

BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK

Kohászat

Miskolci Egyetem FORR-ÁSZ projekt
TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019
Hírmondó

147. évfolyam
2014/2. szám



Jó szerencsét!

Az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület lapja.

Alapította Péch Antal 1868-ban.

TARTALOM

- 1 **Török T. – Batta B.:** Ólommentes forraszanyagok fejlesztése a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán
- 2 **Dezső A. – Kaptay Gy.:** Rézforrasztásra használt ón-ezüst-réz rendszer egyensúlyi vizsgálata
- 7 **Rontó V. et al.:** Ólommentes forraszanyagok vizsgálata: Sn-Bi ötvözetek
- 12 **Gyenes A. et al.:** Nikkellel mikroötvözött Sn-0,7Cu ólommentes forraszanyagok vizsgálata
- 17 **Molnár A. et al.:** Az ezüsttartalom hatása ólommentes forraszanyagok tulajdonságaira
- 21 **Baumli P. et al.:** Ólommentes forraszanyagok nedvesítésvizsgálata: Sn/Ag/Cu rendszer
- 25 **Urbán P. et al.:** Fémfelületek finomtisztítása levegő-plazmasugaras kezeléssel
- 29 **Török T. et al.:** Vékonybevonatos felület-előkezelések ólommentes ónforrasztáshoz
- 33 **Csik A. et al.:** Ipari minták felületközeli összetételének vizsgálata tömegspektrometriával
- 37 **Szirmai G. et al.:** Alumínium felületállapotának módosítása és XPS-vizsgálata hipofoszfites előkezelés és kémiai nikkel-foszfór bevonatképzés után
- 41 **Lassú G. et al.:** Az acél-tűzománc kötése erősség és az átmeneti réteg vizsgálata változó égetési idő függvényében
- 47 **Kulcsár T. – Kékesi T.:** Az elektrolitós ónraffinálás kísérleti vizsgálata és az elektród folyamatok értékelése
- 52 **Tóth G. et al.:** Az ón katódos leválását befolyásoló polarizációs jellemzők potenciodynamikus vizsgálata sósavas ón-klorid oldatokban
- 57 **Harangi Z. – Kékesi T.:** Forrasztási ónhulladék olvasztásából származó óndioxidos felzék átalakítása karbotermikus redukcióval és marónátronos ömlesztéssel
- 61 **A szerzők életrajza**
- Hírmondó**
- 63 **Interjú dr. Gácsai Zoltánnal**
- 65 **Tardy P.:** Beszámoló a Magyar Vas- és Acélpipari Egyesülés 2014. március 13-i taggyűléséről
- 66 **Egyesületi hírek**
- 68 **Múzeumi hír**
- 69 **Köszöntések**
- 72 **Nekrológok**
- 76 **A világ öntvénytermelése 2012-ben**

Öntészet rovatunkat az 1950-ben indított és 1991-ben megszűnt önálló szaklap, a BKL Öntöde utódjának tekintjük.

FROM THE CONTENT

Dezső A. – Kaptay Gy.: **On the bulk equilibrium of tin-silver-copper system used for copper soldering 2**
The possibilities of the Thermo-Calc software (working on the principle of Calphad = Calculation of phase diagrams) is presented on the example of the Sn-Ag-Cu(l)/Cu(s) system. The binary Sn-Ag, Sn-Cu and Ag-Cu phase diagrams and two isothermal sections of the ternary Sn-Ag-Cu system were constructed and interpreted. From here, the minimum Cu-content of the ternary Sn-Ag-Cu solder is found as a function of Ag-content and soldering temperature. This minimum Cu-content ensures that solid Cu does not dissolve in liquid solder alloy, i. e. soldering can be performed without any dimensional change of solid Cu.

Rontó V. – Tranta F. – Svéda M. – Baumli P. – Czágány M.: **Investigation of Pb-free solder alloys: Sn-Bi alloys7**
Sn-Bi based alloys can be one of the suitable solutions for replacing Sn-Pb solder alloy. Liquidus temperature of Sn-Bi alloys are lower than the eutectic Sn-Pb solder alloy hence strength and isotherm fatigue properties are the best up till ~100 °C. Increasing Bi content results in decreasing primary dendrites and increasing eutectic. Eutectic Sn-Bi alloy consists of two phases, Sn and Bi. Purity of Sn had effect on neither the microstructure nor wetting of the alloys. Wetting of Sn-Bi alloys are good, it varies between 20-24° and it is independent on the Bi content.

