



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

SAC-1Bi-xMn forrasztóvezetek elektrokémiai korróziós  
vizsgálata 3,5 wt% NaCl oldatban

**Lipkovics Árpád**

Tanszéki konzulens: Dr. Medgyes Bálint  
Vállalati konzulensek: Dr. Felhősi Ilona és Dr. Keresztes Zsófia

# 1. Összefoglaló

Az elektronikai iparban a forrasztott kötések jelentős szerepet töltenek be, mivel megfelelő minőségű mechanikai és elektromos kapcsolatot kell létrehozniuk az alkatrész és a nyomtatott huzalozású lemez között.

Az újraömllesztés forrasztáshoz használt forraszpaszta fluxból és fémötvözetből áll. Ez az ötvözet a forrasztott kötést alkotja, mely lehet ólomtartalmú vagy ólommentes.

Az Európai Unióban 2006. július 1-én teljesen be is tiltották az ólomtartalmú forraszanyagok alkalmazását néhány kivételtől eltekintve, mivel az ólom mérgező és környezetszennyező. Az ólomtartalmú forrasz anyag azonban relatív alacsonyabb olvadásponttal, kedvezőbb nedvesítési tulajdonsággal rendelkezik és általában nagyobb mechanikai szilárdságú kötést hoz létre, relatív alacsonyabb piaci áron [1].

Az ólomtartalmú forraszok elektronikai technológiai tulajdonságát közelítő ólommentes ötvözetek létrehozására számtalan kísérlet történt [1,2,3]. Manapság az ón, ezüst és réz összetételű forrasz család az egyik legelterjedtebb [1]. Ezeket a ternér ötvözeteket hívják SAC-nak az Sn, Ag, Cu vegyjelek rövidítéseként, vagy TSC-nek az angol tin, silver, copper szavakból.

A dolgozat célja új összetételű, csökkentett ezüsttartalmú, ezáltal olcsóbb forraszötvözetek korróziós viselkedésének elektrokémiai vizsgálata és ezek összehasonlítása az újraömllesztés forrasztáshoz leggyakrabban használt [1] SAC305 forraszötvözet korróziós tulajdonságaival. Alkalmazás szempontjából fontos, hogy az ezüsttartalom csökkentése ne menjen (vagy csak kis mértékben) a korróziós viselkedés rovására. E célból különböző összetételű, Mn és Bi mikroötvöző elemeket tartalmazó SAC ötvözeteket választottam ki, melyek megbízhatóságát különböző szempontból vizsgáló tudományos cikkek léteznek [4,5], viszont elektrokémiai korróziós viselkedésük nem teljesen ismert. A forraszötvözeteket viselkedését 3,5% NaCl oldatban, polarizációs és impedancia-spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltam.

## Abstract

In the electronic industry solder joints have important role, they are used for proper mechanical and electrical connection between the ICs and the printed wiring board (PWB).

The solder paste, which is used for reflow soldering, contains flux and solder alloy. The solder alloys have usually two types: lead-bearing and lead-free ones. Nowadays in the European Union lead-free solders must be used according to legislation made in 2006, because lead is toxic, dangerous for the environment. However, lead-bearing solder alloys had lower melting point, wetting properties and usually created higher mechanical strength solder joints, at lower price [1].

There were many attempt to reproduce the advantageous properties of the lead-bearing solder alloys [1, 2, 3]. Nowadays TSC (tin-silver-copper), also known as SAC (from the chemical symbols of the solder elements) alloys are widely used as lead-free solders [1].

The main goal of this project is to evaluate the electrochemical corrosion behaviour of new lead-free solder alloys with reduced silver content, then compare the evaluated results with the commonly used SAC305 alloy [1] as reference. In the industrial use the reduction of silver content reduces the price of the solder alloy, still it must not worsen corrosion properties. In this research different solder alloys have been chosen with various concentration of manganese and bismuth elements. Some of these Mn and Bi micro-alloyed SAC alloys were already investigated from the reliability point of view [4, 5]. However, the electrochemical corrosion investigations of the Mn doped lead-free solder alloys are not deeply addressed in the literature. In this work linear sweep voltammetry (LSV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods were carried out in 3.5 wt% NaCl solution.

## Tartalomjegyzék

1. Összefoglaló.....	2
Abstract .....	3
2. Irodalmi áttekintés .....	5
2.1. Téma indoklása.....	5
2.2. Forrasztott kötések megbízhatósága .....	6
2.3. Korrózió .....	7
2.4.1. Elektrokémiai korrózió .....	8
2.4.2. Mérési módszerek elméleti háttere .....	11
2.4.2.1. Egyenáramú polarizációs mérések .....	11
2.4.2.2. Elektrokémiai impedancia spektroszkópia .....	13
2.4.3. Forrasztott kötések elektrokémiai korróziója .....	14
3. Kísérleti módszerek .....	18
3.1. Vizsgált ötvözetek összetétele .....	18
3.2. Választott ötvözeteket indoklása .....	18
3.3. Minták előkészítése .....	20
3.4. Mérési elrendezés összeállítása .....	21
4. Eredmények kiértékelése és értelmezése.....	25
4.1. Polarizációs mérések és eredményei .....	25
4.2. Elektrokémiai impedancia spektroszkópia.....	33
4.2.1. A mért impedanciaspektrumok általános jellemzése .....	33
4.2.2. A forrasztótvözetek korróziós viselkedésének nyomonkövetése időben impedancia spektroszkópia méréssel .....	35
5. Konklúzió .....	39
6. További vizsgálati lehetőségek.....	40
7. Irodalomjegyzék .....	42

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Téma indoklása

A forrasztott kötéseknek megfelelő minőségű mechanikai és elektromos kapcsolatot kell létrehozniuk az alkatrész és a nyomtatott huzalozású lemez között, ezért az elektronikai iparban jelentős szerepet töltenek be. Az újraömllesztéses forrasztáshoz használt forraszpaszta folyasztszorból (flux) és fémötvözetből áll. A flux szerepe a felület nedvesíthetőségének javítása oxid mentesítés által. A fémötvözet alkotja a forrasztott kötést, mely lehet ólomtartalmú vagy ólommentes. Az ón-ólom tartalmú forraszpaszta szerepét fokozatosan átvették az ólommentes forraszanyagok, majd 2006. július 1-én teljesen be is tiltották az ólomtartalmú forraszanyagok alkalmazását néhány kivételtől eltekintve, mivel az ólom mérgező és környezetszennyező [6]. A forrasztóötvözetek ma már nem tartalmazhatnak ólomot, vagy csak elhanyagolhatóan kis koncentrációban (<0,001 wt%) [6]. Az ólomtartalmú forrasz anyag azonban relatív alacsonyabb olvadásponttal, kedvezőbb nedvesítési tulajdonsággal rendelkezik és általában nagyobb mechanikai szilárdságú kötést hoz létre, relatív alacsonyabb piaci áron [6] (lásd 1. ábra [1]).

Alloy	\$/US/kg (approx.)	Ratio to Sn/37Pb
Sn37Pb	14	1.0
Sn9Zn	21	1.5
Sn5Sb	21	1.5
Sn56Bi	17	1.2
Sn0.7Cu	21	1.5
SAC305	41	2.9
Sn2Ag0.5Cu7.5Bi	34	2.4
Sn2.5Ag0.8Cu0.5Sb	37	2.6
Sn3.5Ag3Bi	44	3.1
Sn3.4Ag4.8Bi	43	3.1
Sn3.5Ag	44	3.1
Sn4Ag0.5Cu	47	3.4
Sn3.5Ag1.5In	50	3.5
Sn2.8Ag20In	118	8.4

1. ábra: Forrasztóötvözetek ára 2015-ben [1]

Az ólomtartalmú forraszok elektronikai technológiai tulajdonságát közelítő ólommentes ötvözetek létrehozására számtalan kísérlet történt. Manapság az ón, ezüst és réz összetételű forrasz család az egyik legelterjedtebb. Ezeket a ternér ötvözeteket hívják SAC-nak az Sn, Ag, Cu vegyjelek rövidítéseként, vagy TSC-nek az angol tin, silver, copper szavakból.

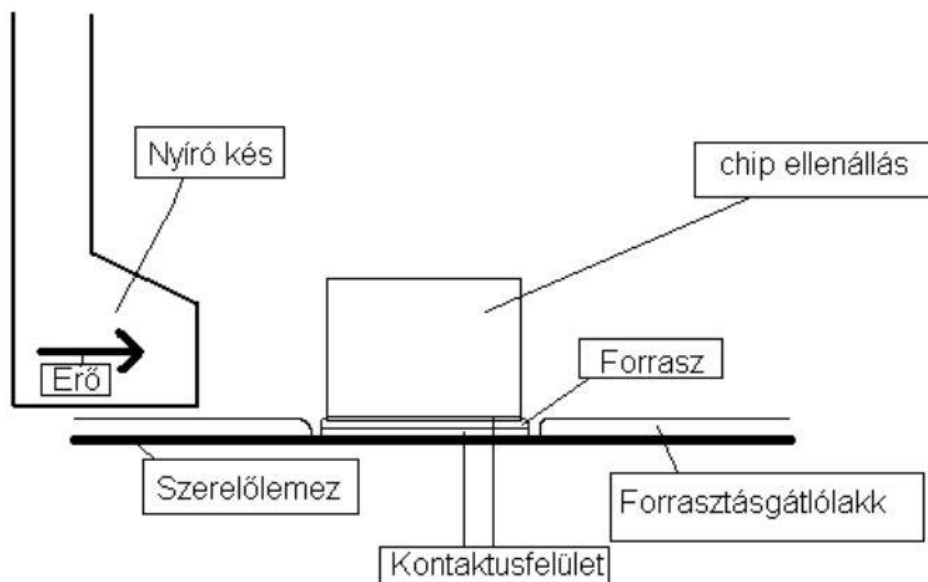
A forraszanyagokon levő jelölésen található a SAC felirat mellett egy számot is, mely a forrasztóötvözet pontos összetételét adja meg tömegszázalékban. Az első számjegy az ezüst a következő kettő pedig a réz tartalmat adják meg, például a SAC305 3 tömegszázalék ezüstöt, 0,5 tömegszázalék rezet, és 96,5 tömegszázalék ónt tartalmaz.

Az Európai Unió kivül Japánban is a SAC305 forraszpasztát használják az ólomtartalmú forraszanyagok helyett.

## 2.2. Forrasztott kötések megbízhatósága

Az elektronikai iparban gyártott áramköröknek egyre magasabb megbízhatósági és minőségi követelményeknek kell megfelelniük napjainkban, mivel az egységnyi felületen lévő alkatrészek száma jelentősen növekszik, a vezetékek sűrűsége fokozódik. A forrasztott kötéseknek kitüntetett szerepe van a nyomtatott áramkörökben, mivel egy rosszul sikerült forrasztott kötés az egész eszköz hibás működését eredményezheti. Az alkatrészek méretcsökkenése miatt a felületszerelt, más néven SMD alkatrészek kerültek előtérbe. Emiatt az újraömlesztéses forrasztás még nagyobb figyelmet kap. Ezen okok miatt fontos szerepe van a forrasztási technológiák megfelelő alkalmazásának a gyártás során és a legyártott berendezés minőségbiztosításának is.

Az újraömlesztéses forrasztás során alkalmazott forrasztó pasztából létrehozott forrasztott kötés minőségét több különböző szempontból vizsgálhatjuk. Gyakori mérésekhez tartozik az 2. ábrán látható forrasztott kötés szakítószilárdságának mérése. A forrasztott kötések minősítéséhez eltérő vizsgálati módszerek dolgoztak ki, például a kötések mechanikai szilárdságának minősítése (2. ábra), élettartam vizsgálata különböző termikus terhelésekkel a keresztmetszeti csiszolat vizsgálata és a korrózióállóság is. A következőkben a korróziós jelenségre illetve az elektrokémiai korrózióra fókuszálunk az ólommentes forrasztott kötések kapcsán.



2. ábra: Forrasztott kötés szakítószilárdságának mérése [7].

### 2.3. Korrózió

A korrózió egy kémiai, illetve elektrokémiai reakció is lehet, mely során valamely fémes vagy nem-fémes szerkezeti anyag a környezetével való érintkezés következtében káros elváltozást szenved. A természetben ez a folyamat magától végbemegy, mivel negatív szabadentalpia változással jár.

A szabadentalpia egyenlő az állandó hőmérsékleten és nyomáson lejátszódó visszafordítható reakciók maximális hasznos munkájával.

A szabadentalpia meghatározását a következő egyenlet írja le.

$$G = H - T * S$$

ahol,

G - szabadentalpia [J]

H - entalpia [J]

T - hőmérséklet [K]

S - entrópia [J/K]

Nagyobb szabadentalpia változáshoz intenzívebb reakció tartozik. Negatív előjelű szabadentalpia változás spontán megy végbe.

A korrózió redoxi folyamatát, mely során az egyik reakciópartner lead, a másik pedig felvesz elektronokat, teljesen megszüntetni nem lehet, csak lassítani. Az anyag határfelületének kitüntetett szerepe van, mivel itt játszódnak le a folyamatok. A korrózió kifejezést több tudományterületen is megtalálhatjuk, mint például a geológia, az orvostudomány és az építészet.

A korrózióknak két fő csoportja van a kémiai korrózió és az elektrokémiai korrózió. A két csoport közti jelentős különbség, hogy az elektrokémiai korróziónál töltésátadás elkülönülve megy végbe, ezzel ellentétben a kémiai korróziónál az elektromos töltéshordozók elmozdulása nem haladja meg a molekuláris méreteket. Az elektrokémiai korrózióhoz szükség van nedvességre, elektrolitra. A kémiai korróziónál a reakció terméke a folyamat helyén található meg, míg az elektrokémiai korróziónál a katódon.

### 2.4.1. Elektrokémiai korrózió

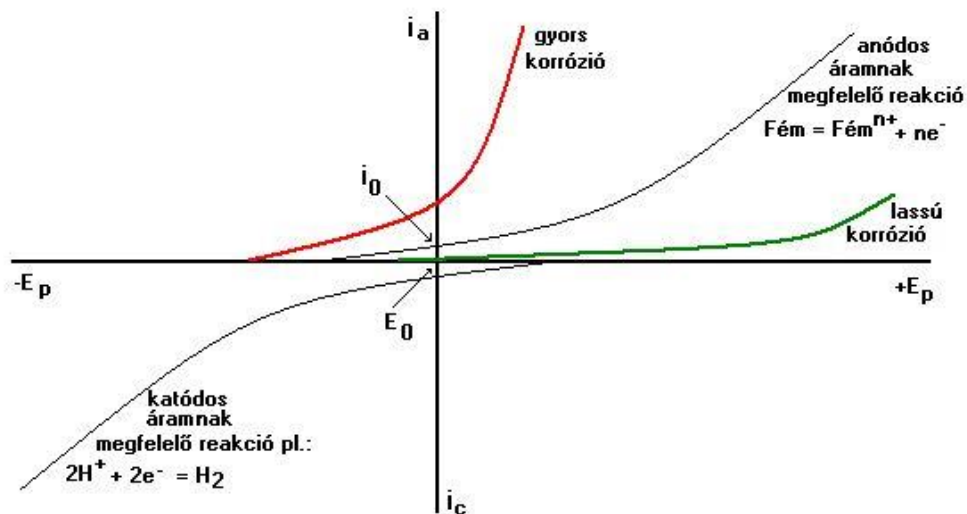
Az elektrokémiai korrózió sokszor galvánelem képződéséből származik. Mindig az a két félcella fog a folyamatban részt venni, ahol a legnagyobb a szabadentalpia változás. Ez utóbbit például a fémek standard elektródpotenciáltáblázata alapján tudjuk megítélni (3. ábra).

	Oxidation reaction (corrosion)	Electrode potential (volt)
Noble ↑  More cathodic (less tendency to corrode)	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^-$	+1.700
	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1.498
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+1.229
	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1.200
	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.799
	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0.799
	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+0.788
	$4(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	+0.771
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.401
	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	+0.337
↑ ↓  More anodic (higher tendency to corrode)  ↓ Active	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.000
	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126
	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.136
	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.250
	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.277
	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.403
	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.440
	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.744
	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.763
	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.260
	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.662
	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.363
	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2.714
	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.760
	$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$	-2.920
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	-3.040	

3. ábra: Standard elektród potenciálok 25 °C-on[8].



