, 200-szoros nagyításban

Összefoglalva, az optikai mikroszkópos felvételek segítségével megfigyelhettem és összehasonlíthattam a különböző forraszokra a korrózióban részt vett felület alakulását (elváltozások szerkezetét, kiterjedését és lokális elváltozásait) a potenciál függvényében.

6.2 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A célból, hogy ezeknek a felületeknek a felépítését és szerkezetét nagyobb felbontásban meg tudjam vizsgálni, továbbá elemalízist végezhessenek, elektronmikroszkópos vizsgálatokat végeztünk az optikai mikroszkópos felvételek elkészítése után.

6.2.1 Felvételek elkészítése

Annak érdekében, hogy az elektronmikroszkóppal megfelelően tudjuk vizsgálni a korrózióban részt vett huzalkeresztmetszeteket, első lépésként be kellett vonni a mintákat egy vékony, néhány nm vastag vezető réteggel. Erre azért volt szükség, mert a pásztázó elektronmikroszkóppal csak elektromosan jól vezető minták vizsgálhatóak megfelelően [22], ugyanis szigetelő minták esetén a pásztázó elektronnyaláb hatására elektronok gyűlnek fel a minta felszínén, amelyek torzítják a képet. [23] Emiatt a mintáinkat az Emitech K550X típusú vákuumporlasztó segítségével egy vékony aranyréteggel vontuk be.

Miután megfelelően előkészítettük az összes mintát, a 23. ábrán látható FEI Inspect S50 típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével készítettük el a felvételeinket. Első lépésként a mintákat elhelyeztük a mikroszkóp mintakamrájában, majd a mikroszkóphoz tartozó szoftver segítségével kialakítottuk a nagyvákuumot (10^{-4} Pa nyomást) a kamrában. Miután kialakult a kellően alacsony nyomásszint, a szoftver segítségével felfűtöttük a katódot és bekapcsoltuk a gyorsítófeszültséget (20 kV), így létrejött az elektronnyaláb. Ezután a nyaláb végigpásztázta a minta felületét sorról sorra. Az elektronnyaláb és a minta kölcsönhatásakor többféle termék is távozott a mintából, amelyek közül a szekunder elektronok detektálásával alkottunk képet a mintáról. Ezek az elektronok a minta nyaláb felőli oldalán keletkeztek, amelyek elsősorban gyengén kötött, külső pályákon lévő elektronok voltak, amelyeket az elektronnyaláb kiütött a helyükről. Így ezeket az elektronokat detektálva topografikus (felületi) információkat gyűjthettünk a mintákról. [23]

Minden különböző összetételű, a polarizációs görbék felvétele során különböző végpotenciálú mintafelületről készítettünk először egy 200-szoros nagyítású képet, amelyen a teljes felület látszódott. Ezután minden esetben készítettünk a minta felületére legjellemzőbb területről egy 2000-szeres nagyítású képet, majd a lokális elváltozásokról többféle nagyítású képeket.

A különböző képek elkészítésével párhuzamosan a minta általános és lokális helyeiről elemanalízist is végeztünk. Ezt a mikroszkóp oldalfalára szerelt energiadiszerzív röntgenspektroszkóp tette lehetővé. A röntgendetektorral azokat a fotonokat detektáltuk, amelyeket a minta bocsátott ki az elektronnyaláb hatására (karakterisztikus röntgensugárzás). Ezeknek a röntgenfotonoknak az energiája jellemző volt arra az atomra, amelyből kiváltódott, így a kapott spektrumból következtethettünk a mintát felépítő elemekre. Ezen túl a kibocsátott röntgenfotonok számából a minta vizsgált részének atomszázalékos összetételét is meg tudtuk állapítani. [23]

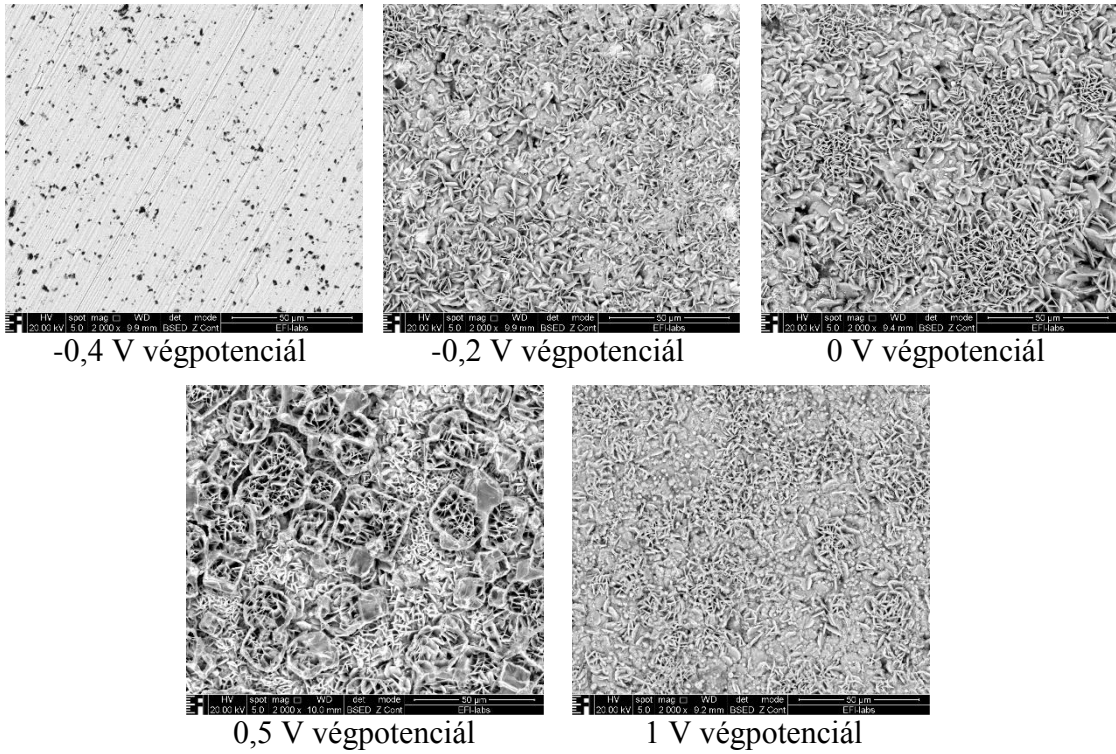


23. ábra FEI Inspect S50 típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) [22]

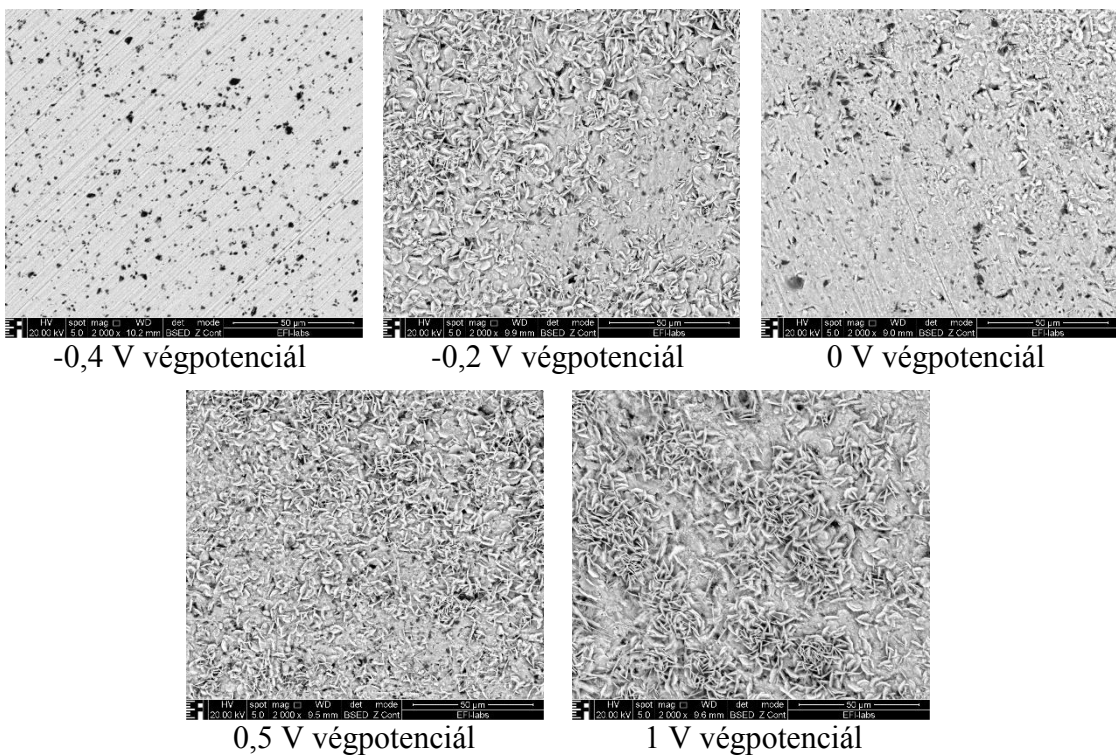
6.2.2 Felvételek kiértékelése, a korrodált felület elemanalízise

Az egyes mintákról elkészített összes elektronmikroszkópos felvételt a 2. melléklet tartalmazza részletesen, ahol egymás mellett láthatóak az adott végpotenciálon a különböző forrasztóvözetek teljes felületei, majd az általános és lokális felületei nagyobb nagyításban.

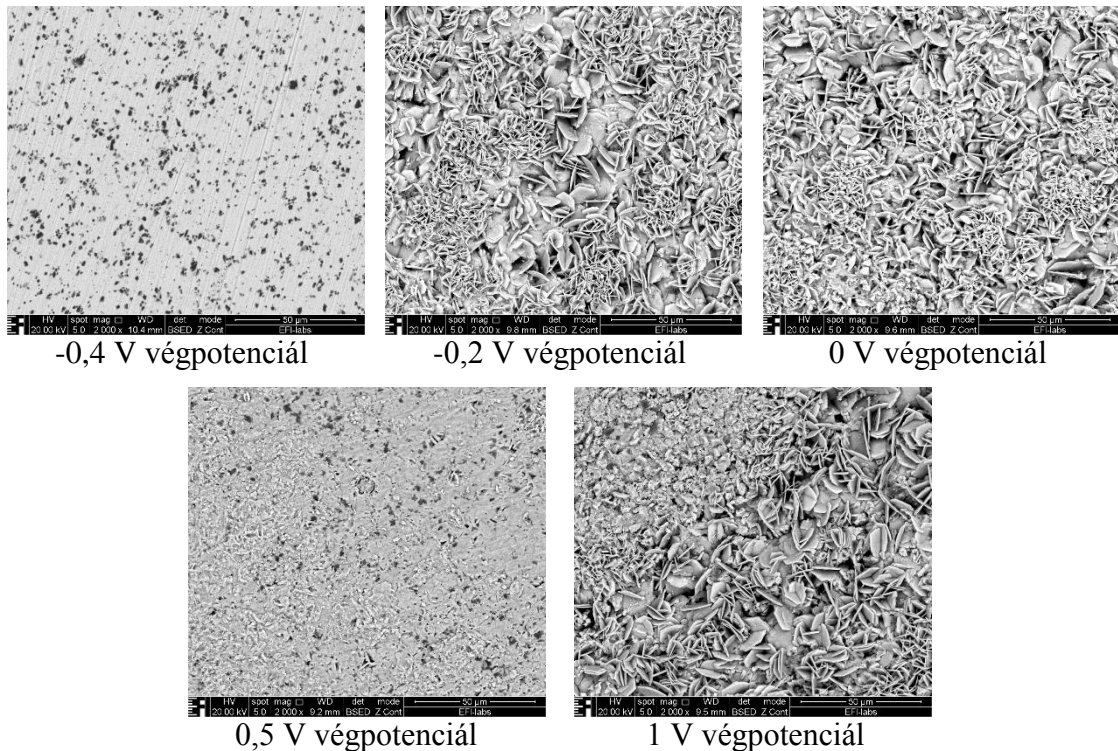
Ebben a fejezetben első lépésként a három forrasztóvözet korrózióban részt vett felületének alakulását szeretném kiemelni a potenciál függvényében, a felület általános részének 2000-szeres nagyítású képei segítségével. A 24. ábrán a SAC305, a 25. ábrán a SAC305+0,1Ge, a 26. ábrán pedig a SAC0305+0,1Ge forrasztóvözet jellemző keresztmetszeteit láthatjuk 2000-szeres nagyításban.



24. ábra SAC305 forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének általános alakulása a potenciál függvényében, 2000-szeres nagyításban



25. ábra SAC305+0,1Ge forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének általános alakulása a potenciál függvényében, 2000-szeres nagyításban

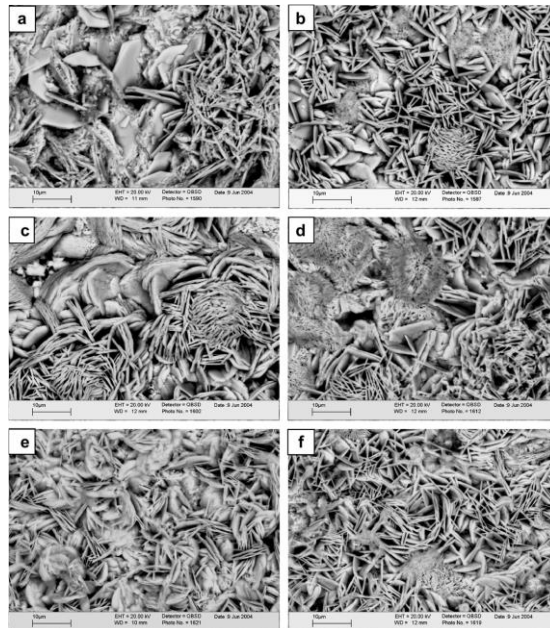


26. ábra SAC0305+0,1Ge forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének általános alakulása a potenciál függvényében, 2000-szeres nagyításban

-0,4 V potenciálon mindhárom ötvözet esetén azt tapasztaltam, hogy a felszínen a csiszolás miatti barázdák még megfigyelhetők voltak, és korróziós elváltozások még nem történtek. A fekete foltok a felvételeken a csiszolópapírból visszamaradt szilícium szennyeződések voltak, amit az elemanalízis segítségével állapítottunk meg.

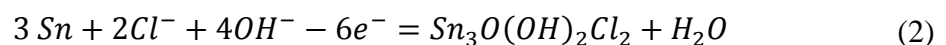
Az elkészült felvételek alapján elmondható, hogy -0,2 V potenciálon mindhárom ötvözetnél megjelent egy lemezes szerkezetű réteg, amely ezután az egész potenciáltartományban jelen volt. Az irodalomkutatás során azt tapasztaltam, hogy ez a lemezes szerkezetű réteg az ólommentes forrasztótvözetekre jellemző korróziós termék. Ahogy a 2.5 fejezetben is említettem, számos irodalomban vizsgálták már különböző forrasztótvözetek korróziós viselkedését, ahol több ötvözet esetén is azt láthattam, hogy a korróziós termékük lemezes szerkezetű oxidréteg volt a polarizációs tesztek után. Dezhi Li és munkatársai Corrosion characterization of tin–lead and lead free solders in 3.5 wt.% NaCl solution c. cikkében a 27. ábrán látható felvételeken különböző forrasztótvözetek korróziós termékének mikroszerkezetét ábrázolták 3,5 tömeg%-os NaCl oldatban történt potenciodinamikus polarizációs teszt után. Azt tapasztalták, hogy a különböző összetételű forrasztótvözeteknek hasonló mikroszerkezete adódott, a korróziós termékeknek

lemezkeszerű alakja volt, és a korrózióban részt vett felületen lazán, különböző orientációban helyezkedtek el. [24]



27. ábra Különböző forrasztótvözetek mikrostruktúrája potenciodynamikus polarizációs teszt után: (a,b) Sn-Ag-Cu, (c) Sn-Ag, (d) Sn-Cu és (e,f) Sn-Pb, léptetési sebesség: (b-d,f) esetekben 300mV/min, (a) esetén 30mV/min, (e) esetén 60 mV/perc [24]

Az elemanalízis vizsgálatok alapján [24]-[27] ez az ólommentes forrasztóanyagokra jellemző, vékony, lemezkes korróziós termék egy ón-hidroxid-klorid komplex, amelynek összetétele $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, amely a (2)-vel jelölt, anódon lejátszódó reakció során képződött, a klorid-ionok jelenléte miatt.