Gyenes A. – Lanszki P. – Nagy E. – Gácsai Z.: **Investigation of nickel microalloyed Sn-0.7Cu lead-free solders 12**
The electronics industry has to switch to lead-free solders from traditionally used Sn-Pb solders in the soldering technology because of the directives adopted by the European Union. It requires continuous development of lead-free solders. This paper investigates the effects of small amount of Ni addition (5, 200, 400, 800, 1800 ppm) on the microstructure and mechanical properties (UTS, YS, El., HV) of Sn-0.7Cu lead-free solder alloy, furthermore on the Cu₆Sn₅ intermetallic compound as well. Even small amount of Ni addition has significant effect on the microstructure and mechanical properties of Sn-0.7Cu solders. It changes the microstructure from hypoeutectic, through fully eutectic to hyper-

eutectic morphology. According to the present experimental results it achieves the fully eutectic composition at 800 ppm Ni, which results the maximum strength of Sn-0.7Cu solder.

Molnár A. – Kardos I. – Molnár I. – Gácsai Z.: **The effect of silver content on the properties of lead-free solders 17**
According to an EU directive (Restriction of Hazardous Substances: RoHS) on the restriction of hazardous materials for environmental reasons, the application of lead-containing solders should be avoided in electronic devices. It follows that there is an increased interest in lead-free solders in order to ensure reliable operation of electronic devices under extreme conditions (for example, high temperature, vibration) and to overstep the borders of resilience of lead-containing solders [1]. We studied the relationship between the change of silver content (1%, 2%, 3%, 4%) and the mechanical and, consequently, the structural properties in SAC alloys.

Baumli P. – Vaskó G. – Laczkó S. – Sytcheva A. – Svéda M.: **Investigation of wettability of Pb-free solder alloys: Sn-Ag/Cu system 21**
One of the most used lead-free solders is the family of Ag-Sn alloys. We examined the wettability of these alloys on copper substrate at various temperatures and compositions. At higher silver content, the value of the contact angle decreases, so the wetting improves. However, increasing the temperature SnCu₃ phase appears besides the intermetallic Sn₅Cu₆ phase, and the Ag-Sn alloy dissolves strongly the copper substrate, so it forms a crater-shaped interface.

Urbán P. – Kun É. – Ferenczi T. – Sós D. – Török T.: **Ultrafine surface cleaning of metals using air plasma treatment25**
Several sets of atmospheric pressure plasma (APP) cleaning investigations were performed in the Departmental Laboratory for Surface Techniques in order to study the capabilities of recently acquired APP equipment working with an atmospheric pressure open air plasma jet. With the close to optimal conditions determined during the experiments most of the organic contaminants could be removed by our laboratory atmospheric pressure open air plasma cleaning procedure.

- **Szerkesztőség:** 1051 Budapest, Október 6. utca 7., III. em. • **Telefon:** 06-1-201-7337 •
- **Levél cím:** 1371 Budapest, Pf. 433, e-mail: bkl.kohaszat@gmail.com •
- **Felelős szerkesztő:** Balázs Tamás •

- **A szerkesztőség tagjai:** dr. Buzáné dr. Dénes Margit, dr. Klug Ottó, dr. Kórodi István, Lengyelne Kiss Katalin, Schudich Anna, Szende György, dr. Takács István, dr. Tardy Pál, dr. Török Tamás •
- **Kiadó:** Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület • **Felelős kiadó:** dr. Nagy Lajos •
- **Nyomja:** Press+Print Kft. 2340 Kiskunlacháza, Gábor Áron u. 2/a • **HU ISSN 0005-5670** •

Belső tájékoztatásra, kereskedelmi forgalomba nem kerül. • A közölt cikkek fordítása, utánnyomása, sokszorosítása és adatrendszerekben való tárolása kizárólag a kiadó engedélyével történhet. •

Internet cím: www.ombkenet.hu/bkl/kohaszat.html

Ólommentes forraszanyagok fejlesztése a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán



Török Tamás, a projekt szakmai vezetője



Batta Beatrix projektmenedzser

A Miskolci Egyetemen 2013. január 1-jén indult a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 azonosítószámú „Környezetbiztonságos forraszanyagok anyagtudományi alapon történő fejlesztése primer- és másodnyersanyagokból a járműipar számára” című (FORR-ÁSZ) projekt. A kutatások során olyan forrasztóanyag kifejlesztése a cél, amely az eddig alkalmazott, rendkívül jó tulajdonságokkal rendelkező ólomtartalmú forrasztóanyagot helyettesíteni tudja úgy, hogy az átállás sem gazdaságossági, sem termelési, sem technológiai hátrányt nem okozhat.