A fémes szerkezeti anyagok elektrolitban várható korróziós tulajdonságait, például polarizációs görbe felvételével ismerhetjük meg (Voltammetria). Ilyen polarizációs görbére mutat példát a 4. ábra.



4. ábra: Fém polarizációs görbéje [9].

Adott fémet saját ionjait tartalmazó oldatba merítve potenciálkülönbség lép fel a fém és az elektrolit között, ez az  $E_0$  nyugalmi potenciál. Katódos áramnak  $i_c$  nevezzük a töltésátadás redukciós irányát, anódos áramnak  $i_a$  pedig az oxidációs irányú töltésáramlást. Egyensúly esetén ez a két áramérték megegyezik egymással (csere áram), ha ezt az egyensúlyt egyik irányba elmozdítjuk, elektronhiányt vagy elektrontöbbletet hozunk létre az elektródon, vagyis polarizáljuk az elektródot  $E_p$ . Ekkor külső áramsűrűséget mérhetünk, mely az anódos és a katódos áram különbségével egyenlő. A polarizációs görbe (4. ábra) alapján megállapítható a fém korrózióra való hajlamossága, ha kis potenciálváltozáshoz nagy áramerősség változás társul, akkor a fém hajlamos a korrózióra (4. ábra piros görbe).

Az anódos oxidáció önállóan nem tud végbemenni, szükség van egy redukciós folyamatra, mely során a szabad elektronok felhasználódnak, azt az anyagot, ahol ez létrejön katódos depolarizátornak nevezzük.

Az elektrokémiai korrózió szükséges és elégséges feltételei a következők:

1. Legyen fémes összeköttetésben két különböző potenciálú hely:  
A két fém akár lehet azonos anyagi minőségű, de eltérő rácsszerkezetű, például mechanikai megmunkálás miatt, esetleg eltérő hőmérsékletű, vagy más ötvözetű.
2. Elektrolit jelenléte a két hely között:  
Sók, lúgok, savak vizes oldata, hogy az ionok vándorolni tudjanak.
3. Legyen depolarizátor:

Olyan anyag jelenléte szükséges, mely a visszamaradt elektronokat fel tudja venni. Gyakorlatban jelentősége van a vízben oldott oxigénnek, hidrogénionnak és az elemi klórnak.

Elektrokémiai korrózió elleni védelem egyik lehetséges módja, ha a fém felületét passziváljuk. A polarizáció pozitív irányú növelése esetén a fém anódos árama megnövekszik, a korrózió sebessége egyre gyorsabb lesz, azonban egy bizonyos potenciál után a polarizáció további növelésével csökken az áramsűrűség (4. ábra).



**5. ábra: Anódos áram ( $j_a$ ) és a polarizációs potenciál ( $+E_p$ ) közti összefüggés [9].**

Nagy pozitív irányú polarizáció esetén az eddig védő hatást kifejtő elektronvezető felszínén megindul a hidroxidionok oxidációja, amelyet oxigénfejlődés és a fém újra oldódása kísér [9].

## 2.4.2. Mérési módszerek elméleti háttere

### 2.4.2.1. Egyenáramú polarizációs mérések

A korróziós folyamatok elektrokémiai természete következtében az elektrokémiai technikák széles körben elterjedtek a korróziós vizsgálatok terén, mivel gyors és pontos módszerek a nem-elektrokémiai módszerekhez (pl. tömegcsökkenéses korróziós teszt) képest. Minden elektrokémiai módszer a Faraday-törvényen alapul, mely az áramsűrűség és tömegáram közötti összefüggést írja le:

$$\Delta m = \frac{i \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (1)$$

A DC. polarizációs mérés tradicionális technika, széles körben alkalmazott a korróziósebesség meghatározására, valamint a korróziós folyamatok kinetikájának és mechanizmusának tanulmányozására.

A legegyszerűbb esetben, mikor a polarizációs görbét (áramsűrűség - potenciál) elsősorban két töltésátlépés kontrollált elektródreakció határozza meg, a Butler - Erdei-Grúz - Volmer egyenlet írja le:

$$i = i_{korr} \left( e^{\alpha_a \frac{z_a F}{RT} (E - E_{korr})} - e^{-(1-\alpha_k) \frac{z_k F}{RT} (E - E_{korr})} \right) \quad (2)$$

ahol  $i_{korr}$  a korróziós áramsűrűség,  $\alpha_a$  és  $\alpha_k$  az anódos ill. katódos folyamat töltésátlépési együtthatója,  $z_a$  és  $z_k$  az anódos ill. katódos folyamat során átlépő töltések száma,  $F$  Faraday-konstans,  $E - E_{korr}$  a korróziós potenciálhoz viszonyított polarizáció.

A polarizációs görbék kiértékelésére két módszer terjedt el:

### Tafel görbék extrapolációja

Ha  $|E - E_{korr}| \gg 0$ , vagyis nagy polarizációs tartományban mérünk (általában  $|E - E_{korr}| > 50$  mV), ahol az exponenciális egyik tagja elhanyagolható a másik mellett,

anódos polarizáció esetén:

$$i = i_{korr} e^{\alpha_a \frac{z_a F}{RT} (E - E_{korr})} \quad (3)$$

tehát

$$\log i = \log i_{korr} + \frac{E - E_{korr}}{2,3b_a} \quad (4)$$

ahol:

$$b_a = \frac{RT}{\alpha_a z_a F} \quad (5)$$

katódos polarizáció esetén:

$$i = i_{korr} e^{-\frac{(1-\alpha_k) z_k F}{RT} (E - E_{korr})} \quad (6)$$

tehát

$$\log|i| = \log i_{korr} + \frac{E - E_{korr}}{2,3b_k} \quad (7)$$

ahol:

$$b_k = \frac{RT}{\alpha_k z_k F} \quad (8)$$

A  $b_a$  és  $b_k$  paraméterek a Tafel-féle meredekségek.

Mindkét esetben a korróziós áramsűrűség meghatározható a Tafel-tartomány korróziós potenciálra történő extrapolációjával.

A Tafel-extrapolációs módszer alkalmazásának korlátai:

- A Tafel-tartományba kerülés érdekében a viszonylag nagy potenciáleltolással a korróziós rendszert nagy mértékben megzavarja a mérési technika.
- A mérés hosszabb időt, órákat vesz igénybe (kis léptetési sebesség szükséges az egyensúlyi méréshez), amely irreverzibilis folyamatok esetén zavaró.
- A Tafel-tartomány torzulhat az ohmikus ellenállás, tömegtranszport, felületi réteg képződés és más nem aktivációkontrollált folyamatok következtében.
- Egy anódos és egy katódos domináns folyamatot feltételez, ami a gyakorlatban nem mindig valósul meg.

### Lineáris polarizációs módszer

Kis polarizációs tartományban (általában  $\pm 10$  mV) a polarizációs görbe közel lineáris, ahol

$$i \approx i_{korr} \frac{z_k F}{RT} (E - E_{korr}) \quad (9)$$

vagyis az áramsűrűség arányos a polarizációval, a polarizációs görbe deriváltja megadja a polarizációs ellenállás reciprokát:

$$\left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E=E_{korr}} = \frac{1}{R_p} \quad (10)$$

A polarizációs ellenállás és a korróziós áramsűrűség közötti összefüggést a Stern-Geary egyenlet írja le:

$$i_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

ahol B a Stern-Geary konstans:

$$B = \frac{b_a \cdot |b_k|}{2,3 \cdot (b_a + |b_k|)} \quad (12)$$

Így a Stern-Geary összefüggés alkalmazható a polarizációs ellenállás alapján a korróziós áramsűrűség ill. korróziósebesség meghatározására.

#### **2.4.2.2. Elektrokémiai impedancia spektroszkópia**

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia mérési eljárás alkalmas korróziós rendszerekben lejátszódó folyamatok mechanizmusának, a fém kettősréteg szerkezetének vizsgálatára. Alkalmas a polarizációs ellenállás gyors meghatározására. A technika alkalmazásával a polarizációs ellenállás differenciális - adott időpontban mérhető - értékéről kapunk információt.

Elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérés során a nyitott áramköri potenciálra kis amplitúdójú, így nem destruktív (általában 10 mV) szinuszos potenciáljelet adunk különböző frekvenciákon, és mérjük az áram válaszjelet, mely frekvenciafüggő szinuszos jel. A potenciál és áram hányadosa adja az impedanciát, mely szintén frekvenciafüggő.

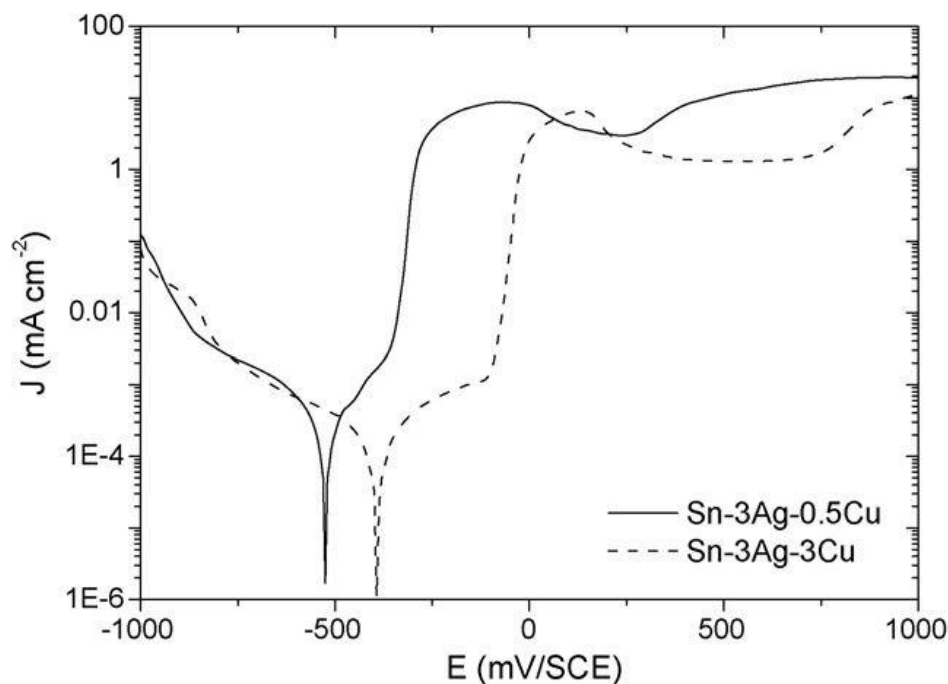
Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia mérési eljárás alkalmas korróziós rendszerekben lejátszódó folyamatok mechanizmusának, a fém kettősréteg szerkezetének vizsgálatára. Ezen mérési technika alkalmazásával - a korróziós tulajdonságot jelentősen befolyásoló - polarizációs ellenállás differenciális - adott időpontban mérhető - értékéről kapunk információt. Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia előnye, hogy kis vezetőképességű oldatok és nagy ellenállású rendszerek (például polimer bevonatú fémek) esetén is használható, továbbá a tömegcsökkenéses vizsgálatokkal ellentétben nincs szükség hosszú vizsgálati időre.

### 2.4.3. Forrasztott kötések elektrokémiai korróziója

A forrasztók elektrokémiai tulajdonságai több tényezőtől függenek, mint például az anyagi minőség, az oldat összetétele, hőmérséklet, pH, stb.

A forrasztott kötések korrózióállóságának vizsgálata során az ötvözet már a kísérlet elején rendelkezésre áll, vagy kereskedelmi tisztaságú alapanyagokból hozzák létre azt. Abban az esetben, ha az ötvözet nem áll rendelkezésre először az alapanyagokat megolvasztják, elkeverik, majd következik a gázmentesítés és az öntőformába öntés, ez történhet szobahőmérsékleten vagy előmelegített térben, ekkor a hűtés oly módon van megvalósítva, hogy megegyezzen az újraömlésztéses forrasztás hűtési meredekségével. Ez a módszer akkor lehet előnyös, ha új, jobb fizikai vagy kémia tulajdonságokkal rendelkező forrasztóötvözetet szeretnénk tesztelni, vizsgálni. Az öntőformából létrehozott tömböt a kísérlet előtt különböző finomságú Si-C papírral csiszolják, majd ioncserélt vízzel, esetleg acetonnal vagy izopropil-alkohollal tisztítják és levegőn szárítják. A mintákat általában optikai mikroszkóppal, pásztázó elektron mikroszkóppal (SEM) és energiadiszperzív röntgenspektrométerrel is vizsgálják (EDS) [10,11].

A tömbök felületén kijelölnek körülbelül  $1 \text{ cm}^2$  nagyságú területet. A mérés során a kijelölt terület érintkezik a sóoldattal. A mérések során leggyakrabban nátrium-klorid (NaCl) oldatot használnak, melynek töménysége körülbelül 2,5-3,5%, ez az oldat a tengervíz átlagos vonatkozó értékét szimulálja. Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiai mérés (EIS) során megközelítőleg -1000-tól 2000mV-ig potenciáltartományt vizsgálnak pár tized  $\frac{\text{mV}}{\text{s}}$  letapogatási sebességgel, a frekvenciatartomány nagyjából 100kHz-től 100MHz-ig terjed. A szobahőmérsékleten ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) végzett mérés az előkészítéssel együtt néhány órától akár egy hétig is tarthat [10,11]. Az 6. ábrán eltérő összetételű forrasztóötvözetek polarizációs görbéi láthatók.



6. ábra: Sn-3Ag-3Cu és Sn-3Ag-0,5Cu forrasztóötvözetek polarizációs görbéje szobahőmérsékleten [10].

A minta (értsd 6. ábra) a mérés előtt egy óráig NaCl oldatba volt merítve. A mérés  $0,5 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  pásztázási sebességgel zajlott [10].

Az 6. ábráról leolvasható, hogy a Sn-3Ag-3Cu ötvözetben  $-400\text{mV}$  körül egy passzív réteg alakul ki, mely  $-120\text{mV}$ -ig jelentősen csökkenti a korrózió mértékét [10]. A  $130 \text{ mV}$ -nál tapasztalható áramsűrűség csökkenés a pseudo passziválásnak köszönhető, mely a korrózió során létrejövő termék lerakódásának tulajdonítható [10]. Ezen ötvözet esetében a legnagyobb áramsűrűség  $6,5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$   $130 \text{ mV}$  elektródpotenciál tartozik, itt kezdődik el a passzív réteg kialakulása [10].

Sn-3Ag-0,5Cu ötvözet esetében tökéletes passziválás nem valósul meg, ebben az esetben csak pseudo passziválás tapasztalható, ez a tartomány  $130$ -tól  $280 \text{ mV}$ -ig terjed [10]. A maximális áramsűrűség  $-80\text{mV}$ -nál van, melynek értéke  $8,5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  [10].