Ahogy a 24-26. ábrákon látható, az általam vizsgált forrasztótvözetek korróziós termékének szerkezete is ilyen lemezes volt. Annak meghatározására, hogy az összetétele megfelel-e a cikkekben találtaknak, az atomszázalékos analízis segítségével kiszámítottam az Sn/Cl hányadost, amelynek ilyen összetétel esetén 3/2-nek kellett adódnia. Az 5. táblázatban látható az egyes minták általános részének atomszázalékos összetétele, amelynek utolsó oszlopában kiszámítottam ezt a hányadost. A -0,4 V végpotenciálú minták esetén még nem volt korróziós elváltozás a mintákon, így azon mintákat kihagytam a számításból. Ahogy az 5. táblázat utolsó sorában látható, az értékek átlaga 1,5 % lett, tehát az általam vizsgált forrasztótvözeteken található lemezes szerkezetű korróziós termék is $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ összetételű nagy valószínűséggel.

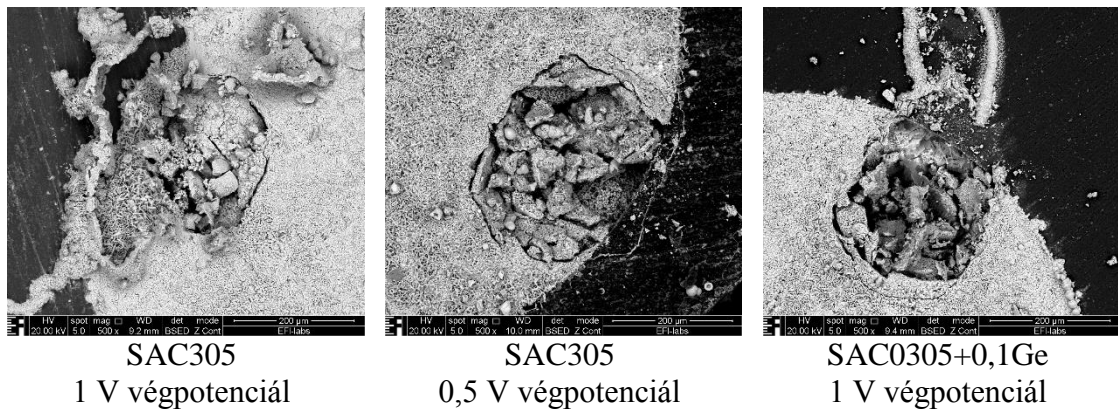
**5. táblázat A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének általános részének
atomszázalékos összetétele a potenciál függvényében**

	Vég- potenciál	C (at%)	O (at%)	Si (at%)	Cl (at%)	Cu (at%)	Ag (at%)	Sn (at%)	Sn/Cl (at%)
SAC305	-0,4 V	21,0	7,6	4,8	-	-	1,1	65,6	-
	-0,2 V	18,5	38,0	3,0	14,9	-	1,6	23,9	1,6
	0 V	18,4	36,8	1,1	16,8	-	0,9	26,0	1,6
	0,5 V	18,8	42,1	1,2	14,3	-	0,2	23,4	1,6
	1 V	21,6	41,2	-	15,3	-	0,2	21,7	1,4
SAC305+0,1Ge	-0,4 V	7,8	2,5	8,8	-	-	0,4	80,6	-
	-0,2 V	16,4	40,5	3,8	14,9	-	1,0	23,5	1,6
	0 V	22,9	34,9	2,4	14,8	-	1,7	23,3	1,6
	0,5 V	21,2	34,0	3,8	16,1	-	0,7	24,1	1,5
	1 V	17,1	40,2	0,4	16,2	-	0,6	25,4	1,6
SAC0305+0,1Ge	-0,4 V	14,1	23,8	10,6	-	0,7	-	51,0	-
	-0,2 V	22,5	29,1	2,8	17,6	0,7	-	27,4	1,6
	0 V	27,45	29,4	2,1	15,9	0,3	-	24,8	1,6
	0,5 V	22,0	33,9	3,1	16,4	0,6	-	24,1	1,5
	1 V	17,5	35,5	0,5	18,3	0,6	-	27,5	1,5
Átlag									1,5

Ahogy azonban az optikai mikroszkópos képeknél is láthattuk, miközben egyre nőtt a potenciál értéke, a felületeken lokális elváltozások is megjelentek. Az összes általános és lokális helyről elkészített elemanalízis eredményét képekkel, a 3. mellékletben mutatom be. Ebben a fejezetben pár jellemző lokális elváltozást szeretnék kiemelni.

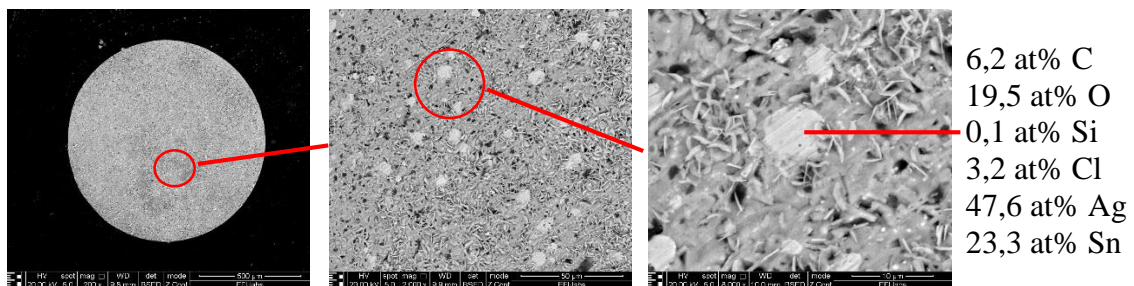
Amint az optikai mikroszkópos képeknél említettem, több esetben is fehér, csapadékszerű elváltozásokat figyeltem meg a felületeken, ahogy egyre nagyobb lett a

potenciál. A 28. ábrán 500-szoros nagyításban láthatjuk, hogy az elektronmikroszkópos vizsgálatok során ezeken a helyeken repedezett szerkezetet tapasztaltam a forraszok felületén. Ennek oka az lehetett, hogy a minták vákuumba kerülése során ezek az ón-hidroxidos csapadékok dehidratálódtak, azaz vizet veszítettek és oxiddá alakultak át. Ennek következtében a csapadék veszített a térfogatából, szerkezete átalakult, és kialakult ez a repedezett felület.



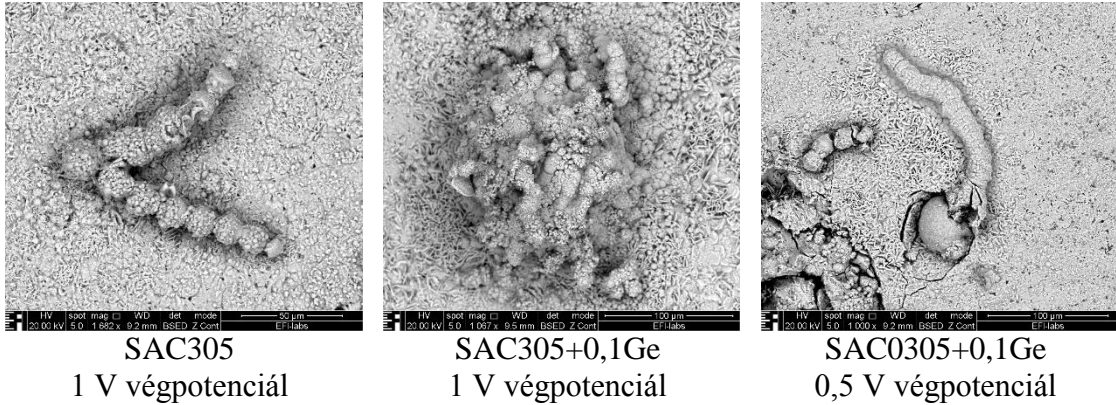
28. ábra Azonos jellegű lokális elváltozások a különböző mintákon, 500-szoros nagyításban

A vizsgálatok során talákoztam az általános lemezes szerkezettől eltérő felületekkel is, ahol valamely anyag nagyobb mértékben volt jelen, mint a minta felszínének többi részén. Ilyen jelenséget láthatunk a 29. ábrán, ahol a felvételek segítségével a SAC305 ötvözet $-0,2$ V végpotenciálú felületét mutatom be különböző nagyításokban. Ahogy az ábrán is látható, több helyen közel azonos nagyságú, kör alakú, lokális elváltozásokat tapasztaltam. Ilyen jelenséget a SAC305 többi mintáján, továbbá a germánium tartalmú forraszótvözetek esetén sem tapasztaltam. Az elemanalízis alapján megállapíthattam, hogy ezek a területek ezüsttartalomban lokálisan feldúsult részek voltak, amelyeket sokkal vékonyabb korróziós termék borított, mint a felület általános részeit. Ennek oka az lehetett, hogy korróziós szempontból ezek a helyek lokális katódos helyet jelentettek, így a korróziós termék a felületükön kisebb mennyiségben alakult ki.



29. ábra SAC305 $-0,2$ V végpotenciálú mintáján lokális ezüstfeldúsulás

A 30. ábrán kiemeltem néhány felvételt, amelyeken azt tapasztaltam, hogy nagy végpotenciálokon minden forrasztóvözet felületén megjelentek további lokális elváltozások a korábban bemutatott betöredezett felszínen kívül is.



30. ábra Különböző lokális elváltozások az egyes forrasztóvözeteken (1682-szeres, 1067-szeres, 1000-szeres nagyításban)

Összességében tehát az elektronmikroszkópos vizsgálatok során azt láttam, hogy -0,4 V-nál nagyobb potenciálokon mindhárom forrasztóvözet felületén kialakult egy vékony, lemezes szerkezetű réteg. Az irodalomkutatás során azt tapasztaltam, hogy az ólommentes forrasztóvözetekre jellemző korróziós termék egy lemezes szerkezetű ön-hidroxid-klorid komplex, amelynek összetétele $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$. Az elemanalízis eredményei alátámasztották, hogy az általam vizsgált mintákon is ilyen összetételű lehet a korróziós termék. Továbbá mindegyik forrasztóvözet esetén megfigyelhettem, hogy ahogy növeltem a polarizáció végpotenciálját, egyre több és drasztikus lokális elváltozás történt.

Ezen vizsgálatok alapján tehát nem találtam jelentős eltérést a germánium tartalmú forrasztók és a referencia korróziós viselkedés között. A germániumnak nem tapasztaltam olyan hatását, amely megváltoztatta volna a korróziós termék szerkezetét vagy az ötvözet korróziójának mértékét.

7 Konklúzió

A szakdolgozatom keretein belül három ólommentes forrasztótvözet (SAC305, mint referencia, SAC305+0,1Ge és SAC0305+0,1Ge) korróziós viselkedését vizsgáltam 3,5 tömeg%-os NaCl oldatban, lineáris voltammetriás elektrokémiai mérésorozattal, továbbá a potenciál hatását a keletkezett korróziós termék morfológiájára optikai és pásztázó elektronmikroszkópos felvételek segítségével. Az elvégzett kísérleti munka alapján az alábbi megállapításokat tehetjük:

- A három ötvözet polarizációs görbéinek menete azonos volt, amiből arra következtethetünk, hogy nagy valószínűséggel a forrasztótvözetek korróziós viselkedésének jellegét főleg az a szerkezeti elemük határozta meg, ami a legnagyobb százaléka a forrasz összetételének, amely mindhárom ötvözetben az ón volt.
- Mindhárom forrasztótvözet esetén a különböző mérések során a korróziós potenciál értékében kismértékű eltérés volt megfigyelhető. Ezek a különbségek abból adódtak, hogy a csiszolás és a mérés között eltelt idő függvényében a forraszhuzal keresztmetszeti felületén egy változó vastagságú, spontán kialakult, passzív oxidréteg keletkezett.
- A $\Delta E = E_{\text{break}} - E_{\text{corr}}$ potenciálkülönbség – ami a lokális korrózió hajlamra jellemző érték - a referencia forrasztótvözet esetén átlagosan 180 mV, míg a SAC305+0,1Ge esetén 245 mV, a SAC0305+0,1 Ge esetén pedig 240 mV körüli volt. A germániumos ötvözetek potenciálkülönbsége átlagosan 60 mV-tal nagyobb értéket mutatott, mint a referencia, ami a germánium pozitív hatását mutatta erre a tulajdonságra.
- A korróziós áramsűrűség értéke 10^{-7} A/cm² nagyságrendű, a maximális áramsűrűség értékek átlaga 95-97 mA/cm² értékű, míg a lemezes, porózus oxidréteg kialakulásakor jellemző áramsűrűség érték 10^{-3} A/cm² nagyságrendű volt mind a három forrasztótvözet esetén. A pontos áramértékekben adódott különbségek kisebbek voltak, mint az egyes forrasztótvözetek párhuzamos mérései során tapasztalt szórás, így a fémoldódás sebességében nem adódtak számottevő különbségek a germánium hatására.

- Az optikai felvételek alapján elmondhatjuk, hogy -0,4 V potenciálon, ahol még az áramsűrűség értéke kicsi volt, mindhárom forrasztótvözet felületén a csiszolásból eredő barázdáltság jól felismerhető volt, korróziós elváltozás még nem történt. Azokon a potenciálértékeken (-0,2 V, 0 V, 0,5 V, 1 V), ahol elkezdett nőni az áramsűrűség értéke, mindegyik ötvözet esetén jelentős morfológiai változások következtek be. A felvételek alapján azt állapíthattam meg, hogy a különböző összetételű forrasztók korróziós termékének szerkezete az egyes potenciálokon hasonló volt, kivéve 0,5 V-on, ahol a SAC305 korróziós termékének a többi mintától eltérő, szabályos kristály alakú szerkezete adódott. Ahogy nőtt a potenciál értéke, mindegyik ötvözet esetén megjelentek egyre nagyobb lokális elváltozások is.
- A pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek alapján -0,2 V potenciálon mindhárom ötvözet esetén megjelent egy lemezes szerkezetű réteg, amely ezután az egész potenciáltartományban jelen volt. Az elemanalízis alátámasztotta, hogy ez a réteg $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ összetételű lehet (összhangban a szakirodalommal), az ólommentes forrasztanyagokra jellemző korróziós termék. Ezen felvételek is azt mutatták, hogy ahogy nőtt a potenciál, egyre több és drasztikusabb lokális elváltozás történt.
- Összességében elmondható, hogy az ezüsttartalom tized részére csökkentése nem volt jelentős negatív hatással a forrasztótvözet korróziós viselkedésére, továbbá a germánium a forraszt korróziós viselkedését nem rontotta, így a korábban említett egyéb kedvező hatásai miatt alkalmas ötvözője lehet a forrasztoknak.

8 További tervek, lehetőségek

A szakdolgozatomban végzett munkám folytatásaként számos továbbhaladási lehetőség merül fel.

A dolgozatban vizsgált forrasztóvözeteket további voltammetriás mérésekkel (pl. reverz polarizációs méréssel), és EIS módszerrel is érdemes lenne megvizsgálni, hogy viselkedésüket még részletesebben feltérképezhessem.

Munkám kiegészítéseként további vizsgálatokat szeretnék végezni a SAC305 forrasztóvözetrel. Egyrészt szeretnék több párhuzamos mérést 0,5 V végpotenciállal, hogy megfigyelhessem, hogy minden esetben kristály alakú korróziós termék alakul-e ki. Másrészt több párhuzamos mérési eredmény alapján meg tudnám figyelni, hogy a 28. ábrán bemutatott ezüsfeldúsulás milyen gyakran fordul elő, továbbá mi lehet a jelenség pontos oka.

Az elektronikus áramkörök megbízhatóságának szempontjából érdemes lenne a germánium tartalmú forrasztóvözetek galvánkorrózióját is megvizsgálni, amely elektrolittal érintkezve alakulhat ki az adott forrasztóvözet és más fémkomponensek összeköttetései között.

Az itt említett lehetőségeken felül szívesen dolgoznék további, más germánium tartalmú forrasztóvözetekkel is.

9 Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindenkinek, aki támogatásával és segítségével lehetővé tette, hogy ez a szakdolgozat megszülessen.

Legelőször szeretném megköszönni tanszéki konzulensemnek, Dr. Medgyes Bálintnak, hogy lehetőséget adott, hogy bekerüljek a korróziós vizsgálatok világába, továbbá hogy segített, támogatott és egyengette az utamat.

Nagy köszönettel tartozom Dr. Felhősi Ilonának, aki idejét és erejét nem sajnálva segített a dolgozat megírásához szükséges elmélet elsajátításában, továbbá a sok hasznos ötletéért és meglátásáért, amelyeket megosztott velem.

Köszönöm szépen a Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezatkémiai Intézet Funkcionális Határfelületek Kutatócsoport vezetőjének, Dr. Keresztes Zsófiának a lehetőséget, hogy náluk végezhettem a méréseimet, továbbá a támogatását és segítségét. Köszönöm szépen Dr. Szabó Tamásnak, hogy megmutatta, hogyan tudok megfelelő optikai mikroszkópos felvételeket készíteni. A csoport minden tagjának szeretném megköszönni, hogy segítették a munkámat és befogadtak.