Egy korábbi program (TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001) eredményeként a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán Alkalmazott Anyagtudományi és Nanotechnológiai Kiválósági Központ jött létre, melynek legfontosabb célja kapcsolódni az anyagtudományi, anyaginformatikai, nanotechnológiai és nanotoxikológiai kutatásban és fejlesztésben élenjáró nemzetközi trendekhez, és alkalmazni a legmodernebb tudományos módszereket. Fontos törekvés volt a különleges tulajdonságokkal rendelkező anyagokra vonatkozó tudás bővítése, ismeretalapú, igényre szabott és előre jelezhető jellemzőkkel rendelkező anyagok kutatása.

Mint arról a BKL Kohászat 2013/2. számában már beszámoltunk, a konzorciumi formában megvalósuló FORR-ÁSZ projekt az autóelektronikai iparral szemben élessé váló technológiai kihívásnak, az ólommentes, ón alapú forrasztóanyagok kizárólagos használatára való áttéréshez kíván tudományos alapokon nyugvó és gazdaságos megoldást nyújtani. Erre azért van szükség, mert az Európai Unióban már előírás tiltja – felhasználási területtől függő kezdeti hatállyal – az ólomtartalmú ötvözetek forrasztóanyagként való felhasználását az elektronikai iparban.

A nemzetközi közreműködéssel megvalósuló alap- és célzott alapkutatási projektek támogatása elnevezésű pályázati konstrukció, melynek keretében támogatott programunk, célul tűzte ki a felsőoktatási kutatóhelyek és a vállalkozások tudományos együttműködésének támogatását. A lágy- és keményforrasztóanyagokkal kapcsolatos alkalmazott kutatási eredményeket elsősorban partnervállalataink fogják hasznosítani, ahol a környezetbiztonságos forrasztóanyagok és technológiák alkalmazása rendkívül fontos. Tevékenységünk a járművek két alapvetően fontos működési rendszerére, az elektronikai egységekre és a motor hűtőrendszerére fókuszál. Jelenleg hét vállalkozással, piaci szereplővel sikerült szakmai együttműködés keretében releváns kutatás-fejlesztési kapcsolatot létesítenünk.

A konstrukció további célja egy-egy kutatási terület nemzetközi szinten elismert jelentős képviselőinek és a mögöttük álló intézményeknek az összekapcsolása a hazai kutatási programokkal. Ezzel megkönnyíti részvételünket különböző Európai Unió közösségi pályázatokban, így például a Horizont 2020-ban. Mindent megtecszünk annak érdekében, hogy tevékenységünket e programból finanszírozott projekt keretében folytathassuk. Folyamatosan részt veszünk információs napokon, képzéseken, szakmai találkozókra és partnerközvetítő rendezvényekre. Ennek eredményeként 10 együttműködési megállapodást és/vagy szándéknyilatkozatot írtunk alá, amelyek a későbbi közös pályázás lehetőségét vetítik előre.

A szakmai tevékenységek, elért eredmények széles körben történő elérhetővé tétele nagy jelentőséggel bír napjainkban. A projekt első évében ez ideig már nyolc rangos szakfolyóirat-cikk jelent meg és ezen lapszám hasábjain a FORR-ÁSZ vezető kutatóinak a fiatal munkatársakkal közösen elért legfrissebb eredményeit ismerhetik meg. A közölt tanulmányokból – többek között – tájékozódhatnak az ólommentes forrasztóanyagok egyensúlyi rendszereiről és kristályosodásáról, a forrasztásos kötést befolyásoló felületfizikai és kémiai hatásokról, továbbá az öntartalmú hulladékok értékes fém tartalma elektrolitikus visszanyerési technológiájának fejlesztéséről.