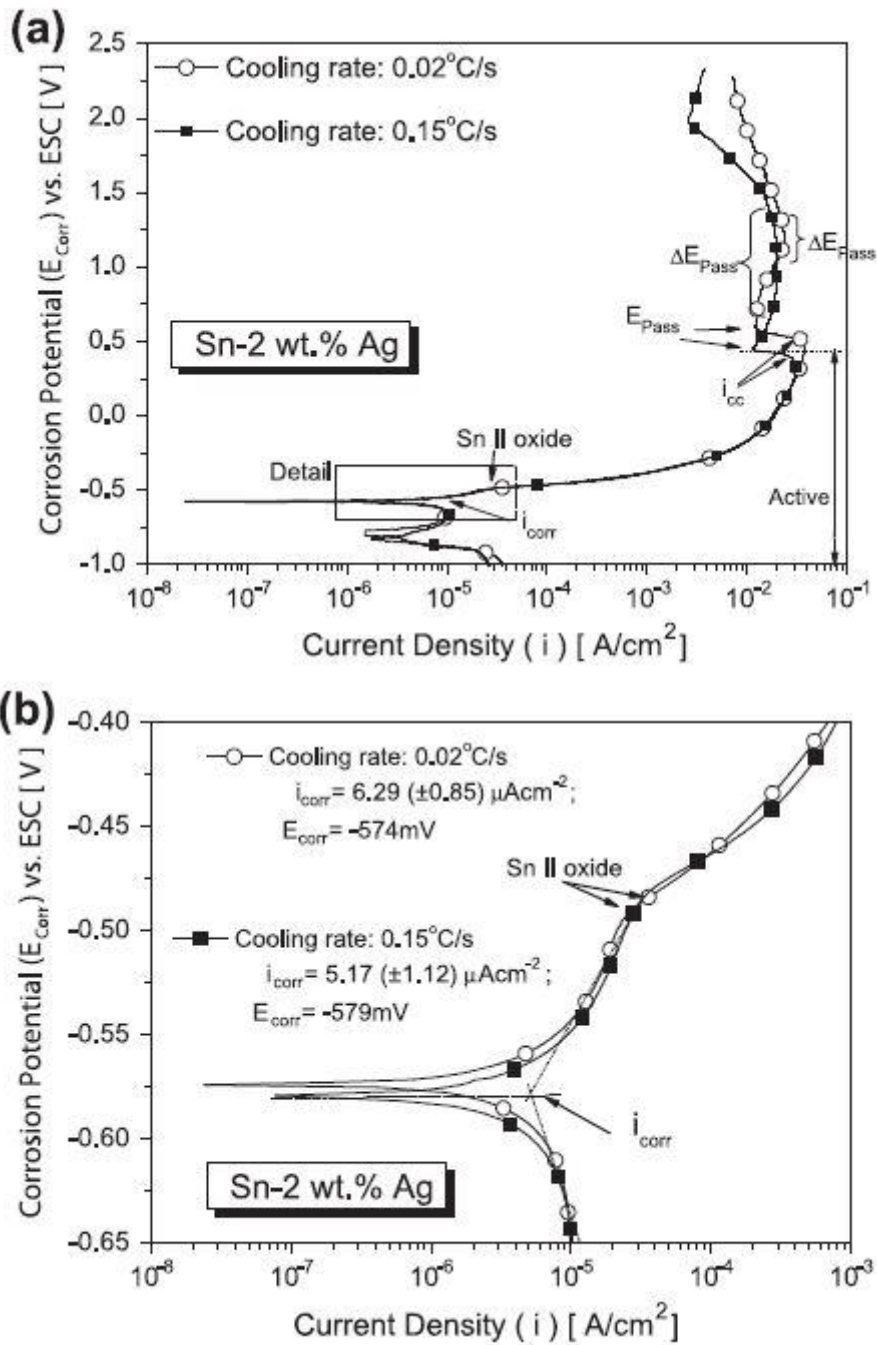
Az 6. ábra alapján összehasonlítva elmondhatjuk, hogy a Sn-3Ag-3Cu ötvözet kedvezőbb korróziós tulajdonságokkal bír [10]. Sn-3Ag-0,5Cu esetében pseudo passziváláshoz nagyobb áramsűrűség tartozik és a passzív réteg kisebb tartományon csökkenti az elektrokémiai korrózió hatását [10].

Az eltérés annak tudható be, hogy az elektrokémiai korrózió során, a felületen visszamaradt termék eltérő tulajdonságokkal bír a két forrasztótvözet esetében [10]. A Sn-3Ag-3Cu ötvözetnél ez termék jobban tapad a felülethez és kompaktabb, mint az iparban nagyobb népszerűségnek örvendő Sn-3Ag-0,5Cu [10].

A következő mérés arra mutat rá, hogy az elektrokémiai korrózióállóság függ a hűtés sebességétől is (7. ábra). A mérés  $0,2 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  pásztázási sebességgel zajlott [11].

$1-1,3 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$  érték körül részlegesen stabilizálódik az áramsűrűség, mely az ón-oxid képződés eredménye, ez az oxid réteg közel  $500 \text{ mV}$  polarizációs potenciált elérve stabilabb lesz [11]. Az anódos ágon  $-490\text{mV}$ -nál törés látható, mely a passzív réteg kialakulása miatt következik be. A potenciált tovább növelve ez a réteg megszűnik, ezért az áramsűrűség nagymértékben megnövekszik.  $440 \text{ mV}$  illetve  $550 \text{ mV}$  potenciáloknál megfigyelhető egy pseudo passzív réteg kialakulása. A réteg  $0,02 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  hűtési sebességgel létrehozott mintánál  $1000-1400 \text{ mV}$  potenciáltartományon akadályozza az elektrokémiai korróziót [11].  $0,15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  hűtés esetében ez a tartomány  $670 \text{ mV}$ -tól  $1540 \text{ mV}$ -ig tart [11].

A két eltérő hűtéssel létrehozott minta elektrokémiai korrózióállósága kis mértékben eltér egymástól. Mivel a gyorsabban hűtött ( $0,15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ötvözetnél a pseudo passzív réteg kisebb potenciálon jön létre és nagyobb potenciáltartományon befolyásolja a korróziót, ezért elmondható a két minta közül ez jobban ellenáll az elektrokémiai korrózióknak [11].

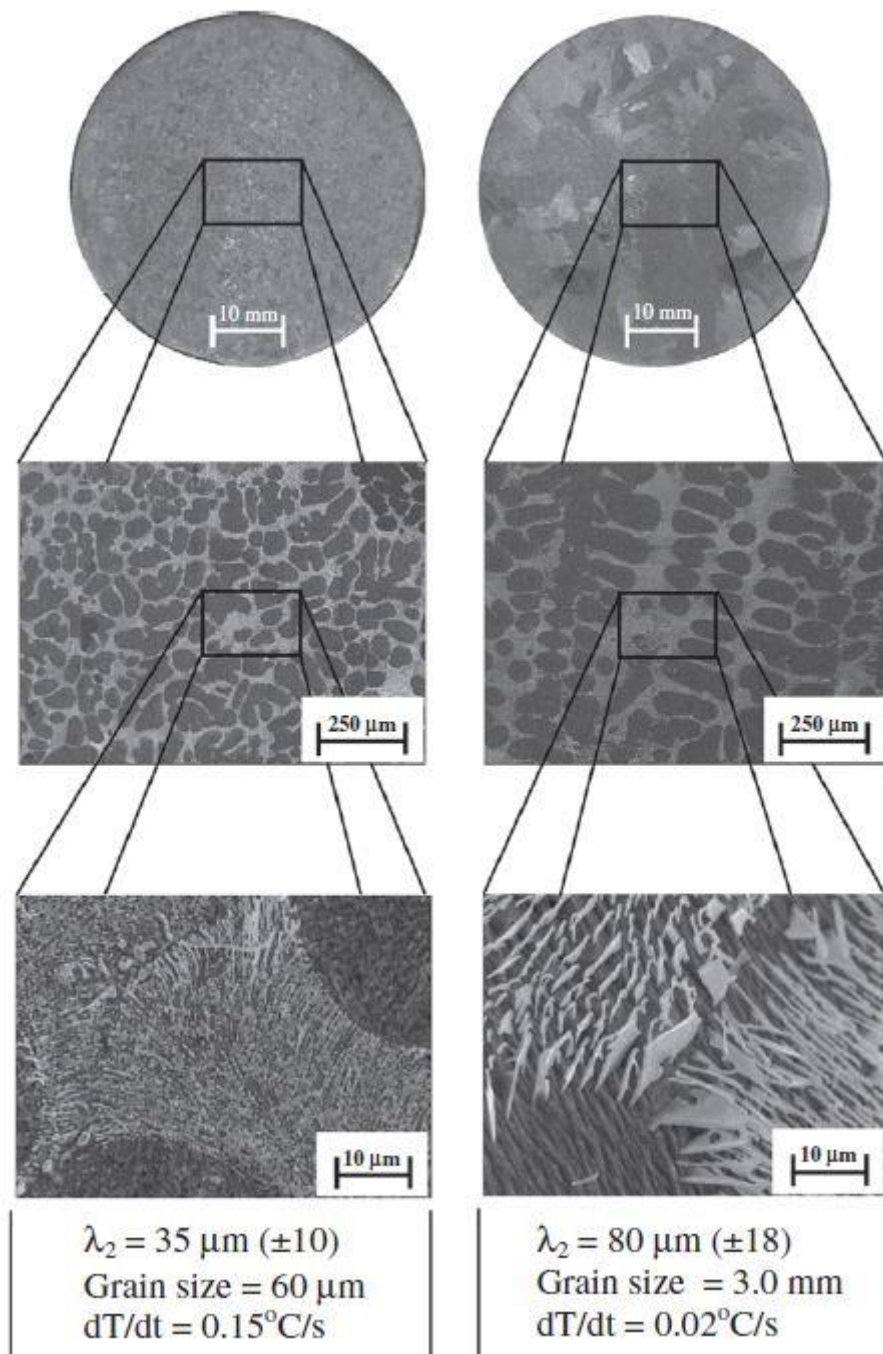


7. ábra: Eltérő hűtési sebességgel megszilárdult forrasztótvözetek polarizációs görbéje 3,5 tömegszázalékos NaCl oldatban szobahőmérsékleten [11].

Az eltérő eredmény annak köszönhető, hogy megszilárdulás közben az eltérő hűtési sebesség miatt eltérő mikroszkopikus struktúra alakul ki (8. ábra) [11].



A lassabban hűtött minta esetében durvább dendritikus mikrostruktúra jön létre, amiben  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  intermetallikus szemcsék találhatók, melyek nagymértékben rontják az elektrokémiai korrózióállóságot (8. ábra) [11].



**8. ábra: Eltérő hűtési sebességgel megszilárdult forrasztóvözetek szerkezete különböző nagyítás alatt [11].**

Összefoglalva megállapítható, hogy a forrasztott kötések elektrokémiai korrózió során tapasztalható viselkedése függ az anyagi minőségtől és a mikroszkopikus anyagi szerkezettől is [10,11].

### 3. Kísérleti módszerek

#### 3.1. Vizsgált ötvözetek összetétele

Dolgozatom témájának forraszötvözetek elektrokémia korróziójának vizsgálatát választottam. Egyetemi és gyakorlólhelyi konzulenseimmel egyeztetve a következő feladatot tűztük ki megoldani: SAC-1Bi-xMn forraszötvözetek elektrokémiai korróziós vizsgálata 3,5 wt% NaCl oldatban.

Négy féle minta állt rendelkezésre, melyek összetétele a következő:

	Sn [wt%]	Ag [wt%]	Cu [wt%]	Mn [wt%]	Bi [wt%]
SAC305 (referencia)	96,5	3	0,5	0	0
SAC0307Mn0,1Bi1	97,9	0,3	0,7	0,1	1
SAC0307Mn0,4Bi1	97,6	0,3	0,7	0,4	1
SAC0307Mn0,7Bi1	97,3	0,3	0,7	0,7	1

1. táblázat: Forraszötvözetek összetétele

A szakmai gyakorlat során feladatom volt SAC0307MnxBi1 forraszötvözetek korróziós vizsgálata 3,5 wt% NaCl oldatban, majd a kapott eredmények összehasonlítása a referencia (SAC305) mintával.

#### 3.2. Választott ötvözeteket indoklása

A forraszötvözetek fontos tulajdonságai közé tartozik az ár, melyet a SAC típusú ötvözetek esetében az ezüst tartalom jelentősen befolyásol (lásd 9. ábra [1]).

	Metal	\$US/kg
Cost of metals	Zn	2.32
	Pb	1.87
	Cu	4.61
	Ni	9.72
	Sn	18.83
	Sb	9.00 <sup>a</sup>
	Co	26.26
	Ag	657.15
	Bi	27.34 <sup>a</sup>
	In	720.00 <sup>a</sup>
	Cost of solder paste	Sn63Pb
SAC305		41

<sup>a</sup> Denotes metal prices in 2015.

9. ábra: Forraszötvözetekben gyakran használt fémek költsége 2016 augusztusában [1]

A kiválasztott forrasztótvözetek ezüst tartalma tizede a referencia forrasztótvözethez viszonyítva (1. táblázat).

A mangán és bizmut tartalom hatását a kialakított forrasztott kötés megbízhatóságára (de nem elektrokémiai korróziós szempontból) több kutatás is tárgyalja.

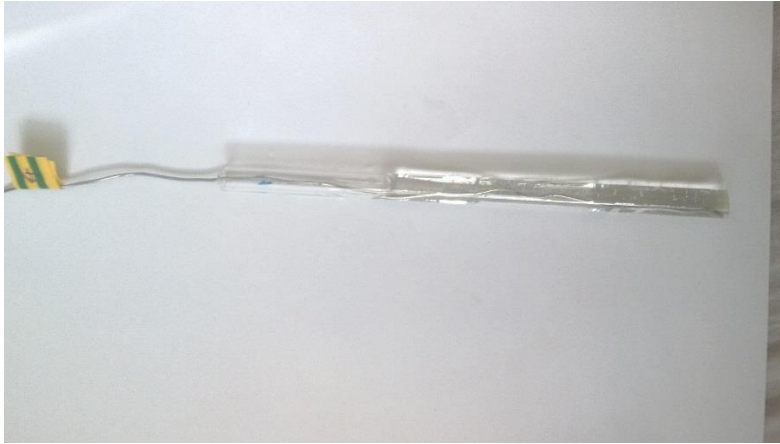
Sn<sub>3,7</sub>Ag<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,3</sub> forrasztótvözet Sn<sub>3,7</sub>Ag<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,3</sub>Mn ötvözettel összehasonlítva a mangánt tartalmazó forrasztótvözet termikus öregítés (150°C 100 és 1000 óra) után mért nyírási szilárdság adatok alapján a mangánt tartalmazó ötvözet jobb viselkedést mutatott [12]. Továbbá Sn<sub>3,5</sub>Ag ötvözetéhez Cu forrasztási felületen 0,5 tömegszázalék mangán hozzáadva a Kirkendall-effektus hatására kialakuló hibamechanizmus elkerülhető [13].

Forrasztótvözetek esetében a bizmut tartalom hatására csökken az ötvözet olvadáspontja [7, 14], mely a fontos szempont az újraömlesztéses forrasztás esetén, mivel tokozott alkatrészek hullámforrasztás során túl magas hőfok esetében meg is olvadhatnak. Továbbá Sn<sub>0,3</sub>Ag<sub>0,7</sub>Cu forrasztótvözetet Sn<sub>0,3</sub>Ag<sub>0,7</sub>CuXBi (X=0, 1, 3, 4,5) bizmutot tartalmazó ötvözettekkel összehasonlítva 3 tömegszázalék bizmutnál kaptak jelentősen kedvezőbb olvadási pontot és nedvesíthetőséget, a bizmut további növelése után kialakított forrasztott kötés rideg lett [15]. SAC105 forrasztótvözetéhez hasonlítva SAC-Bi ötvözet 100°C-os 3 hónapig tartó termikus öregítés után végzett vizsgálatok alapján a bizmutot tartalmazó ötvözet ellenállóbb volt az öregítéssel szemben és jobb mechanikai tulajdonságokat mutatott [7, 16].

E kutatások alapján kijelenthetjük, hogy a mangán és bizmut mikroötvözőkkel adalékolt forrasztótvözetek összességében kedvezőbb tulajdonságot mutattak megbízhatósági vizsgálatok során, mint azok a forrasztótvözetek, amelyek nem tartalmaztak mikroötvözőket.

### 3.3. Minták előkészítése

A forrasztótvözet minták szakmai gyakorlatom során 1mm átmérőjű huzal formában álltak rendelkezésre. Az eltérő összetételű forrasztótvözetekből egy-egy 20 centiméter hosszú darabot vágtam, Araldite Ay 103-1 és REN HY 956 kétkomponensű gyantával kiöntöttem. A kapott mintákat csiszoltam és políroztam minden mérés előtt, 220, 400, 800, 1200 és 2000 szemcseméretű Klingspor PS11 A SiC csiszolópapírokkal, Buehler Ecomet II csiszoló-polírozógéppel.



**10. ábra: Méréshez előkészített minta**

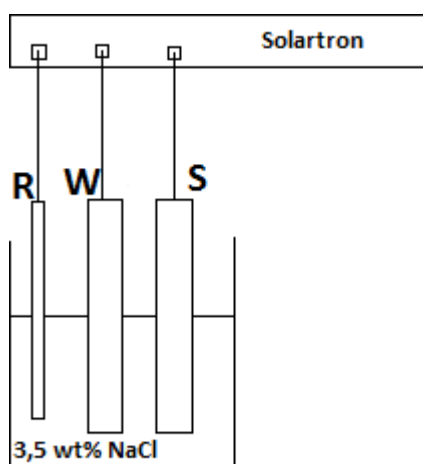
A polírozás során az egyenletes felszín kialakításával biztosítottam azt, hogy a méréseket mindig ugyanolyan minőségű és érdességű elektródfelületen végezzem.