Köszönettel tartozom a BME Elektronikai Technológia Tanszék mérnökének, Rigler Dánielnek, aki segítséget nyújtott az elektronmikroszkópos felvételek elkészítésében, miközben válaszolt minden kérdésemre.

Köszönöm szépen a családomnak a sok támogatást és szeretetet, továbbá hogy lehetővé tették, hogy csak a tanulmányaimra koncentrálhassak. A legnagyobb köszönettel édesanyámnak tartozom, aki az egyetemi tanulmányaim során végig tartotta bennem a lelket, és mindig ösztönzött, hogy soha ne adjam fel.

Irodalomjegyzék

- [1] Illés Balázs: Forraszthatósági vizsgálatok, forrasztások és mikrohuzal-kötések készítése és vizsgálata (Technológiai folyamatok és minőségellenőrzésük laboratórium, Mérési útmutatók), 2020
- [2] Dr. Géczy Attila: Elektronikai szereléstechológiák (Segédanyag az Elektronikai technológia és anyagtudomány tárgyhoz), 2018
- [3] Katsuaki Suganuma: Advances in lead-free electronics soldering, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 5, 2001, pp. 55–64
- [4] Vegyi anyagok szabályozása, RoHS, <https://vegyianyag.kormany.hu/rohs> (2020. ápr.)
- [5] Wayne Ng Chee Weng: Evolution of Pb-Free Solders, Recent Progress in Soldering Materials, ISBN 978-953-51-3644-6, Intech Open, 2017, pp. 91-108
- [6] Pajkossy Tamás: Elektródegyensúlyok és -folyamatok, Emlékeztető segédanyag a Fizikai-kémia előadáshoz (2004. március 19-26)
- [7] Szabó Márta, Kémiai felvételi előkészítő, Elektrokémia. Fémek oldódása vízben, savban, lúgban (2020. ápr.)
- [8] Veszprémi Tamás: Általános kémia, ISBN 9789630586177, Akadémiai Kiadó Budapest, 2008
- [9] Dr. Varga Enikő, Garay Ferenc: Környezetkémiai analitika – környezettechnológia praktikum, ISBN 9634632459, ELTE Eötvös, 1999
- [10] Anyagtudományi labor gyakorlat: Fémek passzivitása (2020. márc.)
- [11] Ncert Help: The standard electrode potential at 298 K, <https://ncerthelp.blogspot.com/2013/04/the-standard-electrode-potentials-at.html> (2020. máj.)
- [12] Ali Gharaibeh, Ilona Felhősi, Zsófia Keresztes, Gábor Harsányi, Balázs Illés, Bálint Medgyes: Electrochemical Corrosion of SAC Alloys: A Review, Metals 2020, 10, 1276
- [13] Korróziós vizsgálatok az elektronikai ipar új ólommentes forrasztótvözetein (Corrosion investigations on novel lead-free solder alloys used in electronic industry – Detailed research plan) (2020. máj.)
- [14] Muhammad Firdaus Mohd Nazeri, Muhamad Zamri Yahaya et al., Corrosion characterization of Sn-Zn solder: a review, Soldering & Surface Mount Technology, Vol. 31, 2019, pp. 52–67

- [15] Kwang-Lung Lin, Tzy-Pin Liu: The electrochemical corrosion behaviour of Pb-free Al–Zn–Sn solders in NaCl solution, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 56, 1998, pp. 171–176
- [16] F. Rosalbino, E. Angelini, G. Zanicchi, R. Marazza: Corrosion behaviour assessment of lead-free Sn–Ag–M (M = In, Bi, Cu) solder alloys, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 109, 2008, pp. 386–391
- [17] U. S. Mohanty, Kwang-Lung Lin: The effect of alloying element gallium on the polarization characteristics of Pb-free Sn–Zn–Ag–Al–XGa solders in NaCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 48, 2006, pp. 662–678
- [18] M. Hasnine, B. Tolla, M. Karasawa: Effect of Ge addition on wettability, copper dissolution, microstructural and mechanical behavior of SnCu–Ge solder alloy, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 28, 2017, pp. 16106–16119
- [19] Mitsuo Yamashita, Noboru Hidaka, and Ikuo Shohji: The Effects of Ag, Ni, and Ge elements in Lead-free Sn Base Solder Alloy, *IEEE, 2008 10th Electronics Packaging Technology Conference*, pp. 582-587
- [20] L. Hua, G. K. Yang, H.Q. Zhang: Effects of Ge Doping on Electrochemical Migration, Corrosion Behavior and Oxidation Characteristics of Lead-free Sn-3.0Ag-0.5Cu Solder for Electronic Packaging, *Advanced Materials Research*, Vol. 146-147, 2011, pp. 953-961
- [21] M.A. Fazal, N.K. Liyana, Saeed Rubaiee, A. Anas: A critical review on performance, microstructure and corrosion resistance of Pb-free solders, *Measurement*, Vol. 134, 2019, pp. 897–907
- [22] Rigler Dániel (BME Elektronikai Technológia Tanszék): FEI-tágító, FEI Inspect S50 pásztázó elektronmikroszkóp használatának alapjai (2020. szept.)
- [23] Havancsák Károly, Dankházi Zoltán (ELTE Anyagfizikai Tanszék): Pásztázó elektronmikroszkópia (2020. szept.)
- [24] Dezhi Li, Paul P. Conway, Changqing Liu: Corrosion characterization of tin–lead and lead free solders in 3.5 wt.% NaCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 50, 2008, pp. 995–1004
- [25] Mingma Wang, Jianqiu Wang, Hao Feng, Wei Ke: Effects of microstructure and temperature on corrosion behavior of Sn–3.0Ag–0.5Cu lead-free solder, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 23, 2012, pp. 148–155
- [26] M. Fayeka, A.S.M.A. Haseeb, M. A. Fazal: Electrochemical Corrosion Behaviour of Pb-free SAC 105 and SAC 305 Solder Alloys: A Comparative Study, *Sains Malaysiana*, Vol. 46(2), 2017, pp. 295–302
- [27] Shuai Lil, Xingxing Wang¹, Zhongying Liu, Yongtao Jiu, Shuye Zhang, Jinfeng Geng, Xiaoming Chen, Shengjin Wu, Peng He, Weimin Long: Corrosion behavior of Sn- based lead- free solder alloys: a review, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 31, 2020, pp. 9076-9090

Ábrajegyzék

1. ábra Standard elektródpotenciálok táblázata [11].....	15
2. ábra Elektrokémiai cella sematikus ábrázolása a polarizációs görbe felvételéhez [6].....	17
3. ábra SAC305 forrasztótvözet polarizációs görbéje 3,5 tömeg%-os NaCl oldatban.....	19
4. ábra A beöntött elektródok üvegcsövekben tárolva.....	25
5. ábra Az összeállított elektrokémiai cella az elektródok jelölésével (R: referenciaelektród, C: ellenelektród, W: munkaelektród).....	26
6. ábra Az elektrokémiai voltammetriás mérésekhez használt Solartron 1286 típusú potenciosztát és Faraday kalitka.....	26
7. ábra Nyitott köri potenciál mérési beállításai.....	28
8. ábra Polarizációs görbe felvételének beállításai.....	29
9. ábra A későbbiekben különböző végpotenciálú SAC305 forraszhuzal-elektródok kezdeti nyitott köri potenciálja.....	31
10. ábra SAC305 forrasztótvözet különböző végpotenciálú polarizációs görbéi.....	32
11. ábra A későbbiekben különböző végpotenciálú SAC305+0,1Ge forraszhuzal-elektródok kezdeti nyitott köri potenciálja.....	34
12. ábra A későbbiekben különböző végpotenciálú SAC0305+0,1Ge forraszhuzal-elektródok kezdeti nyitott köri potenciálja.....	34
13. ábra SAC305+0,1Ge forrasztótvözet különböző végpotenciálú polarizációs görbéi.....	35
14. ábra SAC0305+0,1Ge forrasztótvözet különböző végpotenciálú polarizációs görbéi.....	36
15. ábra A három vizsgált forrasztótvözet legjellemzőbb polarizációs görbéjének összehasonlítása.....	39
16. ábra Zeiss Axio Imager A1 típusú mikroszkóp.....	42
17. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása -0,4 V potenciálon, 200-szoros nagyításban.....	43

18. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása -0,2 V potenciálon, 200-szoros nagyításban.....	43
19. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása 0 V potenciálon, 200-szoros nagyításban.....	44
20. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása 0,5 V potenciálon, 200-szoros nagyításban.....	44
21. ábra A három forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása 1 V potenciálon, 200-szoros nagyításban.....	45
22. ábra SAC305 forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének alakulása a polarizációs görbe jellemző szakaszain, 200-szoros nagyításban.....	45
23. ábra FEI Inspect S50 típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) [22].....	47
24. ábra SAC305 forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének általános alakulása a potenciál függvényében, 2000-szeres nagyításban.....	48
25. ábra SAC305+0,1Ge forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének általános alakulása a potenciál függvényében, 2000-szeres nagyításban.....	48
26. ábra SAC0305+0,1Ge forrasztótvözet korrózióban részt vett felületének általános alakulása a potenciál függvényében, 2000-szeres nagyításban.....	49
27. ábra Különböző forrasztótvözetek mikrostruktúrája potenciodynamikus polarizációs teszt után: (a,b) Sn-Ag-Cu, (c) Sn-Ag, (d) Sn-Cu és (e,f) Sn-Pb, léptetési sebesség: (b-d,f) esetekben 300mV/min, (a) esetén 30mV/min, (e) esetén 60 mV/perc [24].....	50
28. ábra Azonos jellegű lokális elváltozások a különböző mintákon, 500-szoros nagyításban.....	52
29. ábra SAC305 -0,2 V végpotenciálú mintáján lokális ezüstfeldúsulás.....	52
30. ábra Különböző lokális elváltozások az egyes forrasztótvözeteken (1682-szeres, 1067-szeres, 1000-szeres nagyításban).....	53

Táblázatok jegyzéke

1. táblázat SAC305 forraszhuzal különböző végpotenciálú polarizációs görbéinek jellemzői értékei.....	32
2. táblázat SAC305+0,1Ge forraszhuzal különböző végpotenciálú polarizációs görbéinek jellemző értékei.....	36
3. táblázat SAC0305+0,1Ge forraszhuzal különböző végpotenciálú polarizációs görbéinek jellemző értékei.....	37
4. táblázat A három vizsgált forrasztötvözet jellemző értékeinek átlaga.....	39
5. táblázat A három forrasztötvözet korrózióban részt vett felületének általános részének atomszázalékos összetétele a potenciál függvényében.....	51

Rövidítések jegyzéke

NyHL: nyomtatott huzalozású lemez

SEM: Scanning Electron Microscope, pásztázó elektronmikroszkóp

EDS: Energy-dispersive X-ray spectroscopy, energiadiszperzív röntgenspektrometria

SAC: ón, ezüst, réz összetételű forrasztótvözet

LSV: Linear Sweep Voltammetry, lineáris voltammetria

EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy, impedancia spektroszkópia