2014 márciusában félidejéhez érkezett a FORR-ÁSZ projekt, melynek apropóján Anyagtudományi Szakmai Napot szerveztünk. A nap első részében előadások keretében számoltak be a Tudományos Műhelyek a szakmai előrehaladásokról és az elért eredményeikről. Az előadásokon kívül kiegészítő programként szakmai beszélgetésre és laborlátogatásra invitáltuk a megye iskoláinak fizika, kémia, matematika és informatika szakos tanárait, diákjait, valamint a meglévő és potenciális ipari partnereinket. A rendezvényen fotókiállítás keretében betekintést nyerhettek az érdeklődők a laborokban folyó munkába. Az elhangzott előadások anyaga elérhető a <http://www.forr-asz.uni-miskolc.hu> honlap hírek, események menüpontjában. Itt folyamatosan frissülő információval szolgálunk az elért eredményekről, eseményeinkről, valamint elérhető Hírlevelünk is. A forr-asz@uni-miskolc.hu címre várjuk észrevételeiket, megjegyzéseiket, illetve ezen a címen iratkozhatnak fel Hírlevelünkre is.

A szakmai tevékenységek, elért eredmények széles körben történő elérhetővé tétele nagy jelentőséggel bír napjainkban. A projekt első évében ez ideig már nyolc rangos szakfolyóirat-cikk jelent meg és ezen lapszám hasábjain a FORR-ÁSZ vezető kutatóinak a fiatal munkatársakkal közösen elért legfrissebb eredményeit ismerhetik meg. A közölt tanulmányokból – többek között – tájékozódhatnak az ólommentes forrasztóanyagok egyensúlyi rendszereiről és kristályosodásáról, a forrasztásos kötést befolyásoló felületfizikai és kémiai hatásokról, továbbá az öntartalmú hulladékok értékes fém tartalma elektrolitikus visszanyerési technológiájának fejlesztéséről.

Köszönetnyilvánítás

„A bemutatott TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt az Új Széchenyi Terv keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.”

Rézforrasztásra használt ón-ezüst-réz rendszer egyensúlyi vizsgálata

A cikkben a Calphad (Calculation of Phase Diagrams = fázisdiagramok számítása) elvi alapon működő Thermo-Calc szoftver biztosította lehetőségeket mutatjuk be röviden az Sn-Ag(l)/Cu(s) rendszer példáján. A szoftverrel kiszámoltuk és értelmeztük a binér Sn-Ag, Sn-Cu és Ag-Cu fázisdiagramokat, illetve a ternér Sn-Ag-Cu fázisdiagram két izoterm metszetét. Ezen az alapon kapcsolatot teremtettünk az Sn-Ag-Cu forrasztási anyag minimálisan szükséges Cu-tartalma és e forrasztási anyag Ag-tartalma, illetve a forrasztási hőmérséklet között. Ezen minimális Cu-tartalom biztosítja, hogy a forrasztás során a forrasztandó szilárd réz ne oldódjon a forrasztási anyagban, azaz méretei a forrasztás során ne változzanak.

1. Bevezetés

Új anyagok és új technológiák tervezésekor, vagy akár ősi technológiák értelmezésekor minden kohómérnök rutinszerűen nyúl a fázisdiagramokat tartalmazó kézikönyvek után (az elvi alapokat lásd [1–2]). A fémek rendszereinek kétalkotós (binér) fázisdiagramjai jól ismertek, legalábbis ezek izobár, 1 bar standard nyomáson érvényes metszetei [3]. Ezek egy A-B rendszer egyensúlyi viszonyait a T_{x_B} (hőmérséklet – a B komponens móltörtje) két-paraméteres, síkban egyszerűen ábrázolható diagramon mutatják be. Amennyiben ezeken az izobár metszeteken nem ábrázoljuk a gőz/gáz fázisokat, a kondenzált fázisok egyensúlyi viszonyai azonosan érvényesek lesznek 100 bar alatti tetszőleges nyomáson, ami az 1 bar standard nyomáson ábrázolt izobár metszetek gyakorlati alkalmazhatóságát nagy mértékben kibővíti. Tehát a binér rendszerek kondenzált fázis egyensúlyait egy sík diagramon maximális részletességgel be tudjuk mutatni és ezen diagramokról minden T_{x_B} paraméter-párhoz tartozó pontot jellemző egyensúlyi paraméter értéket könnyen leolvashatunk, illetve kiszámíthatunk. Ezek a paraméter értékek a következők [2]: az egymással egyensúlyt tartó fázisok száma, azok minősége (folyadék, gyémántrácsú szilárd stb.), azok fázisarányai (= mol fázis per mol rendszer)

és összetételei (= mol komponens per mol fázis).