A minta előkészítésének utolsó lépése a tisztítás volt, etanollal és ioncserélt vízzel leöblítettem a forrasztótvözet mintát és elhelyeztem a mérés során használt üvegedénybe.

### 3.4. Mérési elrendezés összeállítása

Mivel a kémiai és elektrokémiai folyamatokat jelentősen befolyásolja a felület minősége, tisztasága, ezért a felületelőkészítést mindig ugyanúgy, reprodukálhatóan végeztem. A mérés egyéb kísérleti körülményeire, pl. hőmérséklet, oldattérfogat és oldatkoncentráció, referencia és ellenelektrodok helyzete; is nagy figyelmet fordítottam, hogy a mérések lehetőleg azonos körülmények között történjenek.

Az előkészített forrasztóvözet mintát (12. ábra w), a referencia elektródot (12. ábra R) (Radelkis kis kifolyási sebességű laboratóriumi Ag/AgCl ref. elektród NOP-0874P) és a platina segédelektrodot (12. ábra S) elhelyeztem a méréshez használt üvegedénybe (lásd 12. ábra). Következő lépésként 3,5 tömegszázalékos NaCl oldatot kevertem ki 200 ml-es edényben. A NaCl kiméréséhez Precisa 40SM-200A típusú digitális analitikai mérleget használtam. A 3,5 tömegszázalékos, oxigénnel telített oldatot a méréshez használt üvegedénybe töltöttem át. Ezután a kábeleket csatlakoztattam az elektródokhoz és a méréshez használt Solartron 1286 elektrokémiai mérőberendezéshez, az elektrokémia impedancia spektroszkópiás vizsgálathoz Solartron 1250 frekvenciaválasz analizátor műszerre is szükség volt.



**11. ábra: Háromelektrods cella rajza.**

(W: munkaelektrod, S: segédelektrod, R: referenciaelektrod,)



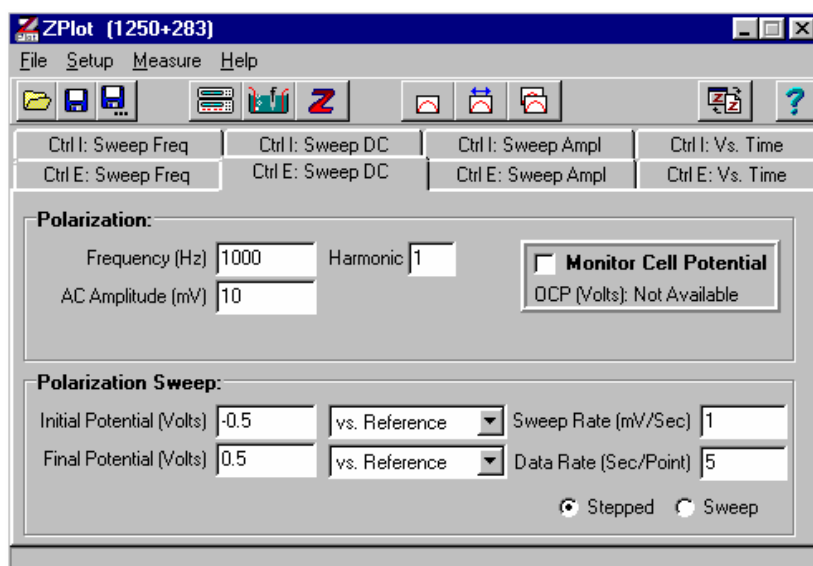
**12. ábra: Háromelektrodos mérőrendszer korróziós vizsgálatához (3,5 %-os NaCl vizes oldata).**

A mérési paraméterek beállításához Scribner CorrWare szoftvert használtam lineáris voltammetriás méréseimhez.

Elektrokémiai impedancia spektroszkópia során a nyitott áramköri potenciálhoz (OCP) képest 10mV amplitúdójú (RMS) AC feszültséget adtunk a rendszerre, a frekvenciát változtattuk 10kHz és 10mHz között feszültség szabályozással (Sweep Frequency: Control Voltage). A korróziós folyamat időfüggésének nyomon követése érdekében ugyanazon az elektródon egymást követően 12 impedancia mérést végeztünk, a mérések között 30 perc várakozási idővel. Ez a korróziós folyamat körülbelül 24 órás időfüggésének vizsgálatát jelentette, az időtartam változó, mivel a spektrumok felvétele során autointegrálást használtunk, ez pedig befolyásolja a spektrum felvételéhez szükséges időt. Mind a 4 elektródon 3-3 párhuzamos méréssorozatot végeztünk.

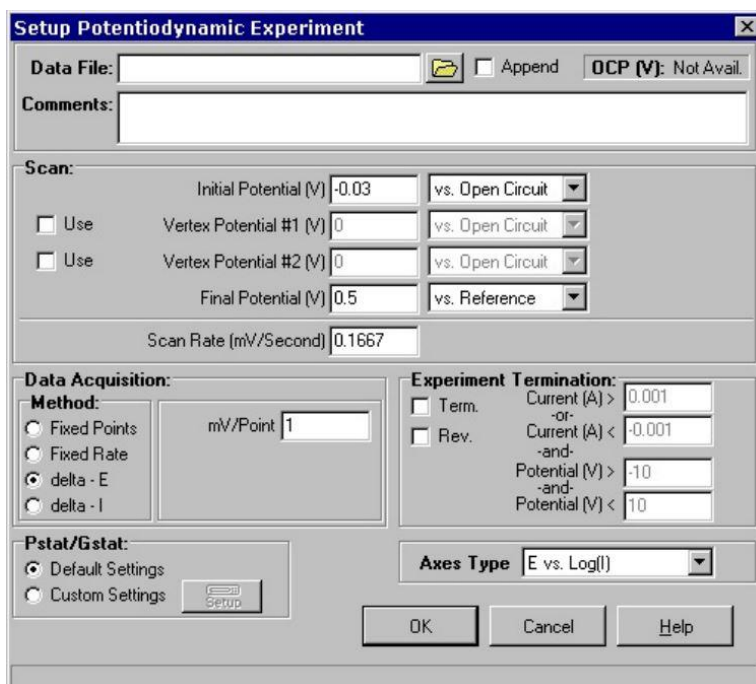
Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérésekhez Scribner Zplot szoftvert használtunk.

Mindkét mérési módszer előtt fél órás nyitott áramköri potenciálmérést végeztem, így a mérések előtt ez az érték stabilizálódni tudott.



13. ábra: Zplot szoftver mérési beállításainak kezelőfelülete.

Lineáris voltammetriás mérések során a kezdőpotenciál a nyitott áramköri potenciálnál 100 mV-al alacsonyabb (Initial potential (V): -0,1 vs. OCP), a végpotenciál 500 mV (Final potential (V): 0,5 vs REF), továbbá a mérések során 0,1666 mV/s sebességgel változtattam a potenciált (Scan Rate (mV/Second): 0,1667).



14. ábra: CorrWare szoftver mérési beállításainak kezelőfelülete.

A polarizációs görbék kiértékelésére a CView software beépített Tafel (LEV) illesztőprogramjával történt. A mért adatokat a korróziós potenciál környékén, egy kiválasztott potenciáltartományában a polarizációs görbe alábbi egyenletéhez illesztettem:

$$I = I_{korr} * \left( 10^{\frac{E-E_{korr}}{b_a}} + 10^{-\frac{E-E_{korr}}{b_c}} \right),$$

ahol  $E_{korr}$  a korróziós potenciál

$I_{korr}$  a korróziós áram

$b_a$  a polarizációs görbe anódos tartományának Tafel-meredeksége

$b_c$  a polarizációs görbe katódos tartományának Tafel-meredeksége

Az illesztéshez a Levenburg-Marquardt (LEV) módszert alkalmazva meghatároztam az  $I_{korr}$ ,  $E_{korr}$ ,  $b_a$  és  $b_c$  értékeket.

A Tafel illesztéssel kiszámolt korróziós áramsűrűségéből meghatároztam a polarizációs ellenállást is, az

$$R_p = \frac{B}{I_{korr}} \text{ és } B = \frac{b_a * b_c}{2.3 * (b_a + b_c)},$$

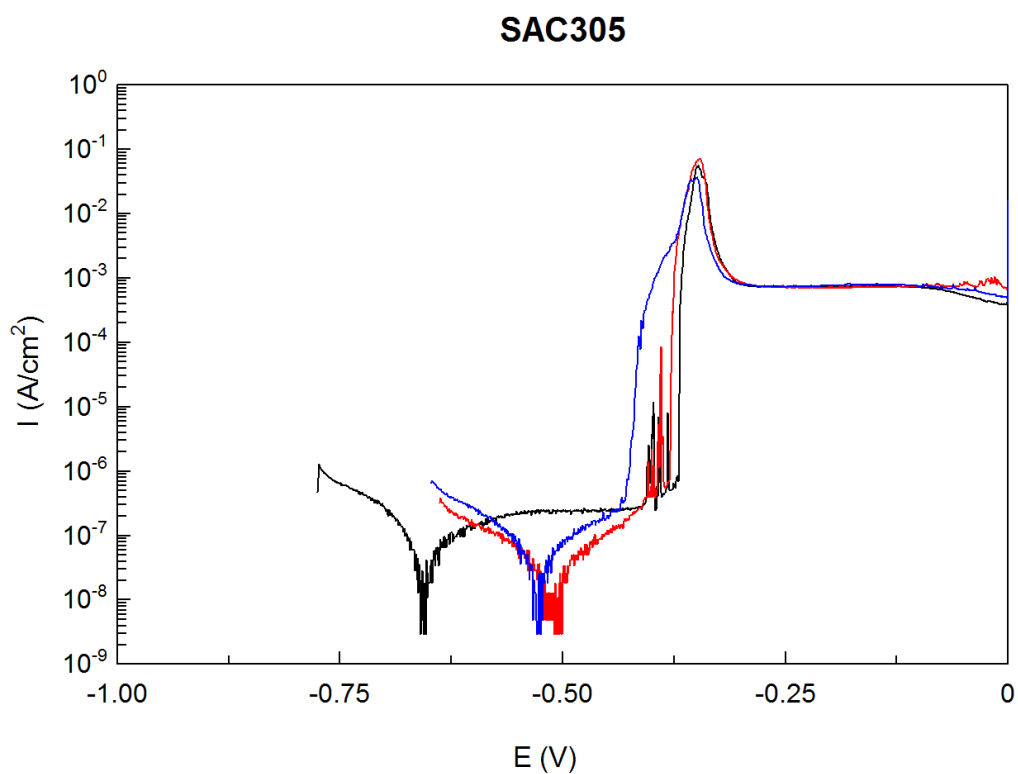
képletekkel, ahol B az ún. Stern-Geary konstans.



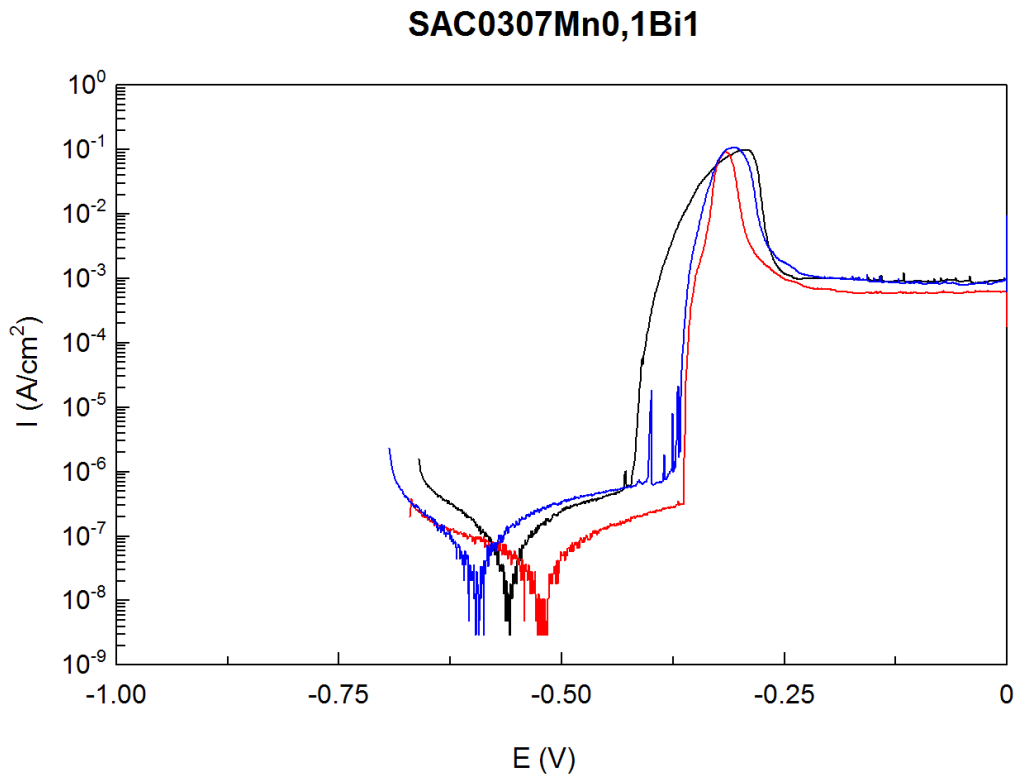
## 4. Eredmények kiértékelése és értelmezése

### 4.1. Polarizációs mérések és eredményei

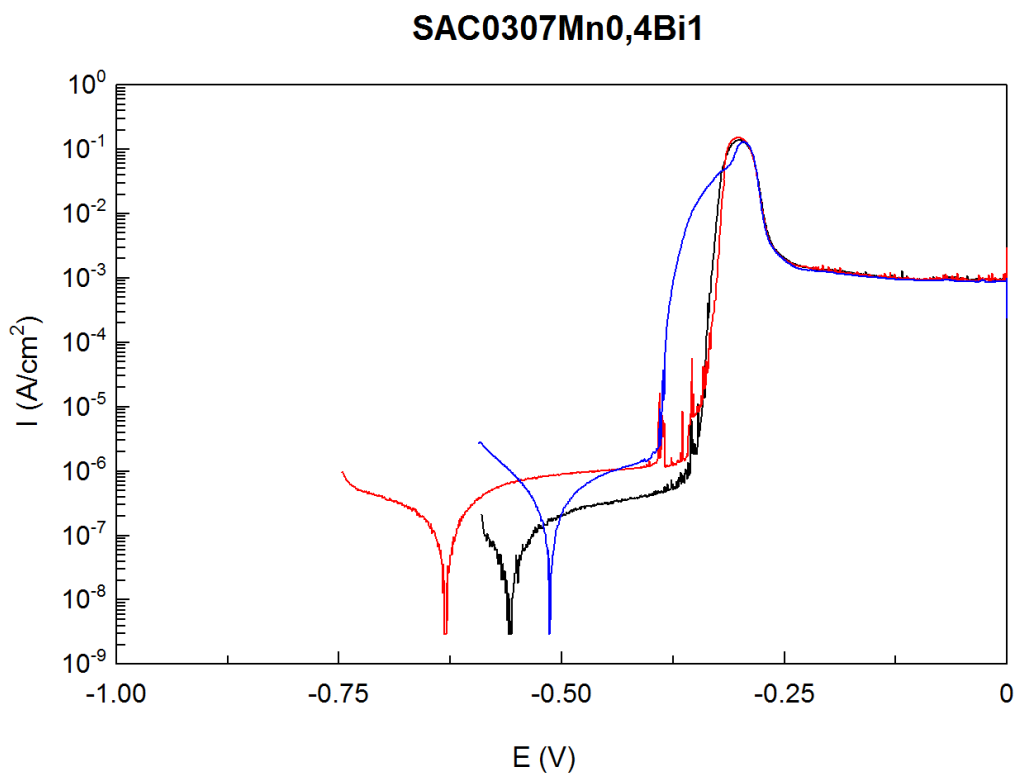
Potenciodynamikus polarizációs (lineáris voltammetriás) méréseket végeztem a négy, vizsgálat tárgyát képező forrasztövözetben az ötvözetek korróziós viselkedésének tanulmányozása céljából. Mindegyik elektródon 3-3 párhuzamosan mérést végeztem, a kapott polarizációs görbéket a 15.-18. ábrákon mutatom be. A polarizációs görbék kiértékeléséhez és ábrázolásához Scribner Cview szoftver Tafel(LEV) módszerét használtam. Meghatároztam a forrasztövözetek korróziós tulajdonságait jellemző korróziós potenciál és korróziós áramsűrűség értékeket, valamint kiszámoltam a polarizációs ellenállást, a kapott eredményeket táblázatba (2-3. táblázat) foglaltam és grafikusan is ábrázoltam. A 19. ábrán egy példát mutatok be a Tafel illesztésre, amelyen jól látszik, hogy az fittelt görbe kiválóan illeszkedik a mért pontokra.