OCP: Open Circuit Potential, nyitott áramköri potenciál

E_{corr} : korróziós potenciál

i_{corr} : korróziós áramsűrűség

E_{break} : az a potenciálérték, ahol megindul az erőteljes fémoldódás

E_{crit} : az a potenciálérték, ahol az áramsűrűség értéke eléri a maximumát

i_{max} : áramsűrűség maximuma

ΔE : E_{corr} és E_{break} közötti potenciálkülönbség

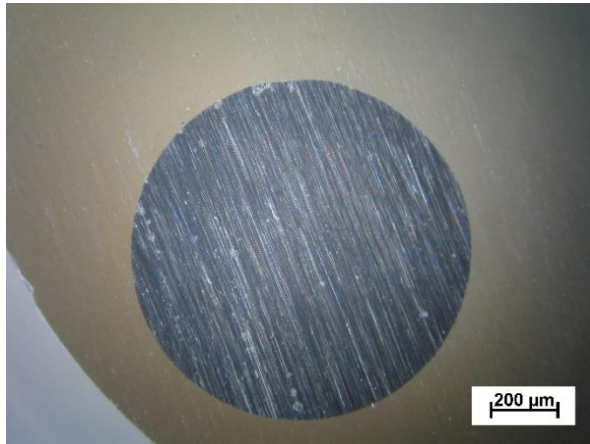
tömeg%: tömegszázalék

at%: atomszázalék

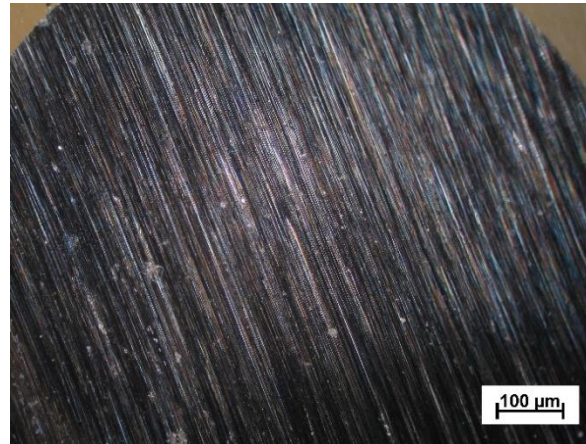
V/V%: térfogatszázalék

1. melléklet: Optikai mikroszkópos felvételek

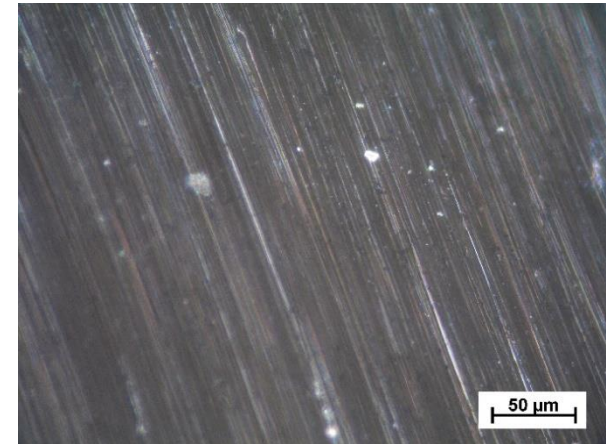
SAC305 -0,4 V végpotenciál



100-szoros nagyítás



200-szoros nagyítás

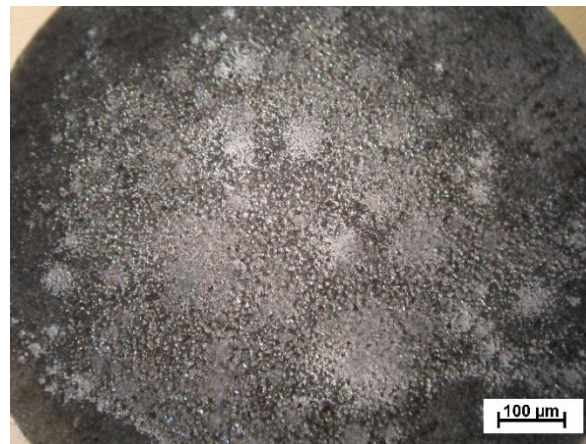


500-szoros nagyítás

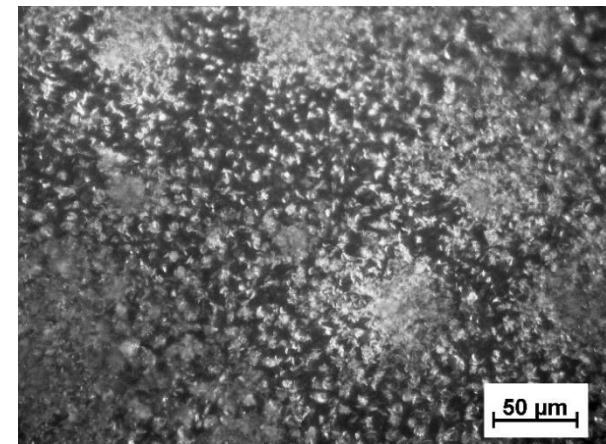
SAC305 -0,2 V végpotenciál



100-szoros nagyítás

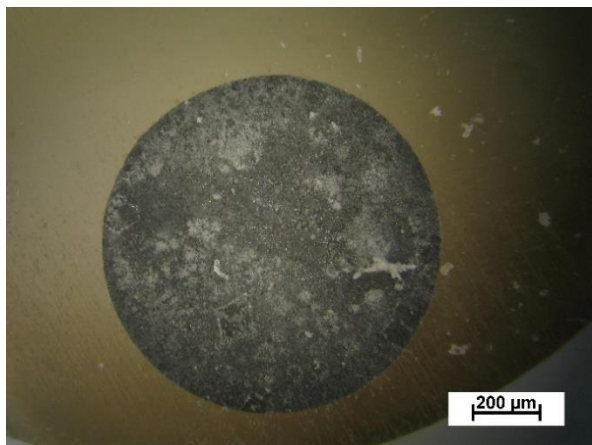


200-szoros nagyítás

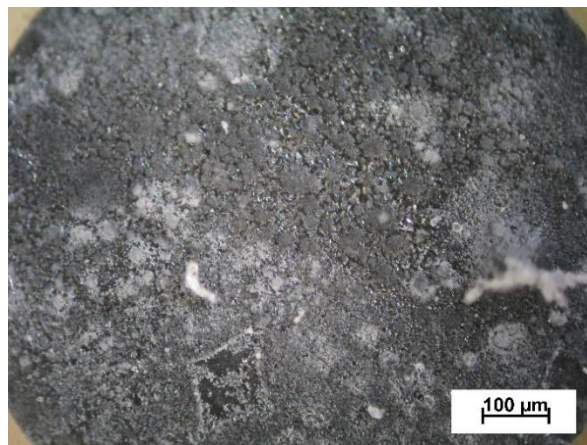


500-szoros nagyítás

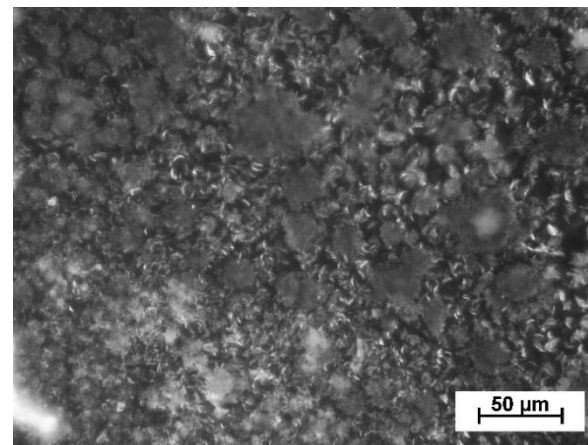
SAC305 0 V végpotenciál



100-szoros nagyítás



200-szoros nagyítás

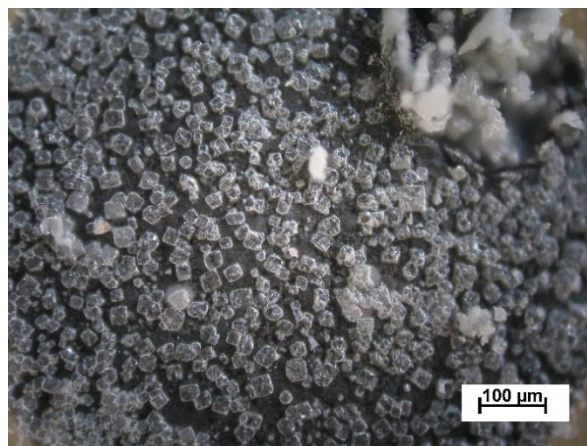


500-szoros nagyítás

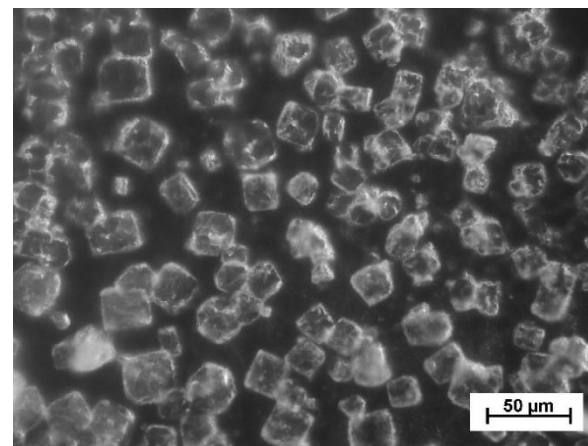
SAC305 0,5 V végpotenciál



100-szoros nagyítás

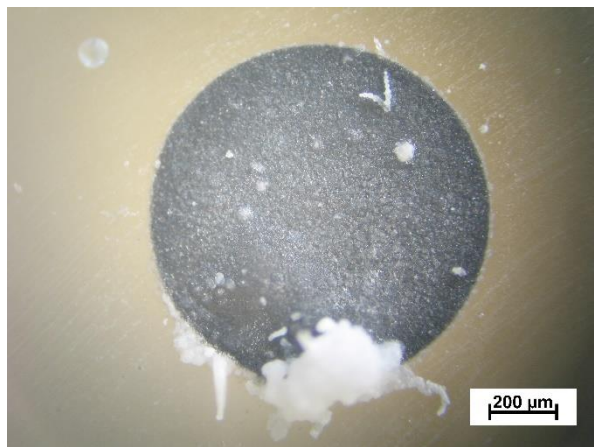


200-szoros nagyítás

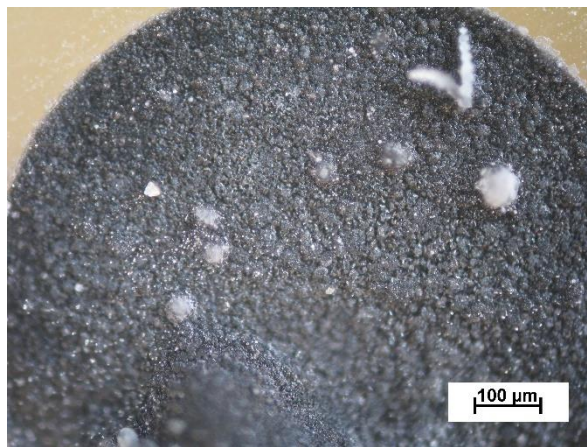


500-szoros nagyítás

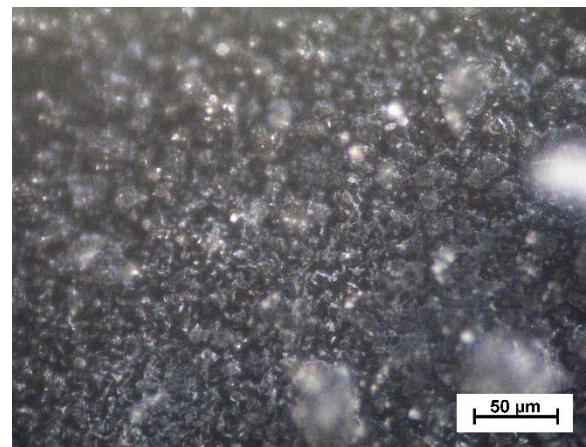
SAC305 1 V végpotenciál



100-szoros nagyítás

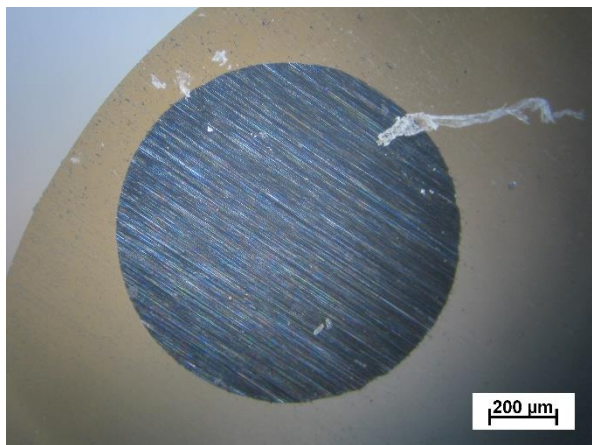


200-szoros nagyítás

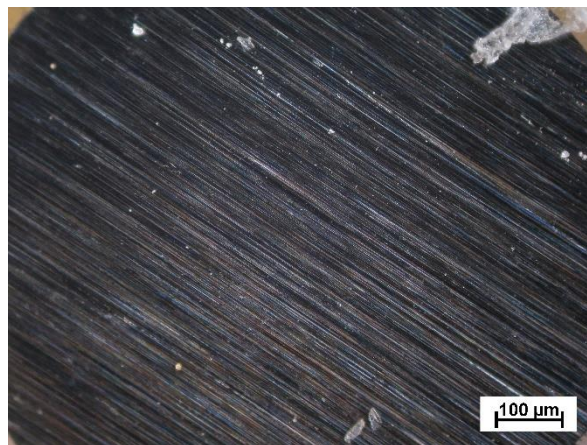


500-szoros nagyítás

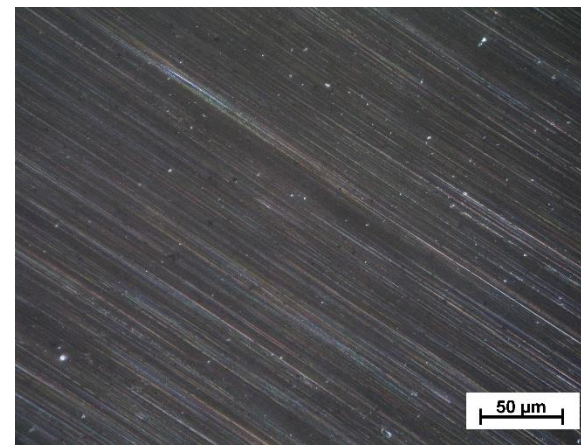
SAC305+0,1Ge -0,4 V végpotenciál



100-szoros nagyítás

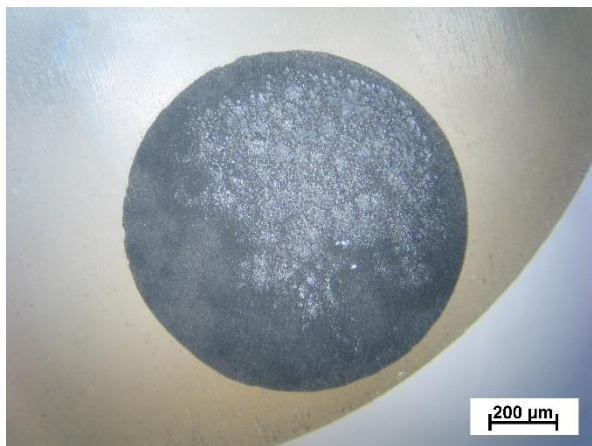


200-szoros nagyítás

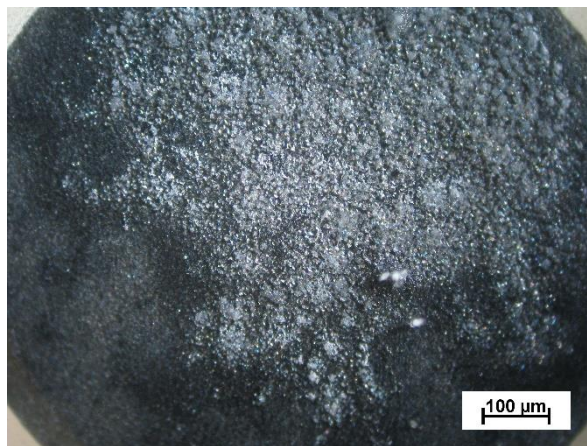


500-szoros nagyítás

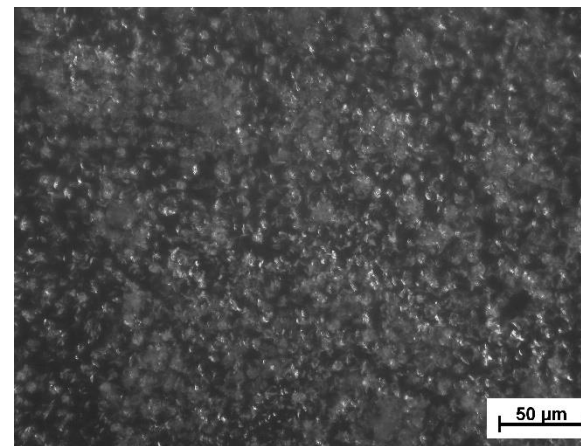
SAC305+0,1Ge -0,2 V végpotenciál