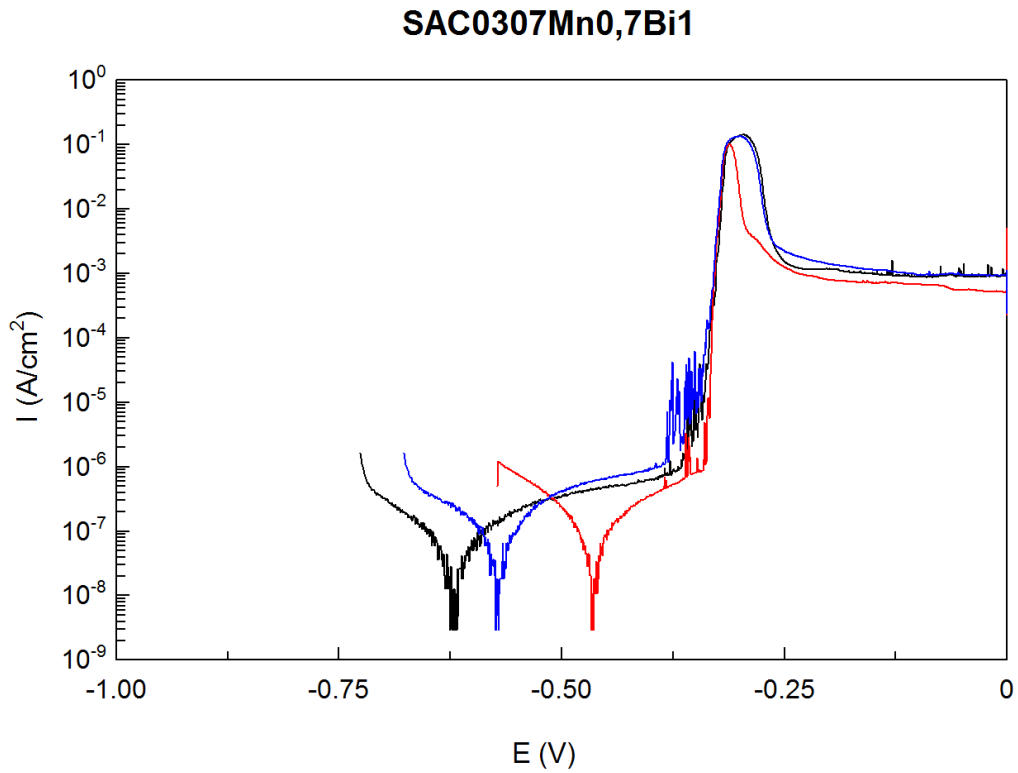
15. ábra: SAC305 forrasztövözet polarizációs görbéi 3,5 tömegszázalékos NaCl oldatban.



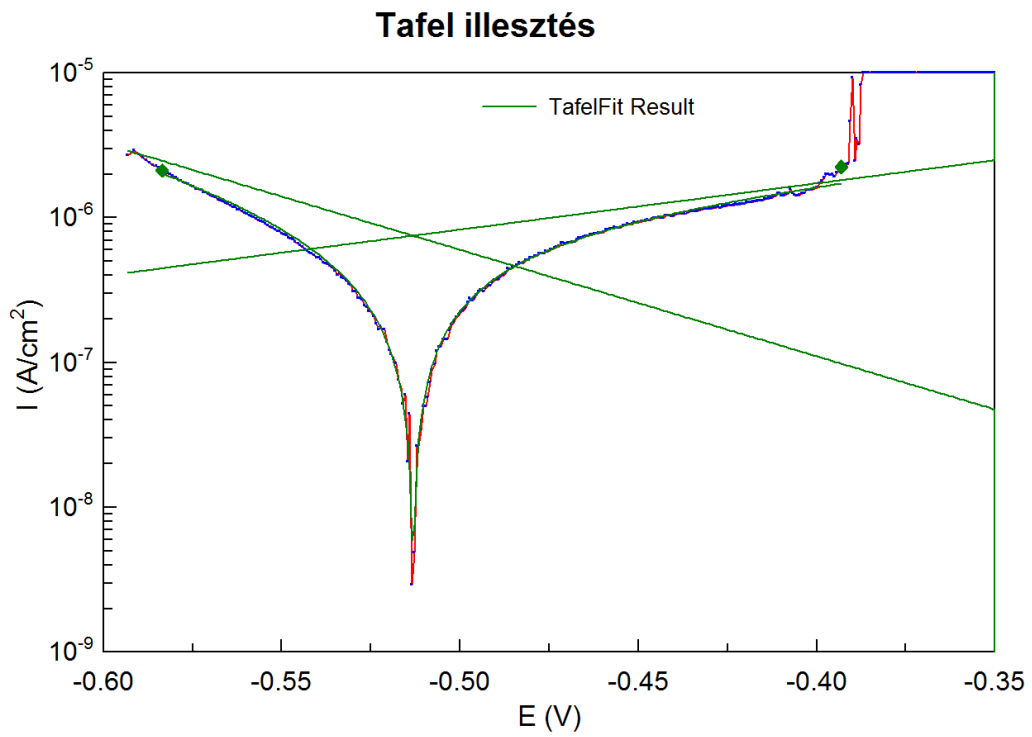
16. ábra: SAC0307Mn0,1Bi1 forraszötvözet polarizációs görbéi 3,5 tömegszázalékos NaCl oldatban.



17. ábra: SAC0307Mn0,4Bi1 forraszötvözet polarizációs görbéi 3,5 tömegszázalékos NaCl oldatban.

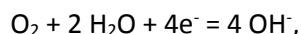


18. ábra: SAC0307Mn0,7Bi1 forrasztótvözet polarizációs görbéje 3,5 tömegszálékos NaCl oldatban.



19. ábra: Példa Tafel illesztésre.

A polarizációs görbék katódos tartományában az oldott oxigén redukciója játszódik le a következő egyenlet szerint:



ami a leggyakoribb sebesség meghatározó katódos reakció, ha a fémek korróziója közel semleges, oldott oxigént tartalmazó oldatokban játszódik le.

Az anódos tartományban a korróziós potenciáltól kis anódos polarizációig a fémoldódás (ón oldódás) játszódik le. A polarizációs görbének ez a szakasza közel exponenciális jellegű (a sebesség meghatározó folyamat a töltésátlépés), E - logi ábrázolásban közel lineárisnak adódik a megfelelő anódos Tafel paraméterrel. A korróziós áramsűrűség és ebben a potenciáltartományban polarizált állapotban folyó áramsűrűség  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> nagyságrendű, ami annak a következménye, hogy az óntözet felületét egy natív passzív oxidréteg borítja. A számított korróziós áramsűrűség értékek azonos nagyságrendbe esnek mind a 4 vizsgált ötvözet esetén, lásd 2. és 3. táblázat, a párhuzamos mérések során egy viszonylag nagyobb szórás mutatkozik. SAC0307Mn0,4Bi1 forrasztövezetnél kaptunk kiugróan magas a korróziós áramsűrűség, illetve alacsony a polarizációs ellenállás értékeket, a mangánt és bizmutot tartalmazó ötvözetek közül ez a leginkább hajlamos elektrokémia korrózióra.

	$i_{\text{korr}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$E_{\text{korr}}$ [mV]	$R_p$ [Ω*cm <sup>2</sup> ]
SAC305	1.41E-04	-562.963	3.74E+05
SAC0307Mn0,1Bi1	1.26E-04	-556.557	3.84E+05
SAC0307Mn0,4Bi1	9.70E-04	-566.487	1.44E+05
SAC0307Mn0,7Bi1	1.35E-04	-550.963	2.24E+05

2. táblázat: Tafel egyenesek illesztése alapján kapott korróziós áramsűrűség ( $i_{\text{korr}}$ ), korróziós potenciál ( $E_{\text{korr}}$ ) és polarizációs ellenállás ( $R_p$ ) átlagai

	$i_{\text{korr}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]		$E_{\text{korr}}$ [mV]		$R_p$ [Ω*cm <sup>2</sup> ]	
	min	max	min	max	min	max
<b>SAC305</b>	4.72E-05	3.22E-04	-656.1	-508.09	2.11E+05	6.02E+05
<b>SAC0307Mn0,1Bi1</b>	4.32E-05	1.95E-04	-593.21	-516.94	2.48E+05	6.08E+05
<b>SAC0307Mn0,4Bi1</b>	1.07E-04	2.05E-03	-630.76	-513.14	5.58E+04	2.63E+05
<b>SAC0307Mn0,7Bi1</b>	9.75E-05	2.10E-04	-616.63	-465.03	1.71E+05	3.17E+05

3. táblázat: Tafel egyenesek illesztése alapján kapott korróziós áramsűrűség ( $i_{\text{korr}}$ ), korróziós potenciál ( $E_{\text{korr}}$ ) és polarizációs ellenállás ( $R_p$ ) minimum és maximum értékei

Az anódos polarizáció növelésekor, ötvözet összetételétől függően  $E_{\text{break}} \approx -360 - -390$  mV potenciál környékén az áram hirtelen növekedni kezd. Ezen a potenciál értéken, a fém felületén korábban kialakult natív oxidréteg áttörik, és megindul egy sokkal nagyobb mértékű fémoldódás. A legnegatívabb  $E_{\text{break}}$  értéket a referenciának használt SAC305 ötvözetnél kaptuk (-396 mV), és értéke pozitív irányba tolódik a Mn-tartalom növelésével. Gyakorlati szempontból az az előnyös, ha a korróziós potenciál messze van a passzív réteg áttörésére jellemző  $E_{\text{break}}$  potenciál értékétől. Az  $E_{\text{break}} - E_{\text{korr}}$  potenciálkülönbség mind a 4 vizsgált ötvözet esetén 167 – 188 mV közötti, értékeikben nincs jelentős eltérés.

A polarizáció további növelésével az áram folyamatosan növekszik egy ún. kritikus áramsűrűségnek megfelelő értékig, melynek áramcsúcs maximuma ( $i_p$ )  $10^{-1} - 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> nagyságrendű. Tovább növelve a polarizációt ( $E > E_p$ ), az áramsűrűség elkezd csökkenni, értéke beáll  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> környékére. Ebben a tartományban újból kialakul egy felületi oxidréteg, ami kis mértékben csökkenti a polarizált állapotban mért áramsűrűséget (fémoldódást). Ez az oxidréteg egy dendrites szerkezetű korróziós termékből álló réteg, ami már nem biztosít kellő mértékű korrózióvédelmet a fém számára. Ebben a potenciáltartományban 4 nagyságrenddel nagyobb a fémoldódás sebessége, mint a korróziós potenciál környékén. Viszonyításképpen: egy jól fedő, tömör szerkezetű passzív oxidréteggel borított fémen tipikusan  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> alatti passzív áramsűrűség mérhető.

A teljes polarizációs görbe vizsgálata és értékelése különösen fontos olyan korróziós rendszerek esetében, ahol galvánkorrózió (két-fémes korrózió) felléphet. Ez elektronikai alkatrészekben is előfordulhat, amikor pl. sólé, eső, levegő páratartalom hatására a forrasztóövözet az egyéb fém komponensekkel elektrolit vezetésen keresztül érintkezik egymással. A galvánkorrózió mértékét (kinetikáját) a két fém (ötvözet) polarizációs viszonya határozza meg. Továbbiakban tervezünk is ilyen jellegű galvánkorróziós vizsgálatokat.

	$E_{\text{break}}$ [mV]	$i_p$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$E_p$ [mV]
<b>SAC305</b>	-396	49,38	-347
<b>SAC0307Mn0,1Bi1</b>	-390	98,05	-306
<b>SAC0307Mn0,4Bi1</b>	-374	139,3	-300
<b>SAC0307Mn0,7Bi1</b>	-363	124,61	-303

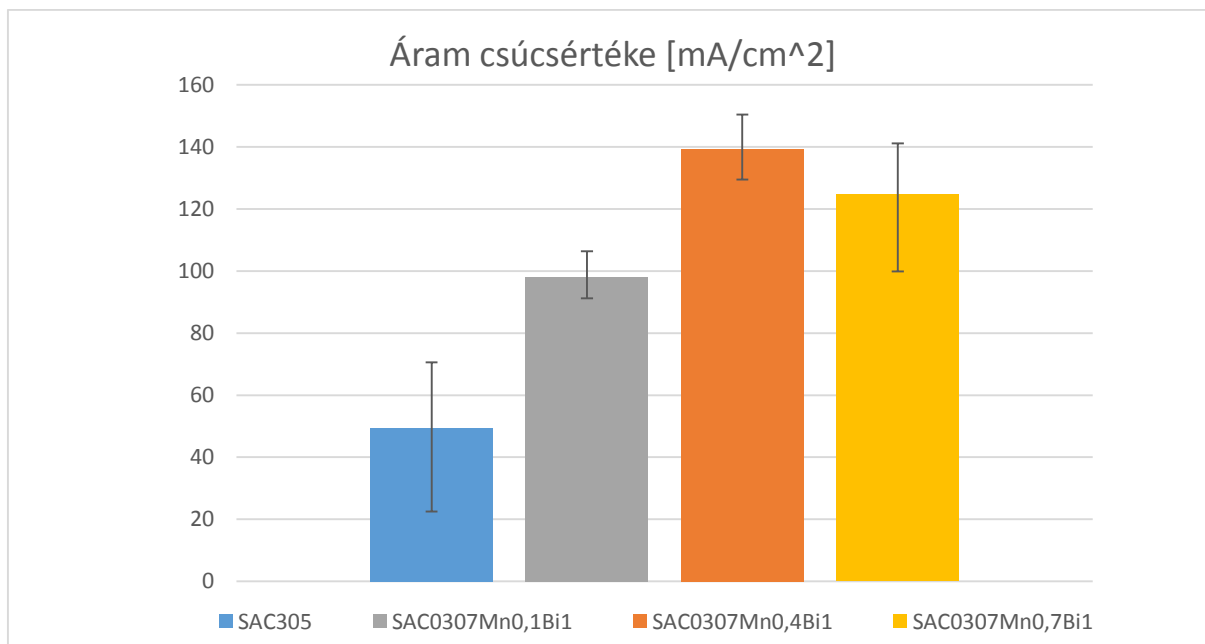
**4. táblázat: A polarizációs görbék jellemző paramétereinek átlagai: passzív film áttörési potenciálja ( $E_{\text{break}}$ ), az anódos áramcsúcs maximum ( $i_p$ ) és potenciálja ( $E_p$ )**

	$E_{break}$ [mV]		$i_p$ [mA/cm <sup>2</sup> ]		$E_p$ [mV]	
	min	max	min	max	min	max
<b>SAC305</b>	-431	-377	22,49	70,58	-348,43	-346,1
<b>SAC0307Mn0,1Bi1</b>	-423	-369	91,18	106,37	-315,81	-294,1
<b>SAC0307Mn0,4Bi1</b>	-395	-363	129,5	150,43	-302,44	-296,18
<b>SAC0307Mn0,7Bi1</b>	-382	-340	99,93	141,11	-311,39	-296,43

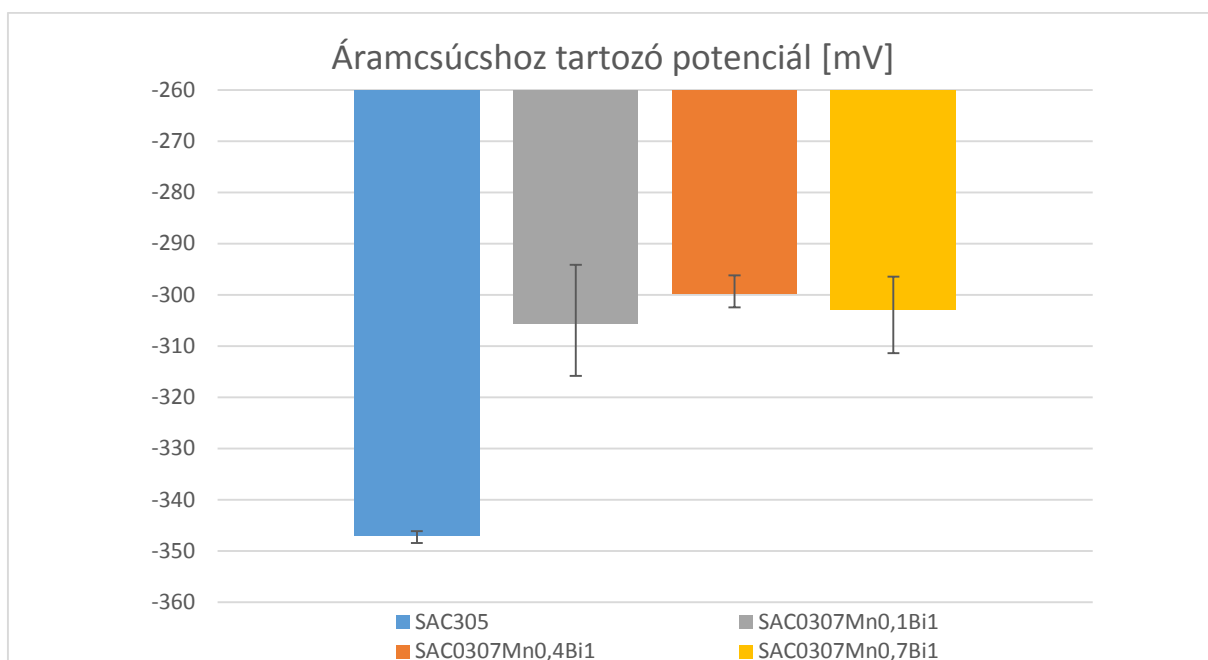
5. táblázat: A polarizációs görbék jellemző paramétereinek minimum és maximum értékei: passzív film áttörési potenciálja ( $E_{break}$ ), az anódos áramcsúcs maximum ( $i_p$ ) és potenciálja ( $E_p$ )

A forrasztótvözeteket áramcsúcsértékük alapján összehasonlítva elmondható hogy a SAC305 referencia forrasztótvözet esetében a legkisebb az áram csúcsértéke, így elektrokémia korróziós tulajdonság alapján ez a legkedvezőbb. Továbbá a SAC0307Mn0,4Bi1 forrasztótvözetnél az áram csúcsértéke egyértelműen nagyobb, mint SAC0307Mn0,1Bi1 forrasztótvözetnél.

A kapott átlagot, minimum és maximum értékeket grafikusán is ábrázoltam.

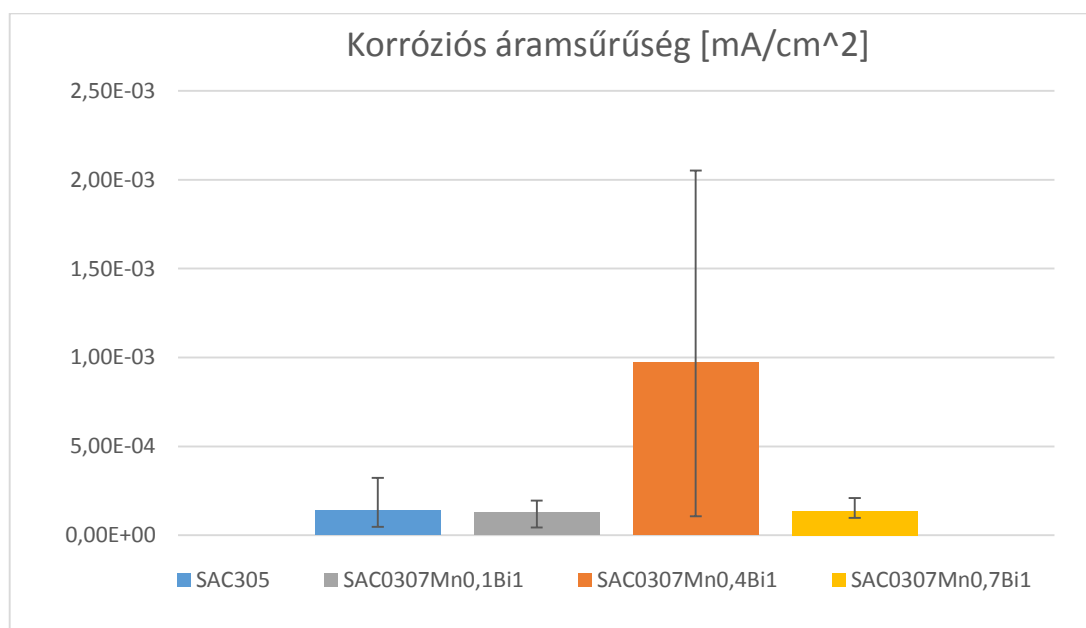


20. ábra: Áram csúcsértékek átlagai minimum és maximum értékekkel.

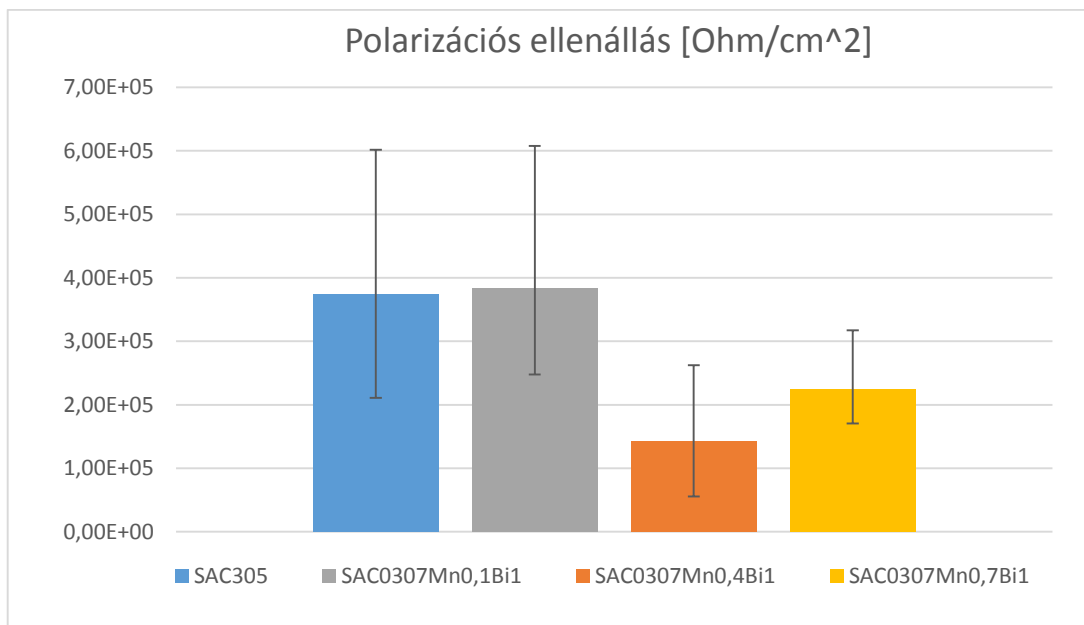


**21. ábra: Áramcsúchoz tartozó potenciálértékek átlagai minimum és maximum értékekkel.**

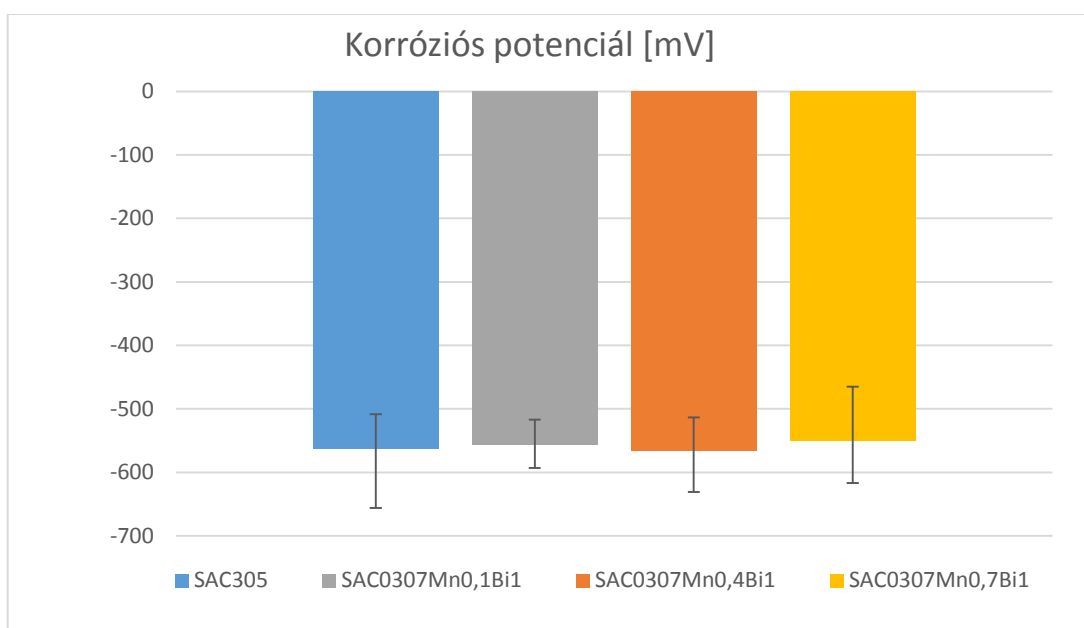
A kapott eredményeket grafikusán is ábrázoltam.



**22. ábra: Korróziós áramsűrűségek átlagai minimum és maximum értékekkel az egyes forrasztóvözeteknél.**



**23. ábra: Polarizációs ellenállások átlagai minimum és maximum értékekkel az egyes forrasztóvözeteknél.**



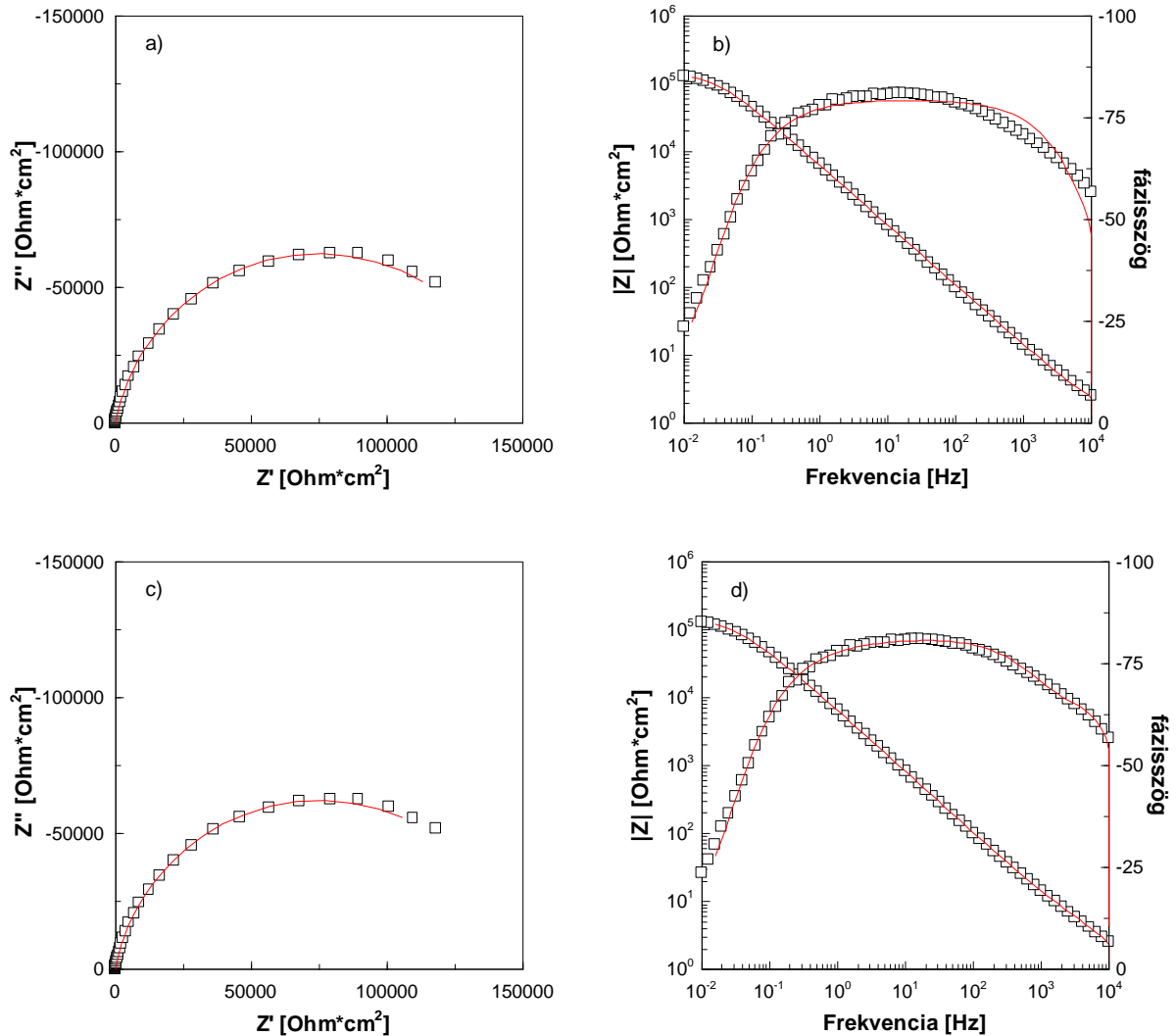
**24. ábra: Korróziós potenciálok átlagai minimum és maximum értékekkel az egyes forrasztóvözeteknél.**



## 4.2. Elektrokémiai impedancia spektroszkópia

### 4.2.1. A mért impedanciaspektrumok általános jellemzése

A 25. ábrán egy tipikus, óntartalmú ötvözetekre jellemző impedancia spektrum látható, Nyquist és Bode ábrázolási módban. Az ábrán bemutatott példa a SAC305 elektródon felvett impedancia spektruma 15 óra után. A Nyquist görbe tipikus torzult félkör, mely gyakran jellemzi a korrodálódó fémek (ötvözetek) impedancia spektrumát semleges, oldott oxigént tartalmazó vizes rendszerekben. Az ilyen jellegű torzult félkör a felület inhomogenitása (érdesség és energetikai heterogenitás) következtében a kettős réteg ideális kapacitástól eltérő viselkedésével magyarázható.