100-szoros nagyítás

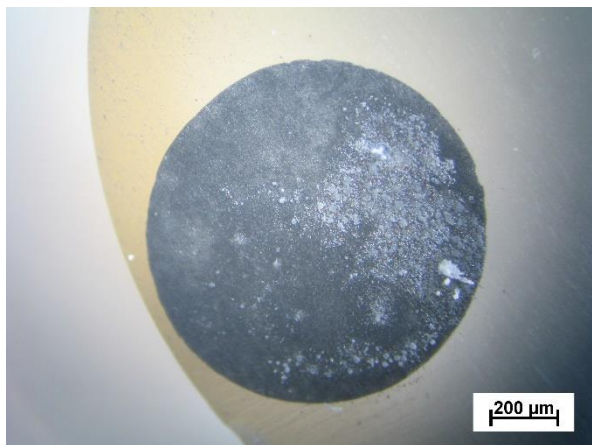


200-szoros nagyítás



500-szoros nagyítás

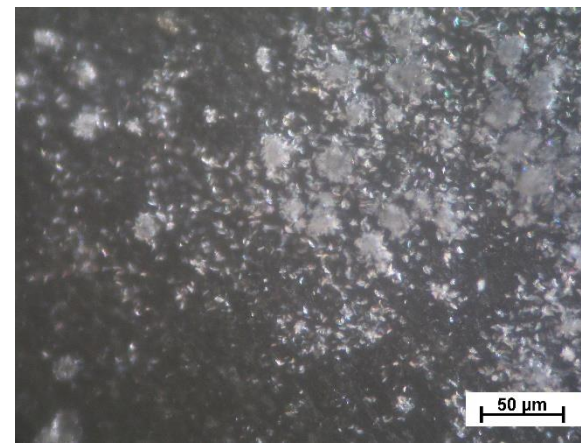
SAC305+0,1Ge 0 V végpotenciál



100-szoros nagyítás

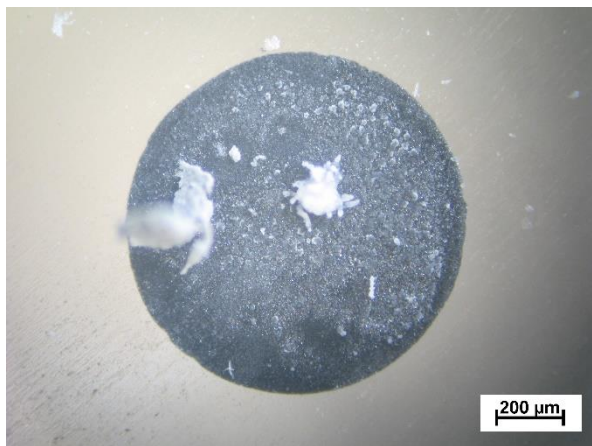


200-szoros nagyítás



500-szoros nagyítás

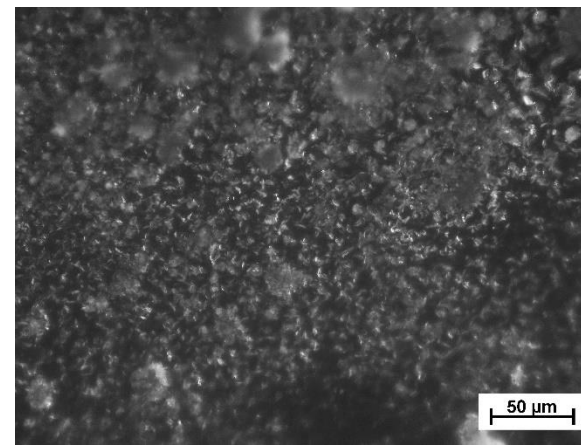
SAC305+0,1Ge 0,5 V végpotenciál



100-szoros nagyítás



200-szoros nagyítás



500-szoros nagyítás

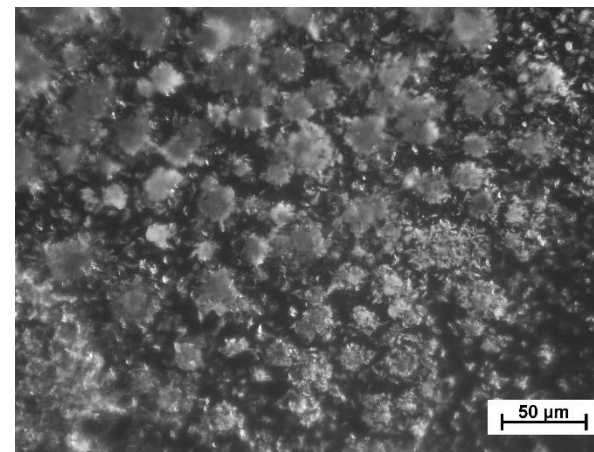
SAC305+0,1Ge 1 V végpotenciál



100-szoros nagyítás

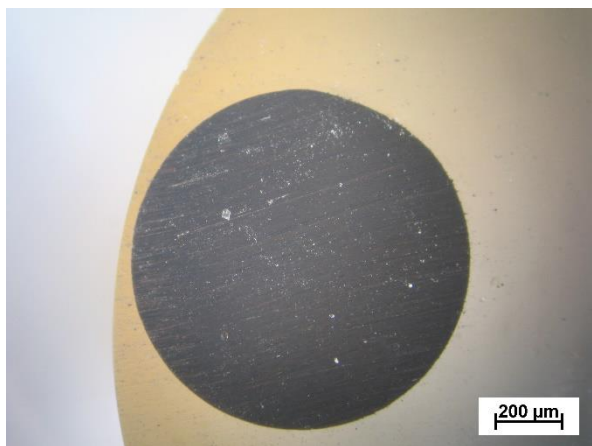


200-szoros nagyítás



500-szoros nagyítás

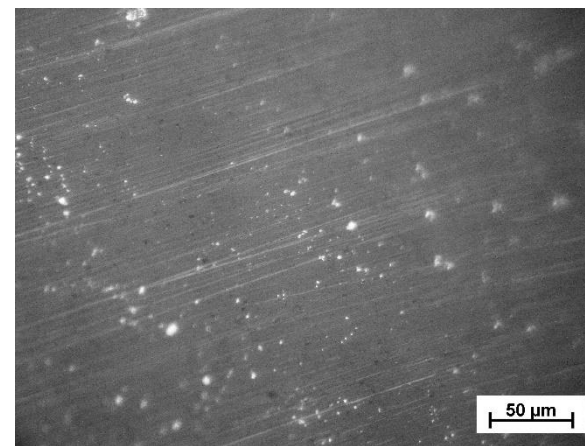
SAC0305+0,1Ge -0,4 V végpotenciál



100-szoros nagyítás

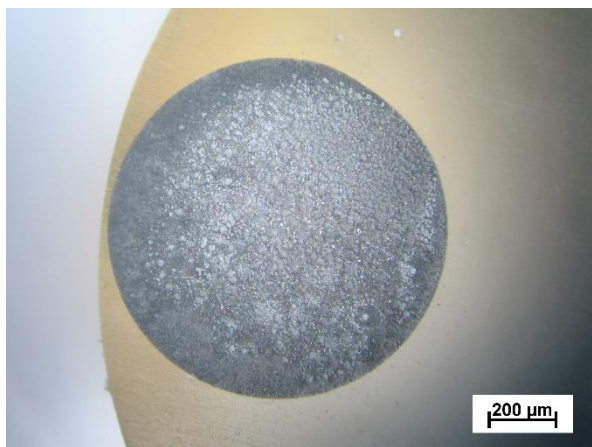


200-szoros nagyítás



500-szoros nagyítás

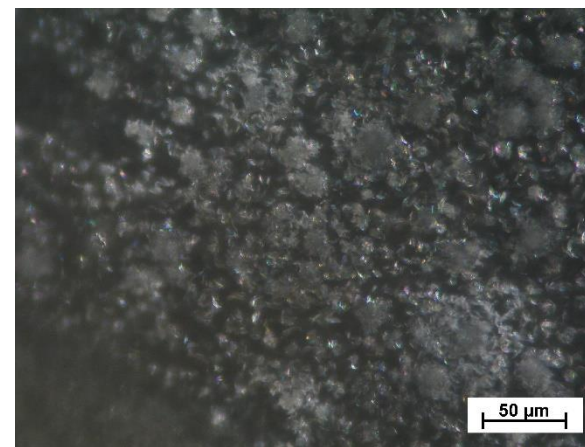
SAC0305+0,1Ge -0,2 V végpotenciál



100-szoros nagyítás



200-szoros nagyítás

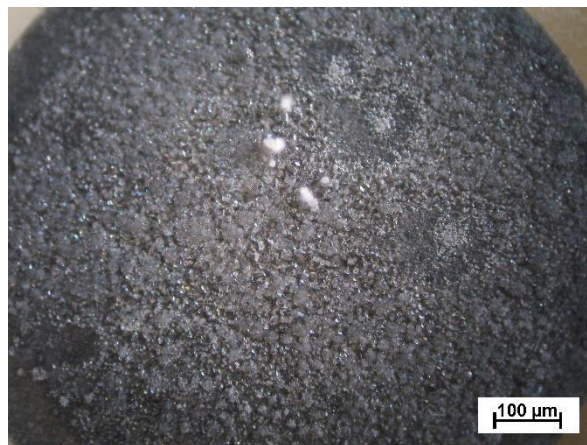


500-szoros nagyítás

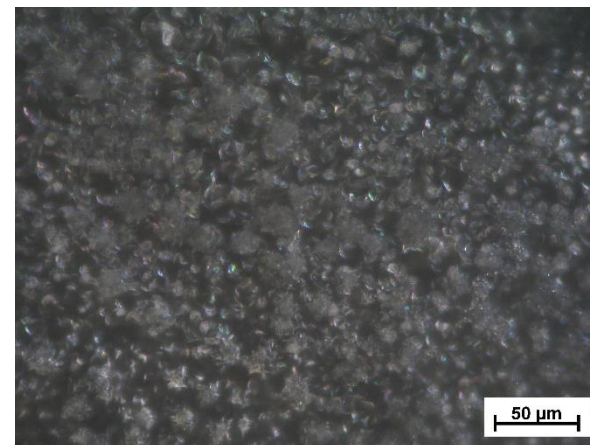
SAC0305+0,1Ge 0 V végpotenciál



100-szoros nagyítás



200-szoros nagyítás



500-szoros nagyítás

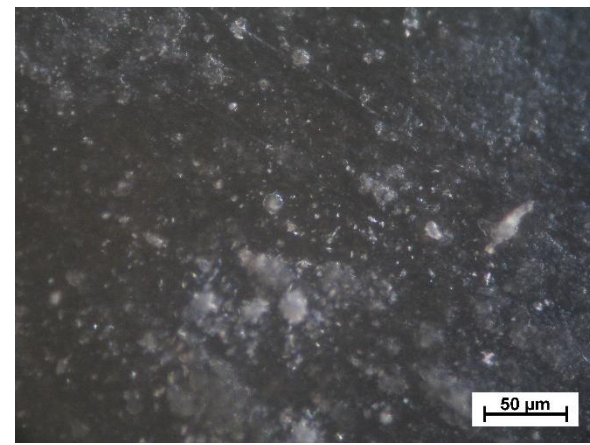
SAC0305+0,1Ge 0,5 V végpotenciál



100-szoros nagyítás

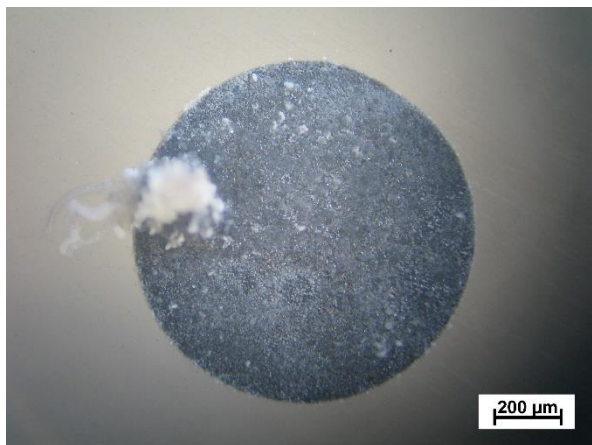


200-szoros nagyítás



500-szoros nagyítás

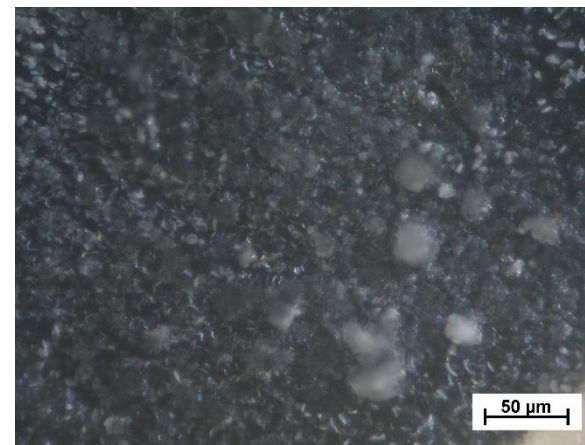
SAC0305+0,1Ge 1 V végpotenciál



100-szoros nagyítás



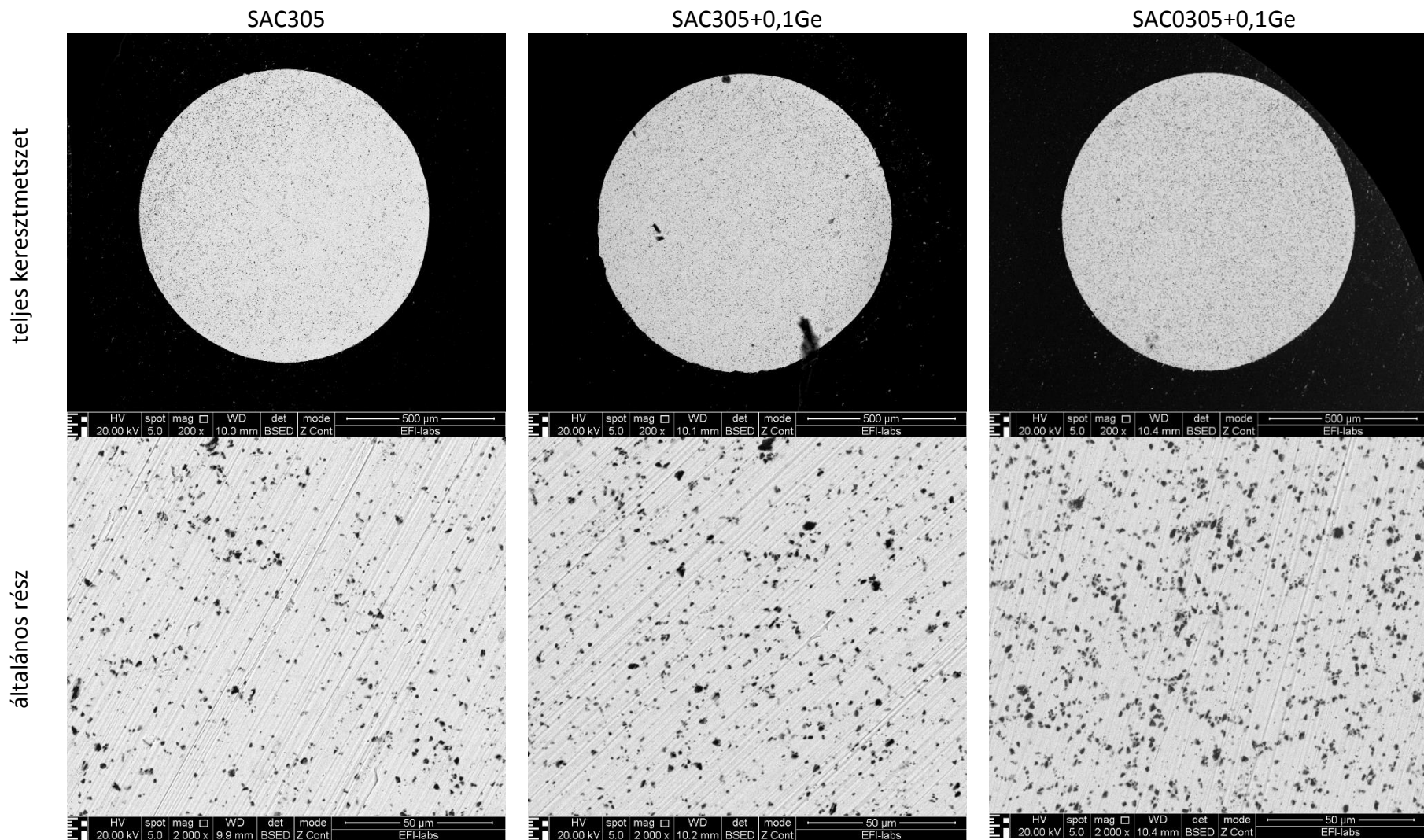
200-szoros nagyítás



500-szoros nagyítás

2. melléklet: Elektronmikroszkópos felvételek

-0,4 V végpotenciálú minták:



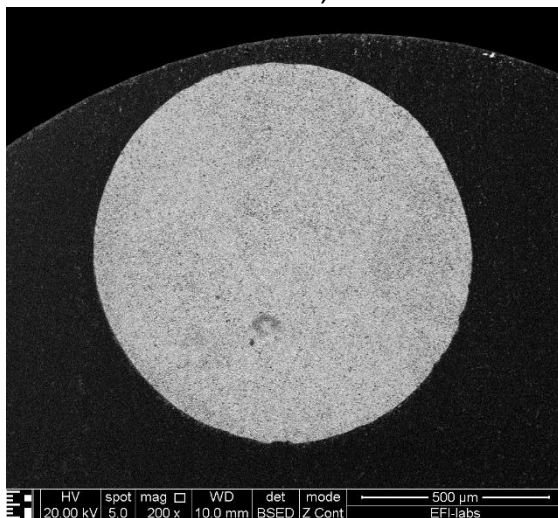
-0,2 V végpotenciálú minták:

teljes keresztmetszet

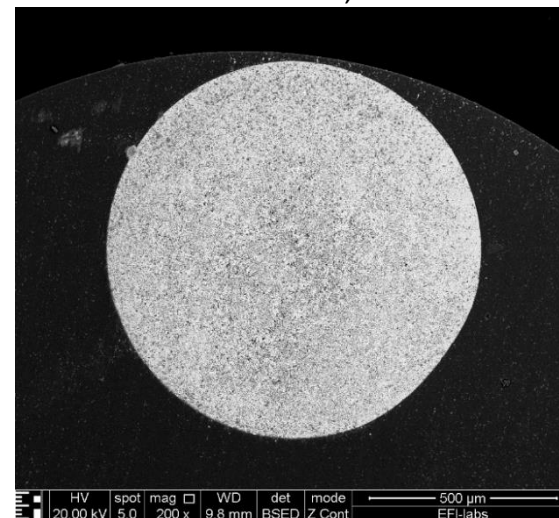
SAC305



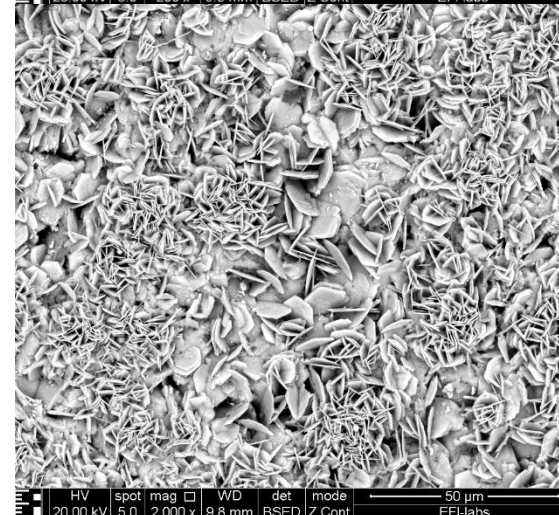
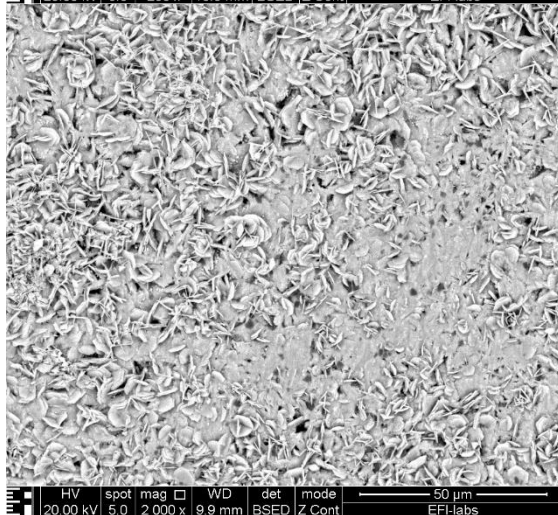
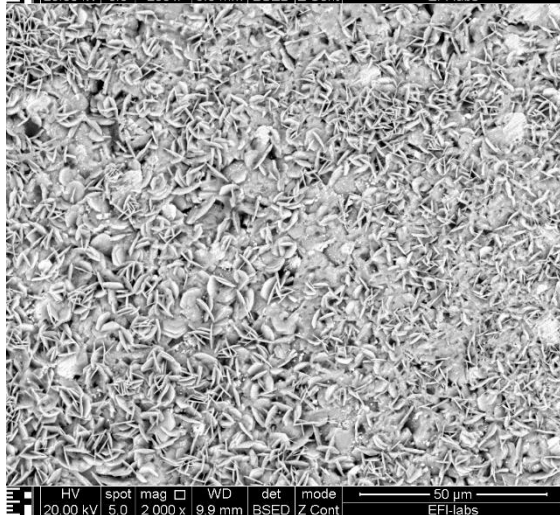
SAC305+0,1Ge