25. ábra: Forraszötvézeten mért tipikus impedanciaspektrum Nyquist (a és c) valamint Bode (b és d) ábrázolásban. A SAC305 ötvözet impedanciaspektruma 3,5% NaCl oldatban 15 óra után, valamint a mért adatok illesztése egy időállandós (a és b) és két időállandós (c és d) helyettesítő áramkörrel

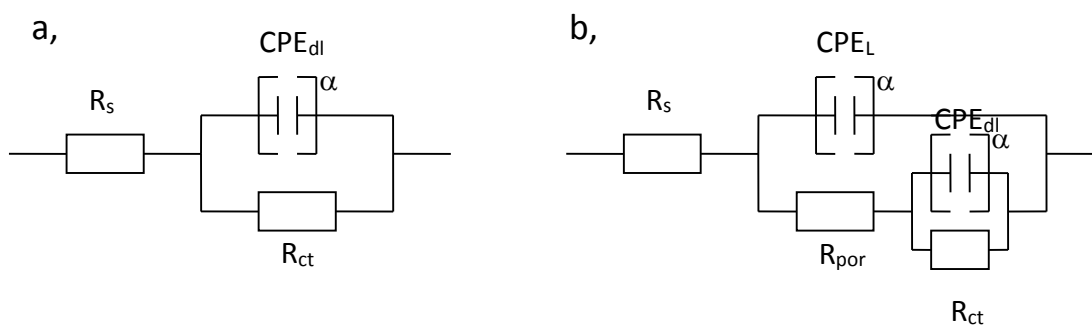
A mért impedancia adatok kvantitatív analízise az elméleti helyettesítő áramkör illesztésével történt, nem-lineáris legkisebb négyzetes minimalizációs módszerrel. A felület inhomogenitásának hatását a kapacitás helyett az un. konstans-fázis elem (constant phase element, CPE,  $Q$ ) bevezetésével lehet modellezni, melynek átviteli függvénye:

$$Z = Y^{-1} = [Q(j\omega)^\alpha]^{-1}$$

ahol az  $\alpha$  empirikus kitevő ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) a felület inhomogenitását jellemző mennyiség. A CPE fizikai jelentése vitatott. Figyelembe véve tehát az inhomogenitás hatását, az elektród legegyszerűbb átviteli függvénye:

$$Z(j\omega) = Y^{-1}(j\omega) = R_s + R_{ct}[1 + R_{ct}Q_{dl}(j\omega)^\alpha]^{-1}.$$

Az egy időállandós modell (26 a. ábra) viszonylag jól leírja az impedanciaspektrum kis frekvenciás tartományát. Az illesztett és a mért adatok közötti eltérés a nagyfrekvenciás tartományban, valamint az illesztés pontossága azonban megkívánja a modell kiegészítését egy második időállandós taggal. A 26b. ábrán feltüntetett helyettesítő áramkörrel történt illesztés során az illesztés pontossága egy nagyságrenddel javult.



**26. ábra: A korróziós rendszer folyamatait reprezentáló egyszerűsített, közelítő áramköri modell**

$R_s$ : oldat ellenállás;  $CPE_L$ : felületi oxidrétegre jellemző frekvenciafüggő kapacitás;  $R_{por}$ : a felületi oxidréteg pórusaiban mérhető elektrolit ellenállás;  $CPE_{dl}$ : a kettős réteg frekvenciafüggő kapacitása;  $R_{ct}$ : töltésátlépési ellenállás

A b. modell Jüttner<sup>1,2</sup> által részletesen tárgyalt inhomogén felületi modell. Az inhomogén 3-D felületi réteggel fedett fém korróziója bonyolult rendszer. A töltésátlépés lejátszódhat a fém korróziós termékkel borított helyein, valamint az oxidréteg pórusaiban is. Így az átviteli függvény két elkülönülő részt tartalmaz, az impedanciaspektrum nagyfrekvenciás tartománya a domináns inhomogén 3-D pórusos felületi réteget írja le, míg a kisfrekvenciás tartomány a korróziós folyamatok kinetikájára jellemző válaszreakció. A modell átviteli függvénye:

$$Z^{-1}(j\omega) = Y(j\omega) = Y_L(j\omega) + Y_{kor}(j\omega),$$

ahol  $Y_L$  a felületi réteg admittanciája és  $Y_{kor}$  a korróziós termékkel nem fedett oldódó fémfelület admittanciája.

$$Y_L(j\omega) = Q_L(j\omega)^\alpha$$

$$Y_{kor}^{-1}(j\omega) = R_{por} + R_{ct}[1 + R_{ct}Q_{dl}(j\omega)^\alpha]^{-1}.$$

<sup>1</sup> F. Mansfeld, M.W. Kendig and W.J. Lorenz, *J. Electrochem Soc.* **132**, 290 (1985).

<sup>2</sup> K. Jüttner, W.J. Lorenz, M.W. Kendig and F. Mansfeld, *J. Electrochem Soc.* **135**, 332 (1988).

#### 4.2.2. A forraszötvözetek korróziós viselkedésének nyomonkövetése időben impedancia spektroszkópia méréssel

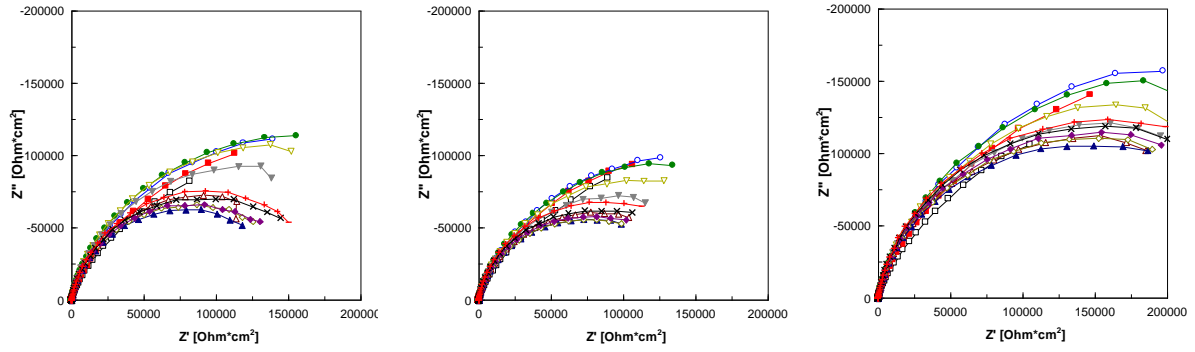
A 27. ábra a különböző mangántartalmú, csökkentett ezüsttartalmú forraszötvözeteken és a referenciának használt SAC305 ötvözetten 3,5% NaCl tartalmú, oxigénnel telített oldatban felvett elektrokémiai impedancia spektroszkópiai görbéket ábrázolja. Mindegyik ötvözetten 3-3 párhuzamost mérést végeztünk. A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a Nyquist ábrákon ugyanazt a skálát használtam. Az impedancia spektrumok kiértékelése során meghatározott polarizációs ellenállás, valamint a rétegek kapacitást jellemző CPE időbeli változását a 28-31. ábrák mutatják be.

A 28-31. ábrák vizuálisan jól szemléltetik az egyes ötvözetek korróziós viselkedése közötti különbséget. A Nyquist félkörök átmérője, ami gyakorlatilag a polarizációs ellenállás, a referencia SAC305 és SAC0307Mn0,4Bi1 esetében a legnagyobb, ennek következtében ennek a két ötvözetnek a korróziósebessége a legkisebb. A legkisebb polarizációs ellenállást (és ennek következtében legnagyobb korróziósebességet) a SAC0307Mn0,1Bi1 ötvözetnél kaptuk, de még ebben az esetben sem éri el a referenciához viszonyított különbség az 1 nagyságrendet. Érdeemes megjegyezni, ami a 27. ábrán a mérések összehasonlításánál is jól látható, hogy a párhuzamos mérések között van egy jelentősebb, 20-50% szórás. Ez a korrózió heterogenitásból adódó jellegzetessége, hogy sok esetben ekkora eltérések vannak egyes mérések között. Főleg ötvözeteknél, ahol szerkezetében is lehet lokális különbség, ekkora szórás természetes is.

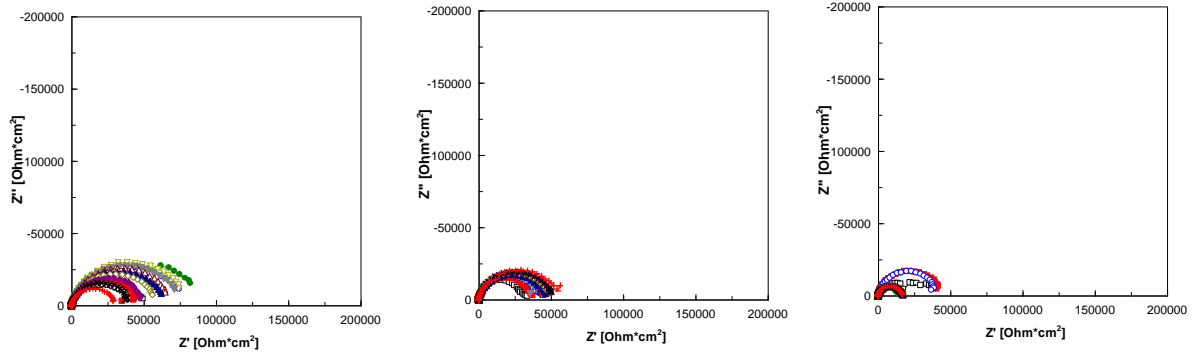
A korróziós potenciál értékek (lásd 28. ábra) -650 mV és -400 mV közötti potenciáltartományba esnek minden esetben, értékük idővel kis mértékben változik. A korróziós potenciál 20 - 24 óra után egyik esetben sem érte el a kritikus,  $E_{break} \approx -360 - -390$  mV, passzív oxidréteg áttörésre és dendritképződés kezdetére jellemző potenciált (lásd 15-18. ábrák polarizációs görbén). Ez különösen fontos eredmény, hiszen a NaCl erős korrozív hatással rendelkezik. A SAC305 referencia elektród esetén a potenciál időben kis mértékben nő, a Mn-tartalmú ötvözetek esetén értéke többnyire stabilnak mondható. Nagyobb Mn-tartalom negatívabb korróziós potenciált eredményez, így a kritikus potenciáltól távolabb esik.

A polarizációs ellenállás (lásd 29. ábra) értékei (ami a korróziósebesség reciprokával arányos érték) 15 - 350  $k\Omega \cdot cm^2$  között változnak, ezek viszonylag magas értékek, ami annak következménye, hogy az ötvözetek felületét egy natív oxidréteg borítja, ami védi a fémet a korróziótól. A polarizációs ellenállás értékek időben viszonylag stabilnak mondhatóak, drasztikus korrózió megindulásra jellemző ellenállás csökkenés 24 óra alatt nem történt egyik esetben sem. A mért polarizációs ellenállás értékek alapján a következő sorrendet állíthatjuk fel: SAC305 (130 - 350  $k\Omega \cdot cm^2$ )  $\geq$  SAC0307Mn0,4Bi1 (80 - 300  $k\Omega \cdot cm^2$ )  $\geq$  SAC0307Mn0,7Bi1 (50 - 200  $k\Omega \cdot cm^2$ )  $>$  SAC0307Mn0,1Bi1 (15-80  $k\Omega \cdot cm^2$ ). Tehát a csökkentett ezüsttartalmú ötvözetek korrózió sebessége a gyakorlatban leggyakrabban használt SAC305-höz viszonyítva 3,5% NaCl oldatban kis mértékben, de nem jelentősen nő.

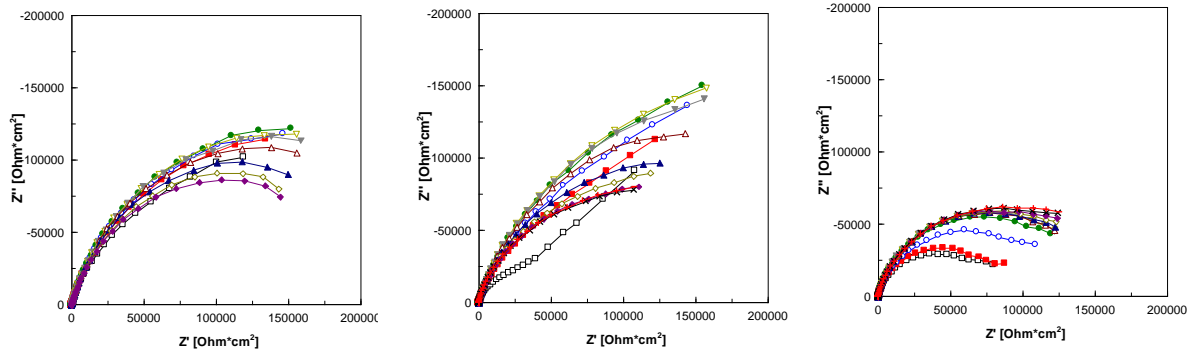
A határfelületet jellemző frekvenciafüggő kapacitás (CPE) értéke (30. ábra) időben csökken, ami arra utal, hogy a felületen kialakult oxidréteg vastagsága kis mértékben nő, majd beáll stabil értékre. Nagymértékű dendritképződéssel járó korrózió megjelenése a kapacitás változásában sem mutatkozik meg. A CPE kitevője ( $\alpha$ ), ami a korróziós rendszer heterogenitásának jellemzője, 0.92 és 0.82 közötti értéknek adódott (lásd 31. ábra), Mn-tartalmú ötvözeteknél időben folyamatosan csökkenő érték, ami azt jelzi, hogy a korrózió előrehaladtával a felület egyre inkább inhomogénné válik. Ettől a viselkedéstől egyedül a referencia tér el, kezdetben értéke nő, majd 5 óra után kezd csökkenni az értéke.



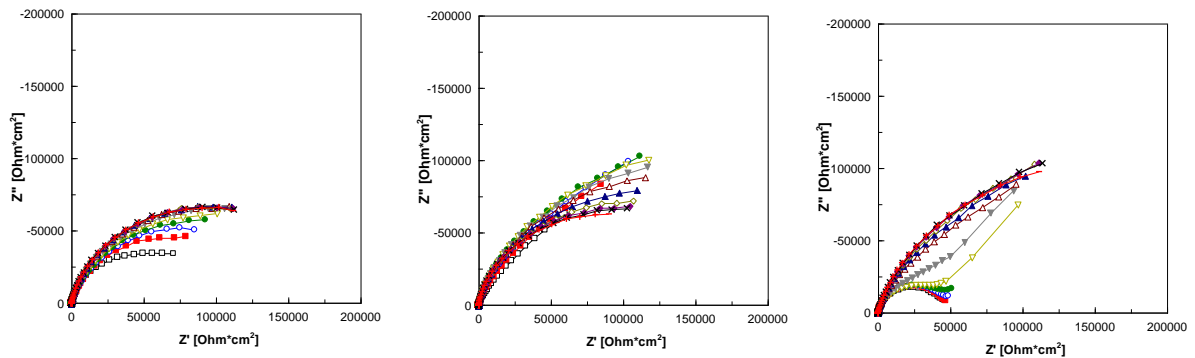
SAC305 (referencia)



SAC0307Mn0,1Bi1

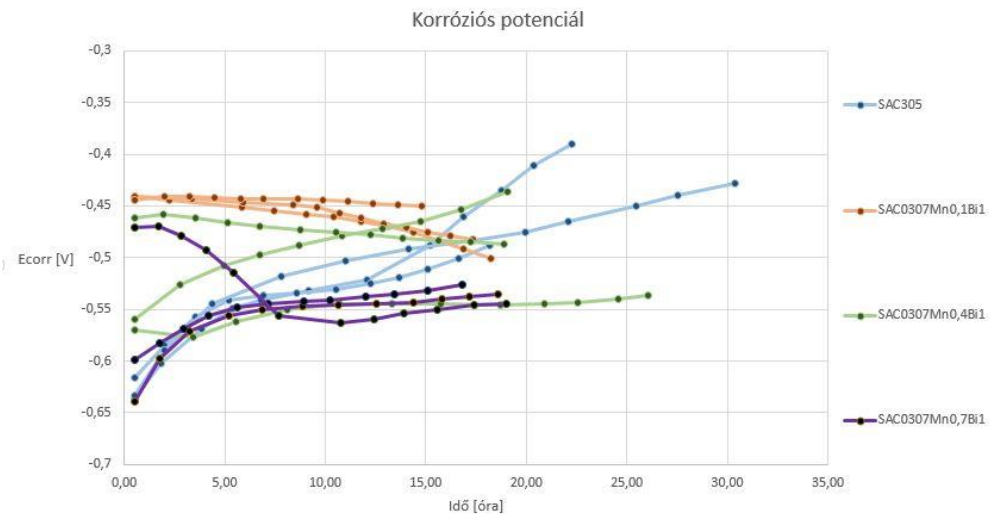


SAC0307Mn0,4Bi1

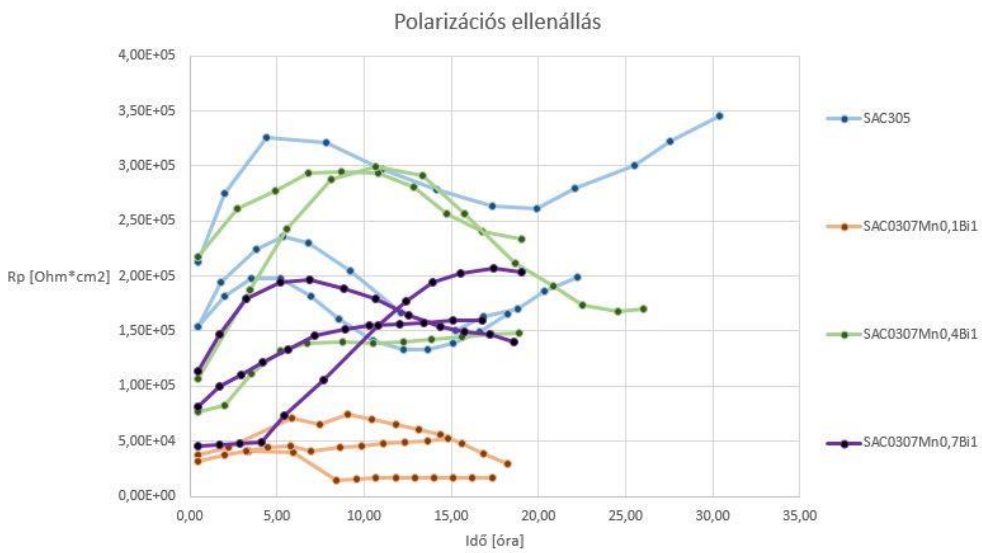


SAC0307Mn0,7Bi1

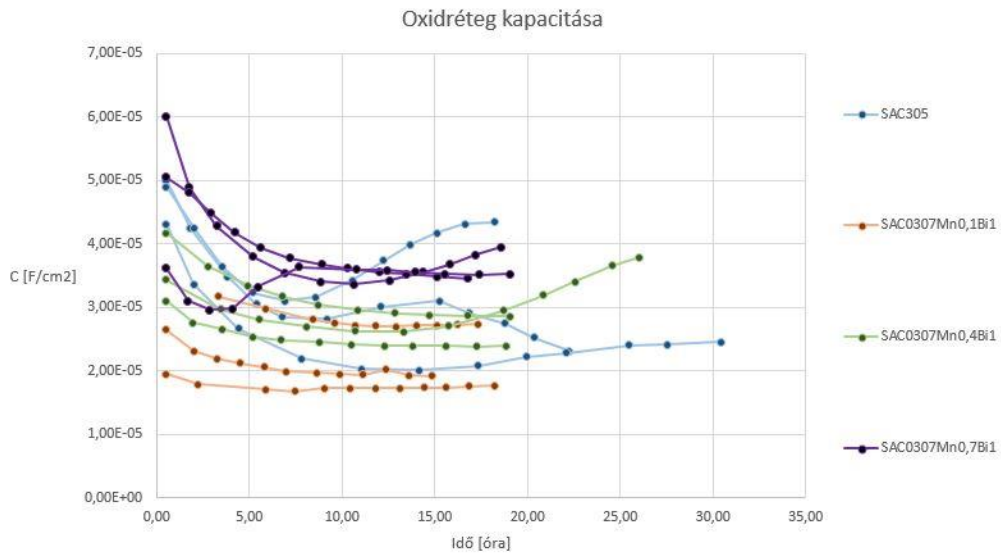
27. ábra: A különböző forraszötvözeteken 3,5% NaCl oldatban mért impedancia spektrumok Nyquist ábrázolásban, ötvözetenként 3-3 párhuzamos mérésorozat összehasonlítása



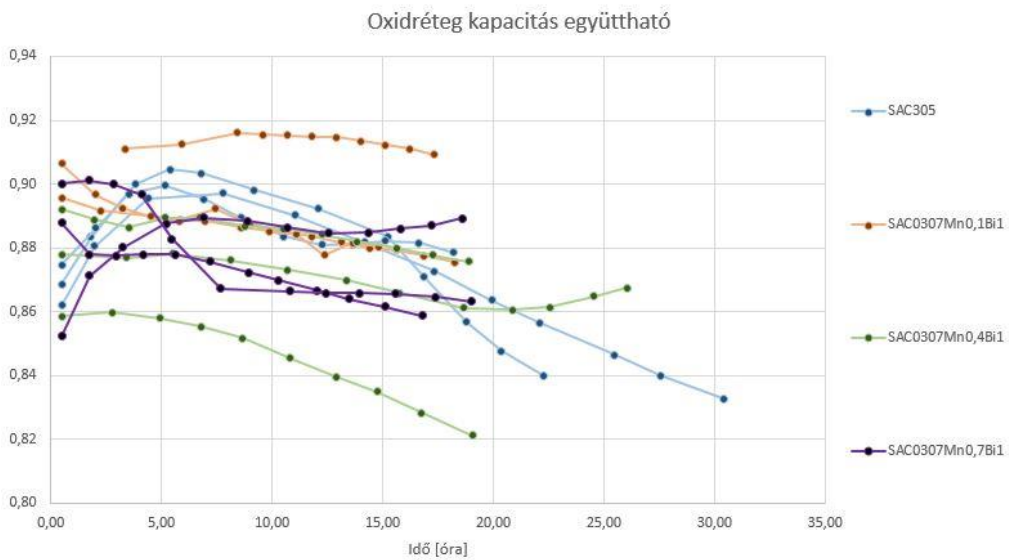
**28. ábra: A különböző forrasztótvözetek korróziós potenciálja**



**29. ábra A különböző forrasztótvözetek polarizációs ellenállása**



30. ábra: A különböző forrasztótvözetek CPE frekvenciafüggő kapacitása



31. ábra A különböző forrasztótvözetek CPE frekvenciafüggő kapacitás exponenciális kitevőjének időfüggése

## 5. Konklúzió

Új típusú, csökkentett ezüsttartalmú SAC-1Bi-xMn összetételű forrasztóötvözetek korróziós viselkedését tanulmányoztam 3,5% NaCl tartalmú oldatban potenciodynamikus polarizációs és impedancia spektroszkópiai mérésekkel. Az elvégzett kísérletek alapján az alábbi megállapításokat tehetjük:

- A csökkentett ezüsttartalmú, Mn és Bi mikroötvözött forrasztóötvözetek korróziósebessége 3,5% NaCl oldatban kis mértékben nő a gyakorlatban leggyakrabban használt SAC305 referenciához képest, a korróziósebesség növekedése nem éri el az 1 nagyságrendet.
- A mért polarizációs ellenállás értékek alapján a következő sorrendet állíthatjuk fel: SAC305 ( $130 - 350 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )  $\geq$  SAC0307Mn0,4Bi1 ( $80 - 300 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )  $\geq$  SAC0307Mn0,7Bi1 ( $50 - 200 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )  $>$  SAC0307Mn0,1Bi1 ( $15 - 80 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). A polarizációs ellenállás változása időben nem jelentős, értéke magas, így jelentős korróziós probléma a vizsgált időtartamban (20-24 óra) nem mutatkozott.
- A Mn-tartalmú ötvözetek esetén korróziós potenciál 3,5% NaCl oldatban 24 óra után sem éri el még azt a kritikus értéket ( $E_{\text{break}} \approx -360 - -390 \text{ mV}$ ), amelyik a passzív oxidréteg áttörését jellemzi, a teljes vizsgált időtartamban a korróziós potenciál a stabil tartományban marad, ami különösen fontos eredménynek számít, hiszen a NaCl erős korrozív hatással rendelkezik. A SAC305 referencia elektród esetén a korróziós potenciál időben kis mértékben az anódos irányba tolódik, közelíti, de nem éri el az  $E_{\text{break}}$  értéket.
- Összességében megállapíthatjuk, hogy a SAC0307MnxBi1 ötvözetek kedvezőbb piaci ára jelentősen csökkentheti a késztermék árát, miközben jelentősen megemelkedett korróziós veszély nem jelentkezik.

## 6. További vizsgálati lehetőségek

SAC305 forrasztótvözet korróziós potenciálja közelíti a kritikus Ebreak potenciált, az eddigi közel 24 órás méréseknél hosszabb időtartamú vizsgálatokra lehet szükség, mivel ha a korróziós potenciál eléri az passzív oxidréteg áttöréséhez szükséges potenciált, akkor indul meg egy drasztikus mértékű korrózió. A mangánt és bizmutot tartalmazó ötvözetek korróziós potenciáljai eddigi mérések alapján ezt a kritikus potenciálértéket kisebb mértékben közelíttek meg.

A bemutatott méréseim elvégzésével tömbi forrasztótvözet minták is rendelkezésemre álltak, melyet a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft munkatársainak köszönhetek. A tömbi minták nitrogén gáz jelenlétében meg olvasztották indukciós melegítővel így a minimálisra csökkentve a gátbuborékok képződését az elkészült mintákban. A kapott 2,01 cm<sup>2</sup> felületű mintákat kézi fűrésszel daraboltam, típusonként egyet kétkomponensű (Araldite Ay 103-1, REN HY 956) gyantával kiöntöttem, csiszoltam és políroztam (220, 400, 800, 1200 és 2000 Klingspor PS11 A SiC csiszolópapírokkal, Buehler Ecomet II csiszoló-polírozógéppel) a huzalmintákhoz hasonlóan.



**32. ábra: Tömbi forrasztótvözet minták előkészítve**

A tömbi forrasztótvözetek korróziója során a felület jelentősen nagyobb, mint a huzal típusúaknál, ezzel a mérések során a gyantás körbeöntés maradt hibák (levegő buborékok) kisebb mértékben rontják a mérések pontosságát, megismételhetőségét. Viszont egyéb jelenségek lépnek fel, például a nagyobb áram miatt, a referencia potenciál eltolódhat, az ebből adódó hibát ellenálláskompenzációval lehet kiküszöbölni.

A téma folytatása során érdemes lehet e tömbi forrasztótvözet minták vizsgálata is és a kapott eredmények összehasonlítása a huzal típusú minták eredményeivel.

A korrodálódott felület szerkezetét és a keletkezett korróziós termékeket röntgen-és elektronmikroszkóppal vizsgálva, pontosabb információkat kapnánk a lejátszódó elektrokémiai folyamatokra.



SAC0307MnXB1 mintákon kívül az Elektronikai Technológia Tanszéken rendelkezésre állnak SAC0307MnX (X= 0,1; 0,4; 0,7) minták is, e forrasztótvözetek vizsgálatával új alternatív ötvözeteket hasonlíthatnánk össze a referencia SAC305 forrasztótvözettel elektrokémiai korróziós viselkedés alapján és a bizmut tartalmú párjaikkal összevetve a bizmut tartalom hatását is bemutathatnánk ezen ötvözetek esetében.

Az adott forrasztótvözetek elektrokémiai korróziós viselkedését más sóoldatban és koncentrációban is érdemes lehet vizsgálni.

A forrasztott kötések kialakítása során a forrasztótvözet és a felületi fémezés között galvánkorrózió veszélye fennállhat, ezért további polarizációs görbe felvételére lehet szükség.

A korrózióvédelem egyik lehetséges módja a felület bevonása különböző vékonyrétegekkel majd ezek vizsgálata elektrokémiai módszerekkel. Korábbi tanulmány alapján [17] réz bevonása önszerveződő OBI (1-octadecyl-1H-benzimidazole) réteggel, mely nagy csökkenti a korróziós áramsűrűséget [17]. Az elkövetkezendő vizsgálatok során a felületen kialakított önszerveződő réteg hatását az eltérő összetételű forrasztótvözeteknél is lehetne vizsgálni

Az összehasonlító vizsgálatokhoz azért használtam a 3,5 tömegszázalékos NaCl oldatot, mert a tengervízben NaCl van legnagyobb arányban oldott állapotban (6. táblázat), azonban a tengervízben ettől különböző sók is jelen vannak, ami szintén képezhetik korróziós vizsgálat tárgyát.

Só	gramm/liter
nátrium-klorid	35
magnézium-klorid	3,8
magnézium-szulfát	1,6
kalcium-szulfát	1,2
kálium-szulfát	0,9
kalcium-karbonát	0,1

**6. táblázat: Tengervíz sóösszetétele**

A tengervízre létezik nemzetközi szabvány ASTM D1141-98, melyet laboratóriumi kutatásokra, például korróziós vizsgálatokhoz is használnak [18].

## 7. Irodalomjegyzék

[1] Shunfeng Cheng, Chien-Ming Huang, Michael Pecht: A review of lead-free solders for electronics applications, *Microelectronics Reliability* 75, (2017) 77–95.

[2] Jenn-Ming Song, Yao-Ren Liu, Yi-Shao Lai, Ying-Ta Chiu, Ning-Cheng Lee: Influence of trace alloying elements on the ball impact test reliability of SnAgCu solder joints, *Microelectronics Reliability* 52, (2012) 180-189.

[3] Bálint Medgyes, Árpád Lipkovics, Ilona Felhősi, Zsófia Keresztes, Béla Pécz and Gábor Harsányi: Investigations of electrochemically formed dendrites on micro-alloyed lead-free SAC alloys, Eurocorr presentation, September 9-13 2019, Event number 445

[4] Patrik Tamási, György Kósa, Bence Szabó, Richárd Berényi, Bálint Medgyes: Effect of Bismuth and Silver on the Corrosion Behavior of Lead-free Solders in 3.5 wt% NaCl Solution, *Periodica Polytechnica Electrical Engineering and Computer Science* 60(4) (2016) 232-236.

[5] Szurdán Szabolcs, Medgyes Bálint, Mende Tamás: Mangánnal es bizmutteral mikroötvözött ólommentes óforrasztás ötvözetei fejlesztése az elektronikai ipar számára, *Bányászati és Kohászati Lapok* 151, (2018) 23-26.

[6] Tersztyánszky László: Ólommentes forrasztás című előadása  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Elektronikai Technológia Tanszék.

[7] Garami Tamás: Bizmut és antimon mikroötvözőkkel adalékolt forrasztások vizsgálata című TDK dolgozata  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Elektronikai Technológia Tanszék, 2012.

[8] Bridge Corrosion Wiki: Chemical Mechanism  
[http://bridge-corrosion.wikia.com/wiki/Chemical\\_Mechanisms](http://bridge-corrosion.wikia.com/wiki/Chemical_Mechanisms)  
Hozzáférés dátuma: 2019.10.25.

[9] Dr. Bajnóczy Gábor: Műszaki Kémia, 5. Korrózió című előadása  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék.

[10] F. Rosalbino, E. Angelini, G. Zanicchi, R. Carlini, R. Marazza: Electrochemical corrosion study of Sn–3Ag–3Cu solder alloy in NaCl solution  
*Science Direct* 54. 28. 7231-7235., 2009 december

[11] Wislei R. Osório, Leonardo R. Garcia, Leandro C. Peixoto, Amauri Garcia: Electrochemical behavior of a lead-free SnAg solder alloy affected by the microstructure array  
*Science Direct* 32. 10. 4763-4772, 2011 december

- [12] I. E. Anderson, J. L. Harringa: Suppression of void coalescence in thermal aging of tin-silver-copper-X solder joints  
Journal of Electric Materials, 35. 1. 94-106, 2006 január
- [13] J.Y. Kim, J. Yu, S.H. Kim: Effects of sulfide-forming element additions on the Kirkendall void formation and drop impact reliability of Cu/Sn–3.5Ag solder joints,  
Acta Mater. 57. (17.) 5001–5012, 2009
- [14] M.L. Huang, L.Wang: Effects of Cu, Bi and In on microstructure and tensile properties of SnAg-X (Cu, Bi, In) solders,  
Metallurgical and Materials Transactions A, 36 (6) 1439–1446, 2005
- [15] Y. Liu, F. Sun, X. Liu: Improving Sn-0.3 Ag-0.7 Cu low-Ag lead-free solder performance by adding Bi element,  
Strategic Technology (IFOST), 2010 International Forum on, IEEE, 2010.
- [16] S. Ahmed, M. Basit, J.C. Suhling, P. Lall: Effects of aging on SAC-Bi solder materials,  
2016 15th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm), IEEE 2016, pp. 746–754 (Lead Free Alloys)  
<http://www.kester.com/knowledge-base/lead-free-solutions/> (accessed on Aug 31, 2016).
- [17] B V Appa Rao, M Narsihma Reddy: Self-assembled 1-octadecyl-1H-benzimidazole film on copper surface for corrosion protection  
J. Chem. Sci. 125. (6.) 1325–1338, November 2013
- [18] „Tengervíz,” Wikipédia, [Online]. Available: <https://hu.wikipedia.org/wiki/Tengerv%C3%ADz>.  
[Hozzáférés dátuma: 05 12 2018].