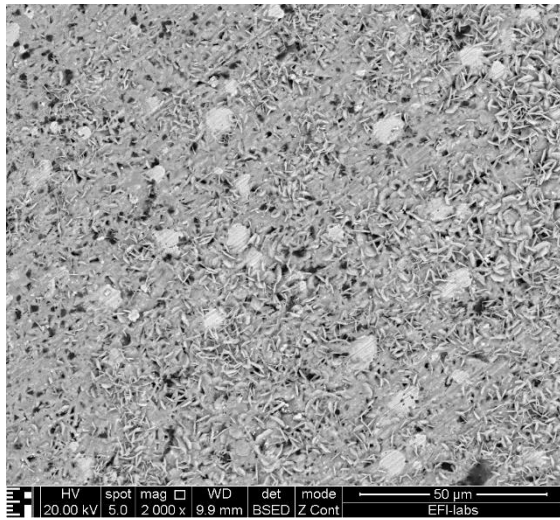


SAC305+0,1Ge

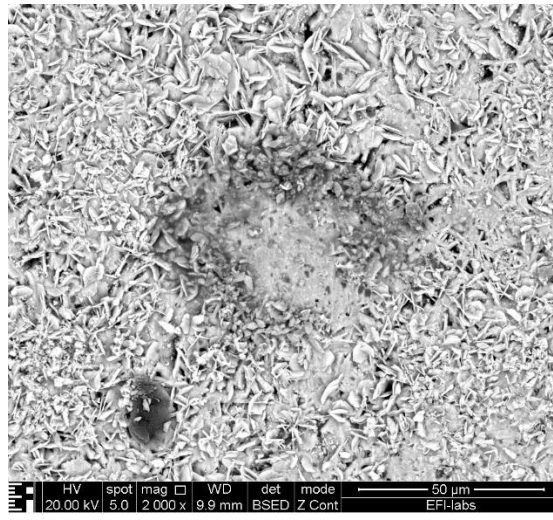
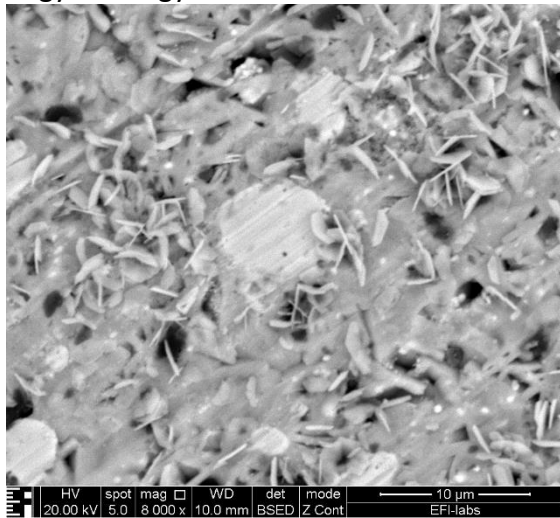


általános rész

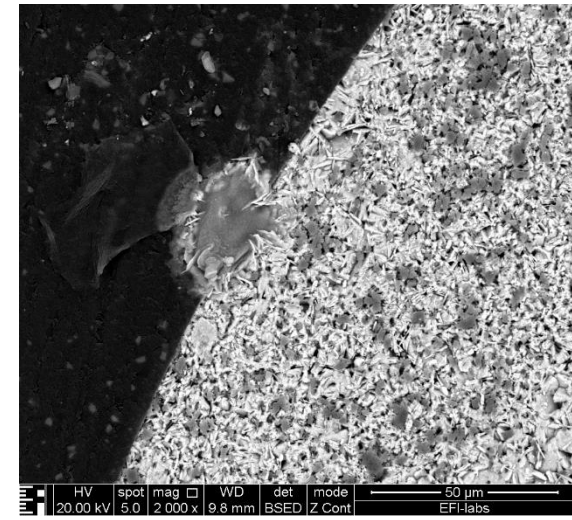
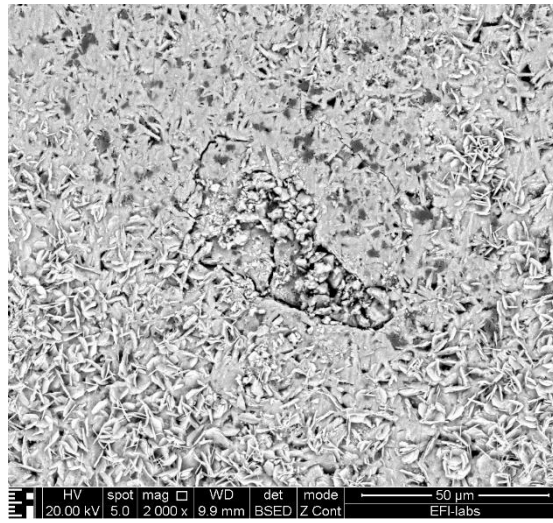




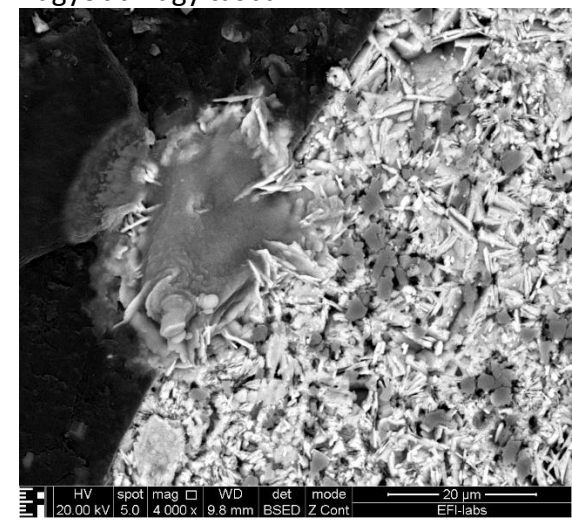
nagyobb nagyításban:



másik lokális rész:



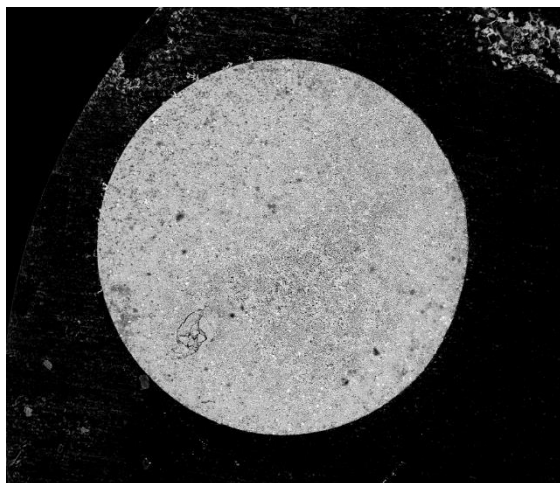
nagyobb nagyításban:



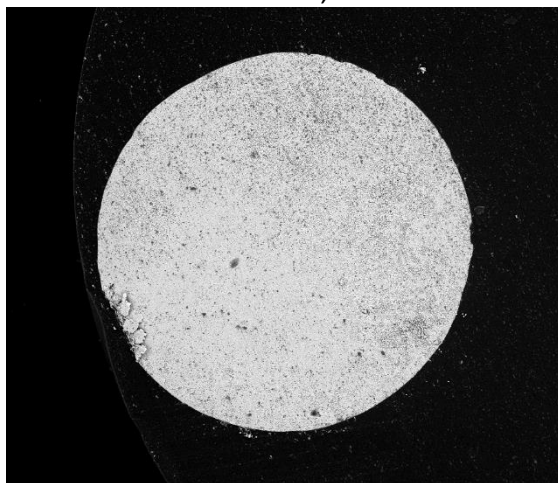
0 V végpotenciálú minták:

teljes keresztmetszet

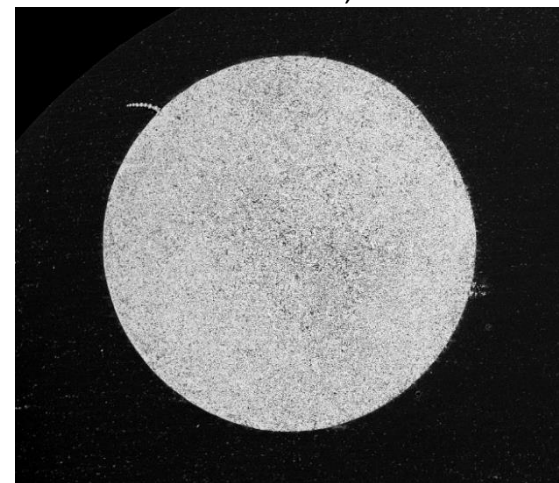
SAC305



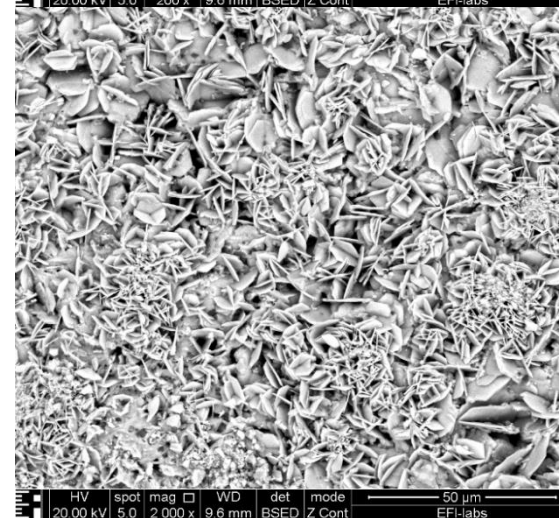
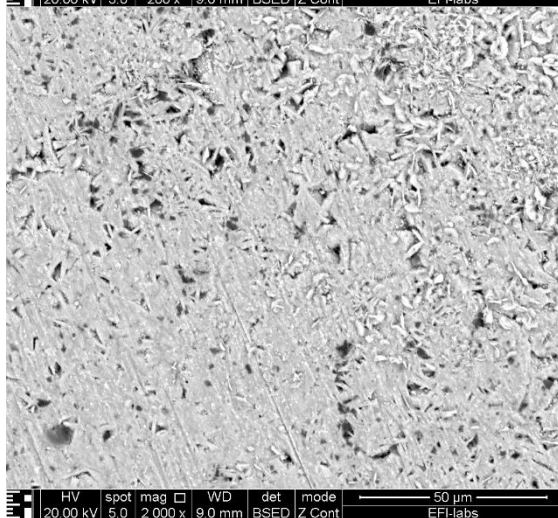
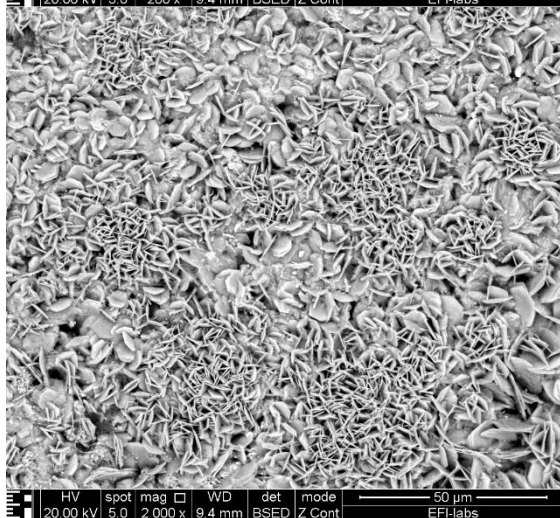
SAC305+0,1Ge



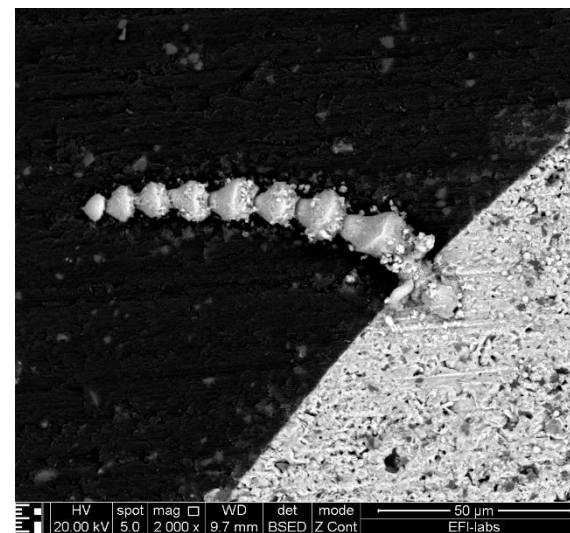
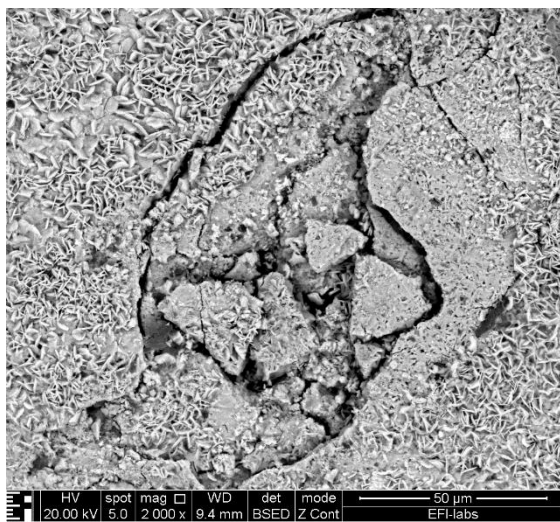
SAC305+0,1Ge



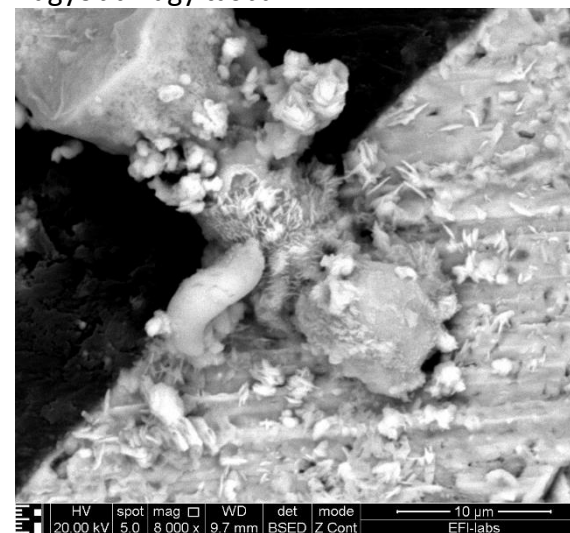
általános rész



lokális részek



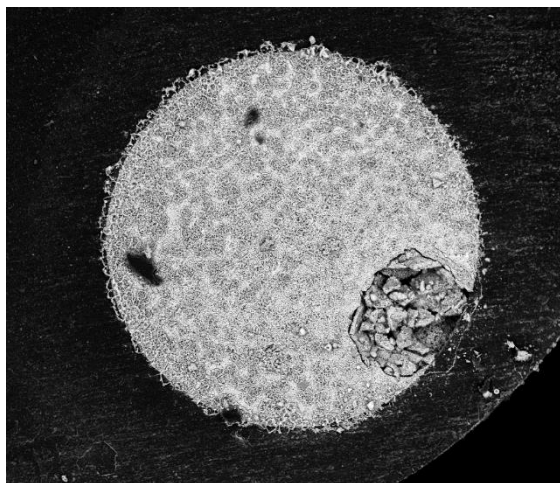
nagyobb nagyításban:



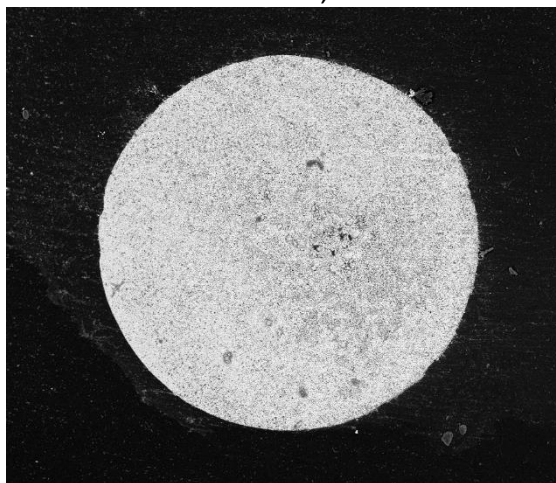
0,5 V végpotenciálú minták:

teljes keresztmetszet

SAC305



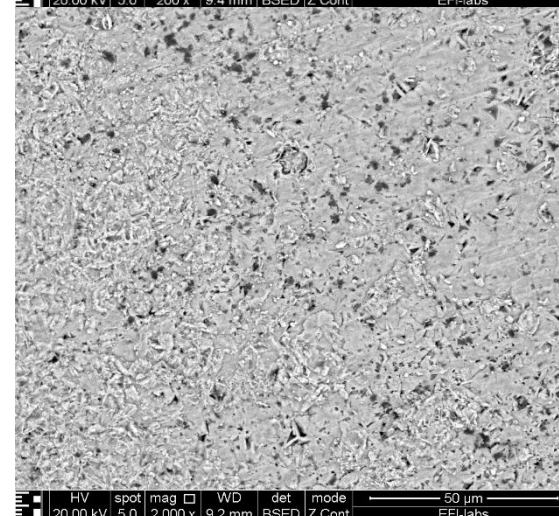
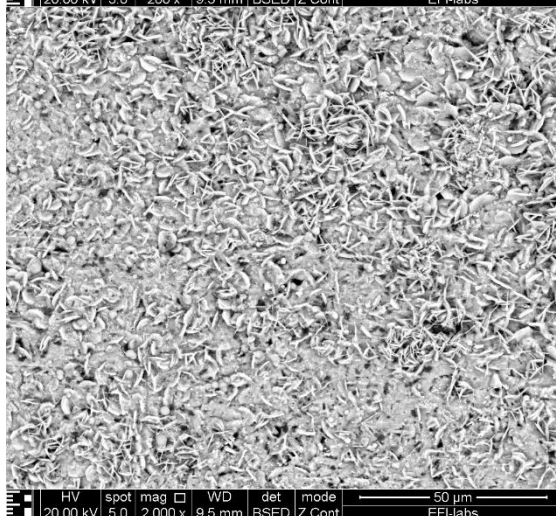
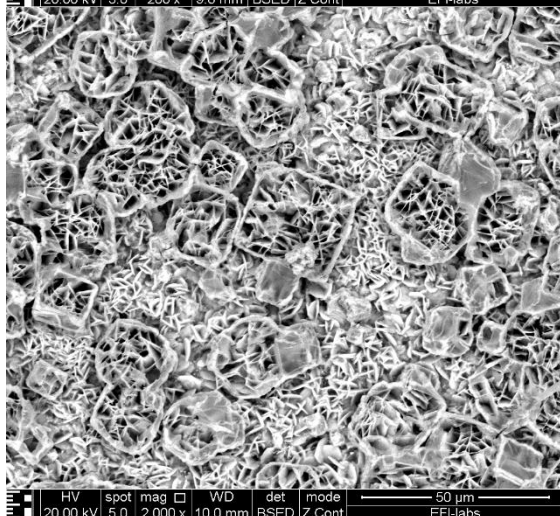
SAC305+0,1Ge



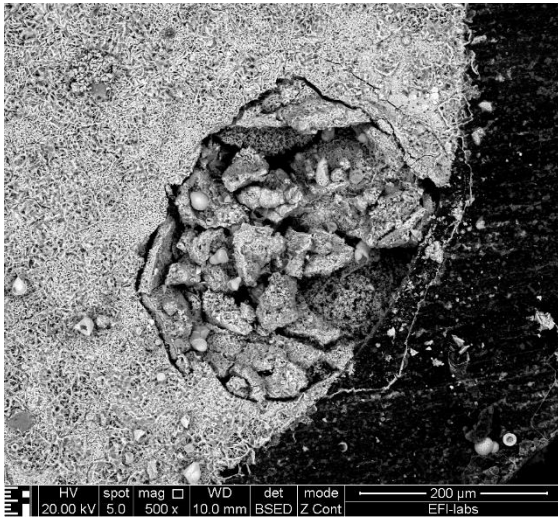
SAC305+0,1Ge



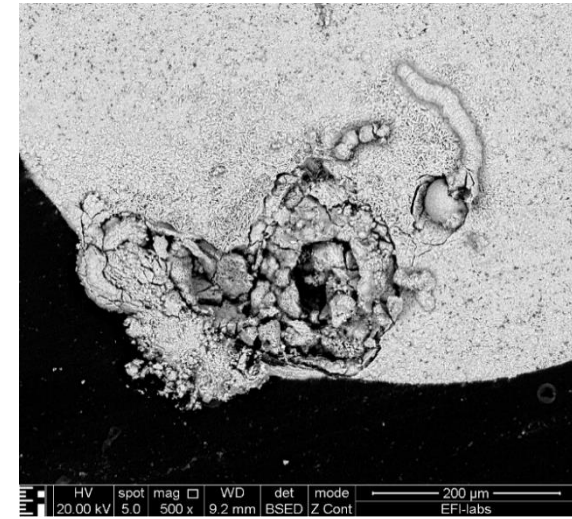
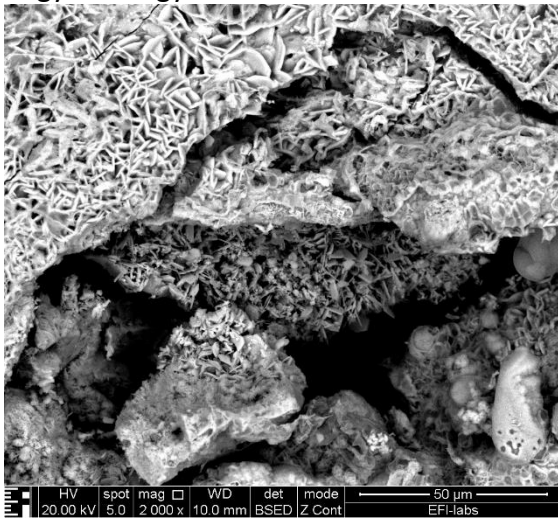
általános rész



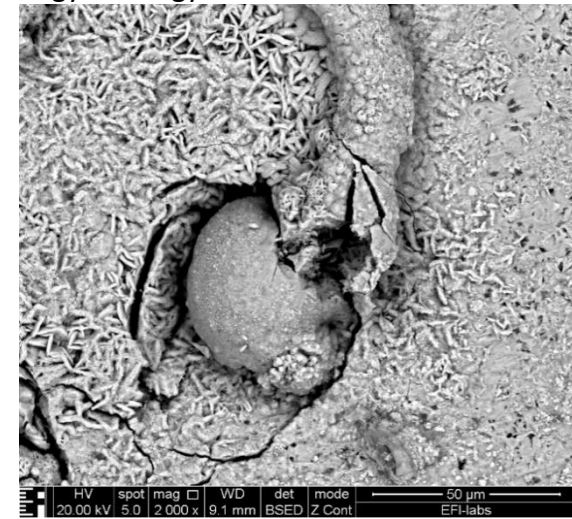
lokális részek



nagyobb nagyításban:



nagyobb nagyításban:



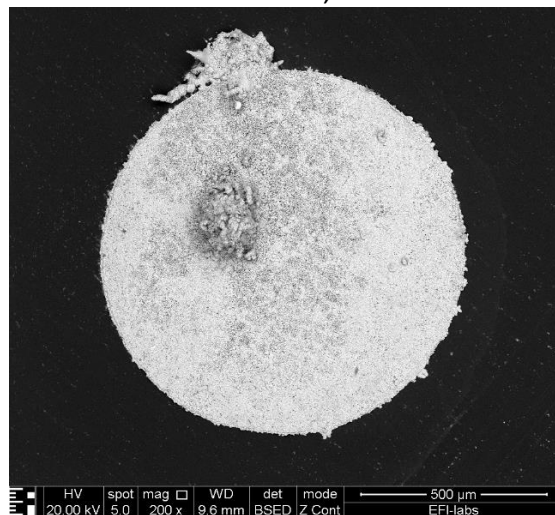
1 V végpotenciálú minták:

teljes keresztmetszet

SAC305



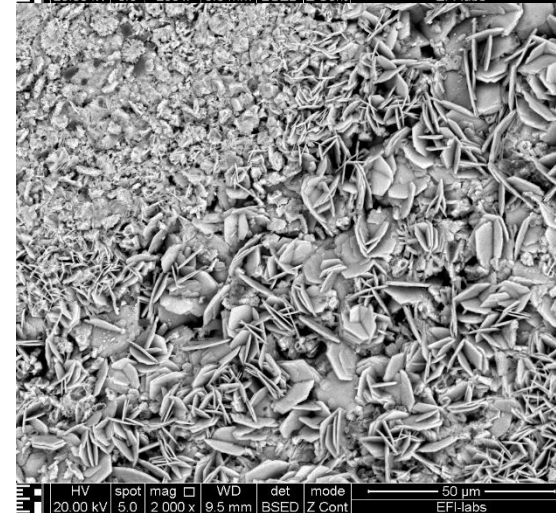
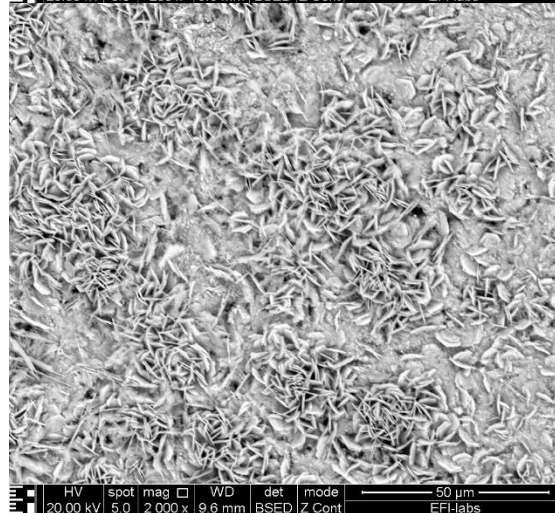
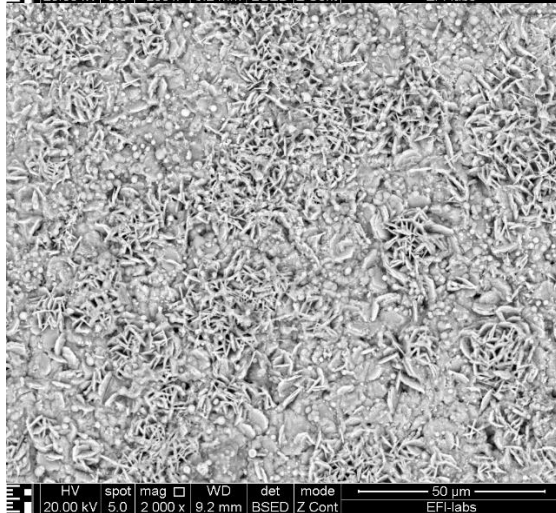
SAC305+0,1Ge

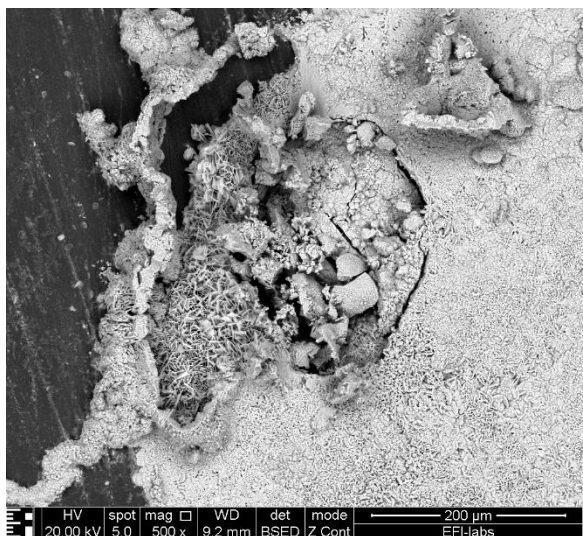


SAC0305+0,1Ge

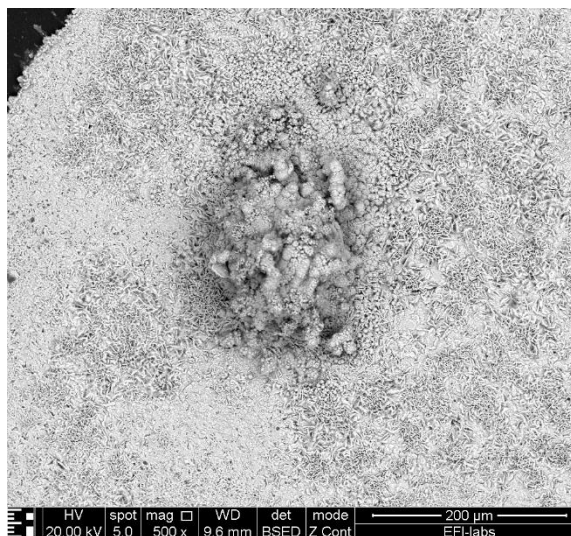
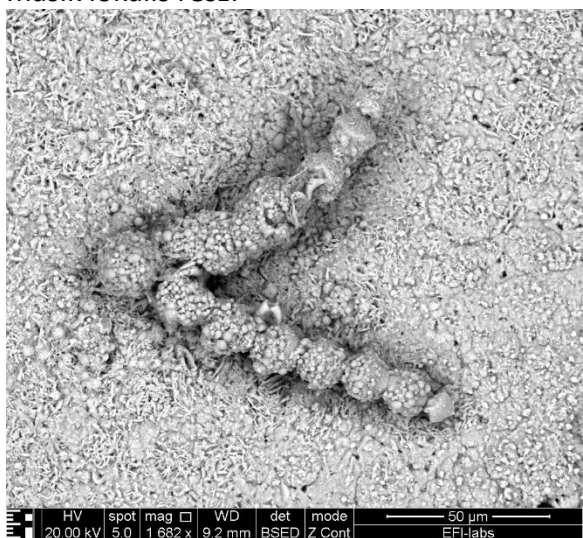


általános rész

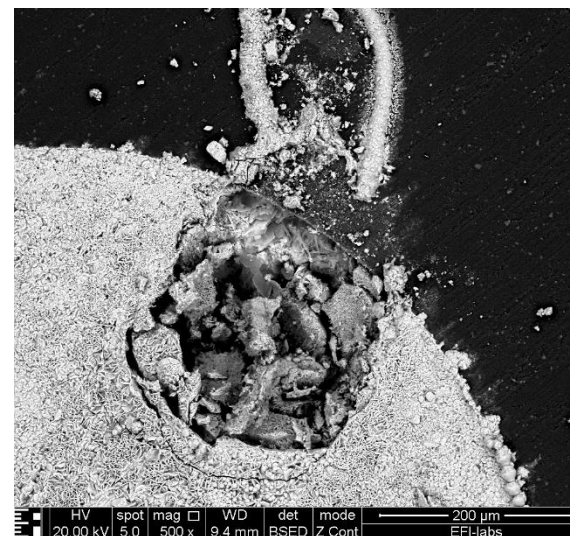
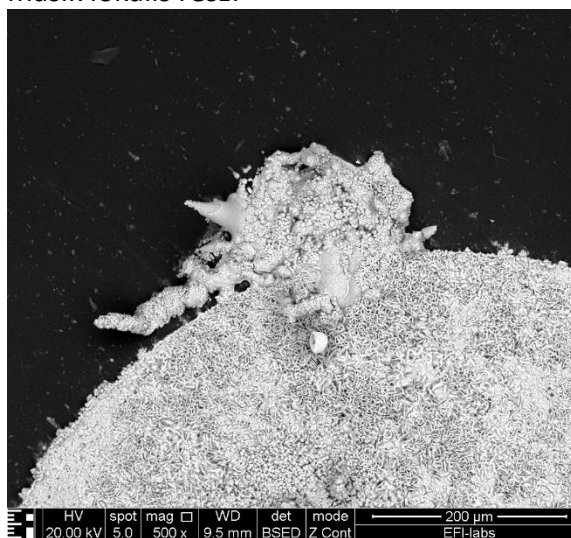




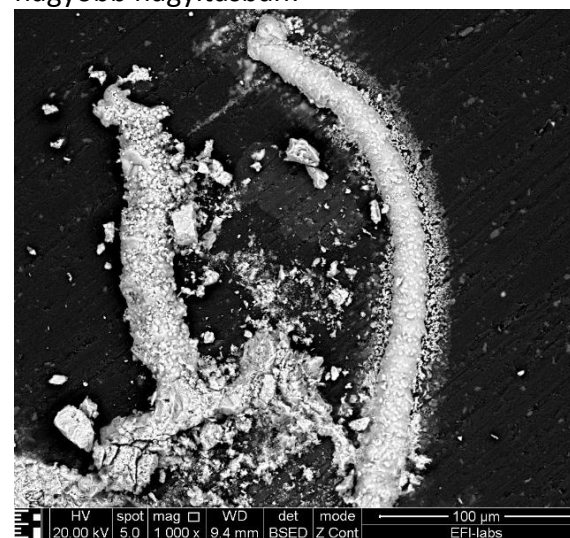
másik lokális rész:



másik lokális rész:

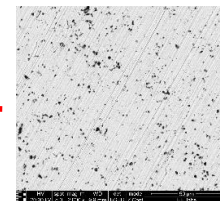
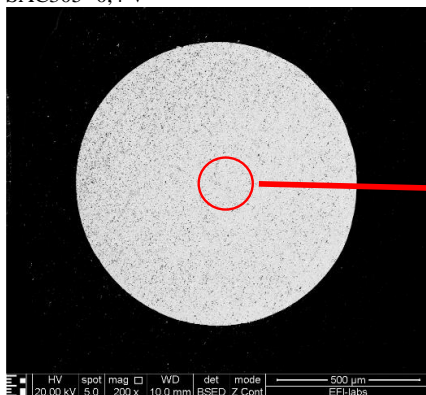


nagyobb nagyításban:



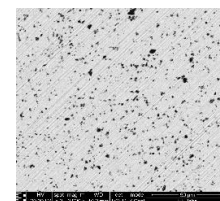
3. melléklet: Elemanalízis eredményei

SAC305 -0,4 V



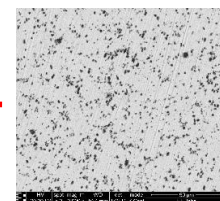
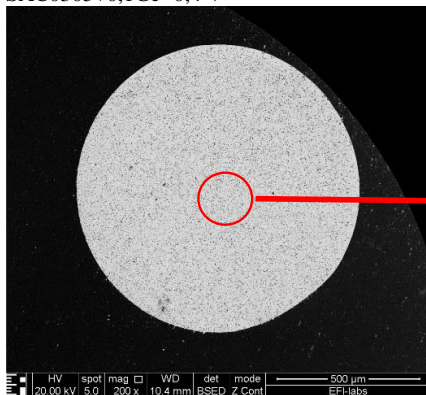
21,0 at% C
7,6 at% O
4,8 at% Si
0 at% Cl
1,1 at% Ag
65,6 at% Sn

SAC305+0,1Ge -0,4 V



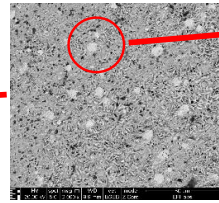
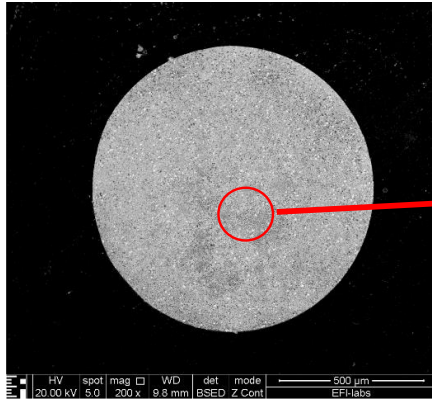
7,8 at% C
2,5 at% O
8,8 at% Si
0 at% Cl
0,4 at% Ag
80,6 at% Sn

SAC0305+0,1Ge -0,4 V

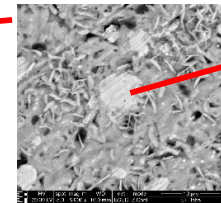


14,1 at% C
23,8 at% O
10,6 at% Si
0 at% Cl
0,7 at% Cu
0 at% Ag
51,0 at% Sn

SAC305 -0,2 V

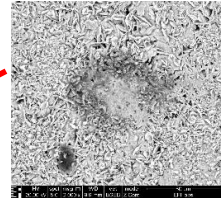
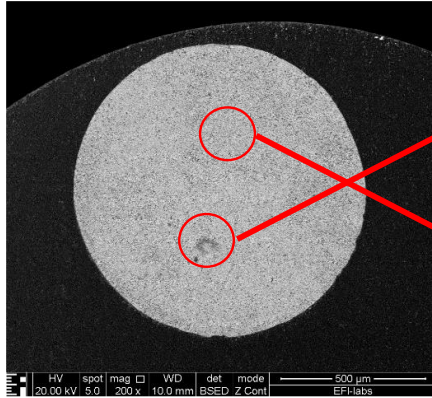


18,5 at% C
38,0 at% O
3,0 at% Si
14,9 at% Cl
1,6 at% Ag
23,9 at% Sn

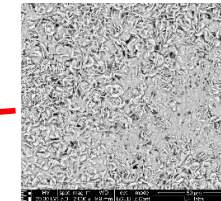


6,2 at% C
19,5 at% O
0,1 at% Si
3,2 at% Cl
47,6 at% Ag
23,3 at% Sn

SAC305+0,1Ge -0,2 V

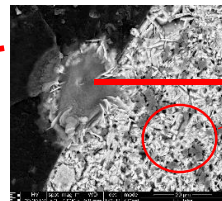
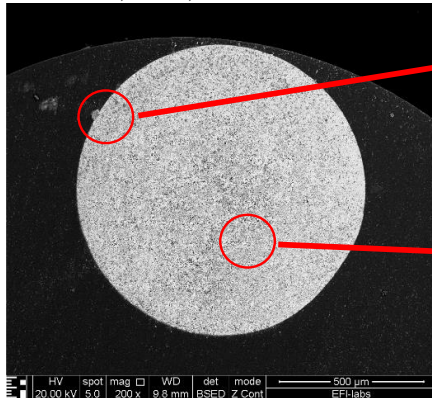


20,0 at% C
55,3 at% O
1,8 at% Si
5,8 at% Cl
8,1 at% Ca
0,2 at% Ag
8,8 at% Sn

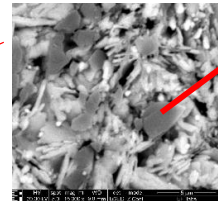


16,4 at% C
40,5 at% O
3,8 at% Si
14,9 at% Cl
1,0 at% Ag
23,5 at% Sn

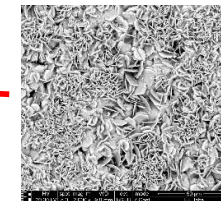
SAC0305+0,1Ge -0,2 V



49,1 at% C
41,5 at% O
0,1 at% Si
3,7 at% Cl
0 at% Ag
5,5 at% Sn

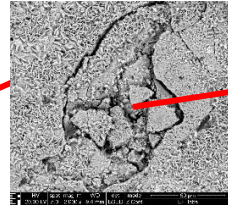
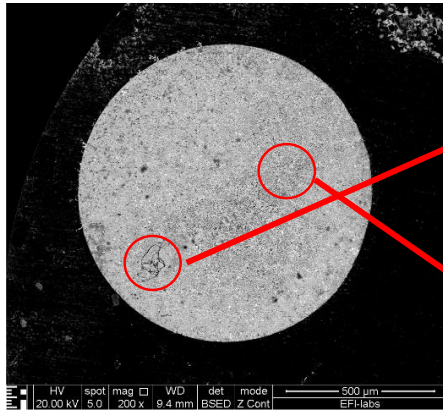


34,3 at% C
9,6 at% O
38,2 at% Si
7,2 at% Cl
0,1 at% Cu
0 at% Ag
10,7 at% Sn

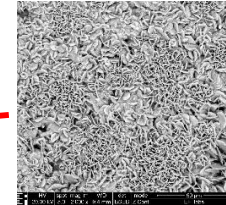


22,5 at% C
29,1 at% O
2,8 at% Si
17,6 at% Cl
0,7 at% Cu
0 at% Ag
27,4 at% Sn

SAC305 0 V

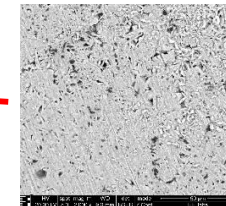
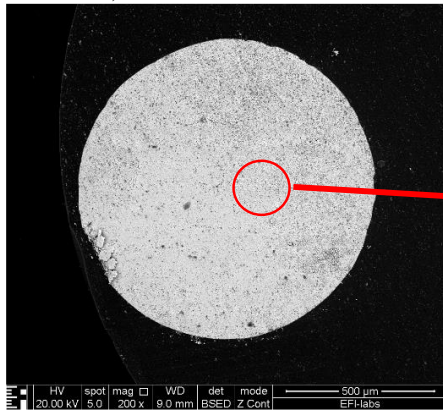


9,3 at% C
 44,1 at% O
 2,3 at% Si
 16,5 at% Cl
 0,9 at% Cu
 1,4 at% Ag
 25,5 at% Sn



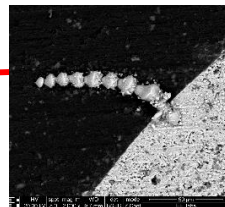
18,4 at% C
 36,8 at% O
 1,1 at% Si
 16,8 at% Cl
 0,9 at% Ag
 26,0 at% Sn

SAC305+0,1Ge 0 V

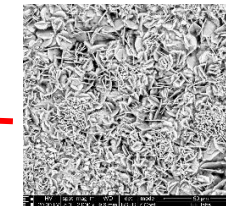


22,9 at% C
 34,9 at% O
 2,4 at% Si
 14,8 at% Cl
 1,7 at% Ag
 23,3 at% Sn

SAC0305+0,1Ge 0 V

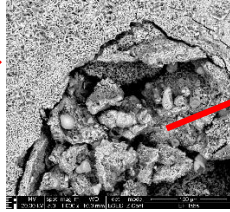


49,3 at% C
 27,1 at% O
 9,2 at% Cl
 0 at% Ag
 14,3 at% Sn

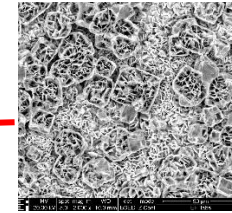


27,5 at% C
 29,4 at% O
 2,1 at% Si
 15,9 at% Cl
 0,3 at% Cu
 0 at% Ag
 24,8 at% Sn

SAC305 0,5 V

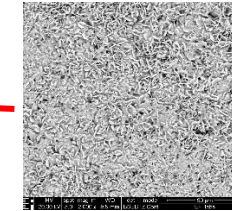
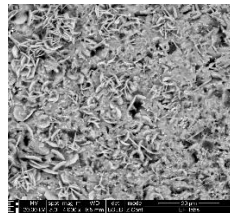
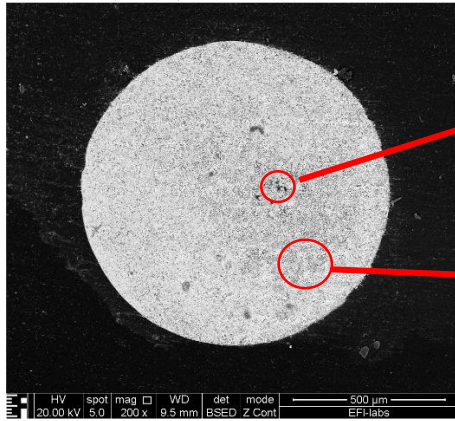


20,5 at% C
46,1 at% O
13,1 at% Cl
0 at% Ag
20,3 at% Sn



18,8 at% C
42,1 at% O
1,2 at% Si
14,3 at% Cl
0,2 at% Ag
23,4 at% Sn

SAC305+0,1Ge 0,5 V



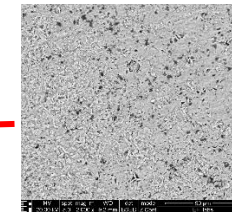
21,2 at% C
34,0 at% O
3,8 at% Si
16,1 at% Cl
0,7 at% Ag
24,1 at% Sn

SAC0305+0,1Ge 0,5 V



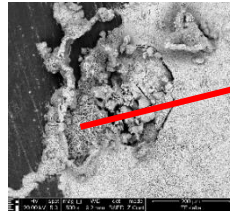
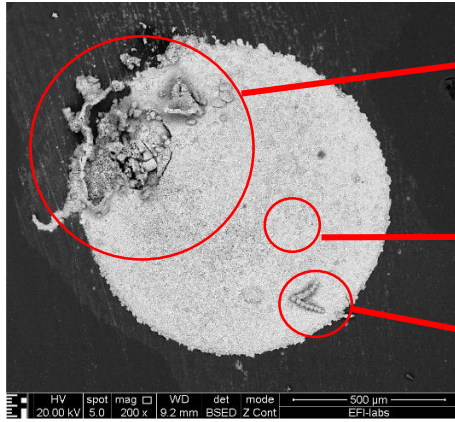
20,9 at% C
28,8 at% O
20,6 at% Cl
0,1 at% Cu
0 at% Ag
29,6 at% Sn

18,8 at% C
40,2 at% O
16,4 at% Cl
0 at% Ag
24,5 at% Sn

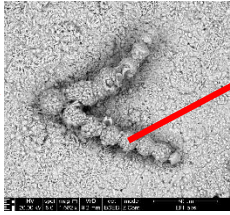


22,0 at% C
33,9 at% O
3,1 at% Si
16,4 at% Cl
0,6 at% Cu
0 at% Ag
24,1 at% Sn

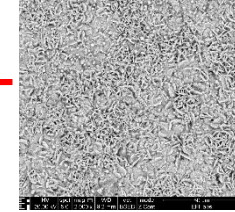
SAC305 1V



20,0 at% C
32,4 at% O
16,9 at% Cl
0,1 at% Ag
30,6 at% Sn

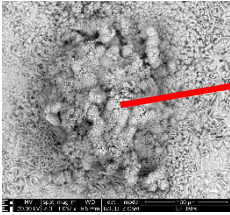
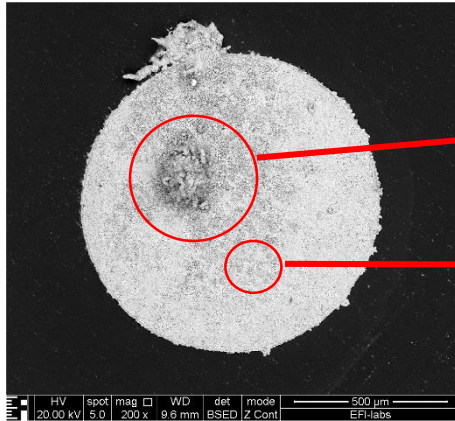


24,3 at% C
44,1 at% O
12,3 at% Cl
0 at% Ag
19,3 at% Sn

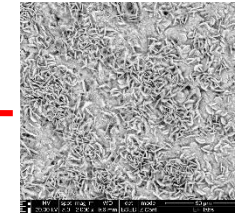


21,6 at% C
41,2 at% O
15,3 at% Cl
0,2 at% Ag
21,7 at% Sn

SAC305+0,1Ge 1V

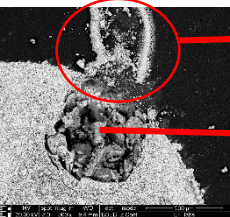
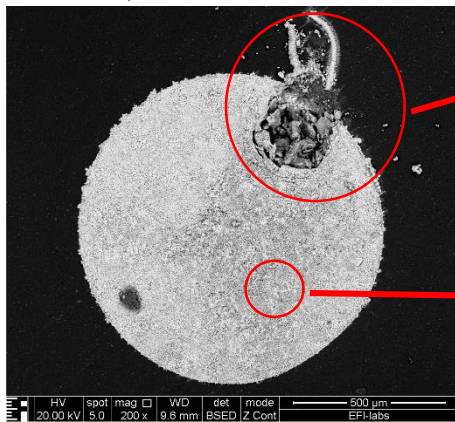


19,6 at% C
42,6 at% O
15,3 at% Cl
0 at% Ag
22,5 at% Sn

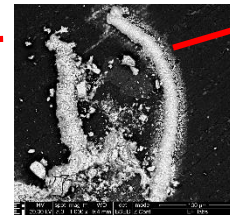


17,1 at% C
40,2 at% O
0,4 at% Si
16,2 at% Cl
0,6 at% Ag
25,4 at% Sn

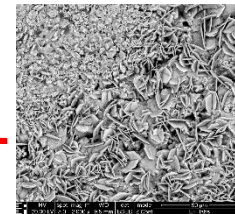
SAC0305+0,1Ge 1V



16,8 at% C
40,5 at% O
16,4 at% Cl
0,9 at% Cu
0,4 at% Ag
25,0 at% Sn



17,6 at% C
35,4 at% O
18,9 at% Cl
0 at% Ag
28,2 at% Sn



17,5 at% C
35,5 at% O
0,5 at% Si
18,3 at% Cl
0,6 at% Cu
0 at% Ag
27,5 at% Sn