Bonyolultabb a helyzet a háromalkotós (ternér) rendszerekkel. Ugyanezekről is ismert nagyszámú kísérleti adat, a ternér fázisdiagramok kézikönyvekben való bemutatási lehetősége erősen korlátozott még akkor is, ha a nyomást 1 bar értéken tartjuk és csak a kondenzált fázisokkal foglalkozunk. Ekkor ugyanis egy A-B-C rendszer minden részletének bemutatásához háromdimenziós, $T_{x_B-x_C}$ típusú diagramot kellene alkalmazni, aminek síkban való ábrázolása elvileg ugyan lehetséges, de az eredmény áttekinthetetlen lesz. Emiatt a könnyebben áttekinthető, következő ábrázolási módokat alkalmazzák:

- a likvidusz felületet ábrázolják felületből,
- különböző izoterm metszeteket ábrázolnak valamilyen konstans hőmérsékleten,
- különböző izoplett (= izo-koncentrációs) metszeteket ábrázolnak, melyek két, kiválasztott összetételhez tartozó pontot kötnek össze egymással az x tengely mentén, az y tengelyen a hőmérséklettel (ez hasonlít leginkább a binér fázisdiagramokra).

Ugyan a likvidusz felület ábrázolható egyetlen háromszög diagramon, az izoterm és izoplett metszetek lehetséges száma elvileg végtelen. Emiatt nem létezhet és ezért nem is létezik olyan fázisdiagram kézikönyv, ami a ternér rendszerek fázis egyensúlyi viszonyaira teljes képet adna. Ezt

még tovább bonyolítja az a körülmény, hogy az irodalomban publikált ternér metszetek többségéről a teljes egyensúlyi állapot leolvasása nemcsak nehézkes, hanem gyakran lehetetlen is, mivel azok jellemzően nem tartalmazzák a konódákat (= két egyensúlyban lévő fázist összekötő vonalakat).

Fentiek miatt van az, hogy a fázisdiagramok számításra szolgáló Calphad-módszer a binér rendszerek esetére még szinte feleslegesnek tűnik, de a ternér rendszerek szempontjából már szinte megkerülhetetlen, és ez fokozottan igaz a komponensek számának további növelésével. Ez még akkor is így van, ha a Calphad-ot nem tekintjük másnak, mint a mérési adatok intelligens interpolációjának. Egy Calphad-szoftverből és a hozzá tartozó adatbankból ugyanis tetszőleges izoterm és izoplett metszetek hívhatóak elő, szemben a sok kötetes fázisdiagram kézikönyvekkel, melyek óhatatlanul csak néhány izoterm és izoplett metszetet tartalmaznak, melyeket a kézikönyv szerkesztője valamilyen fontosnak vélt, minket azonban szinte mindig valamilyen másik részlet érdekelne. A Calphad-módszer ismertetésére itt nincs mód, de ez elérhető mind magyar [2], mind angol [4–5] nyelveken.

Fenti gondolatok vezettek oda, hogy a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. vásárolt egy Thermo-Calc nevű, Calphad-alapú szoftvercsomagot több adatbankkal [6], amit a Miskolci Egyetemmel közösen használunk akadémiai célokra. A szoftver maga tetszőleges anyagi rendszer egyensúlyi viszonyainak kiszámítására alkalmas, de gyakorlatilag csak azokra a rendszerekre használható, melyekre külön adatbankot vettünk, vagy esetleg a jövőben külön adatbankot fejlesztünk. Ebben a cikkben a ternér Sn-Ag-Cu rendszer példáján mutatjuk be röviden a szoftver működését, konkrétan a Thermo-Calc 3.1-es verzióját és az

A szerzők szakmai életrajza a 61-62. oldalon található.

azzal kompatibilis TCSLD1 nevű adatbázist felhasználva, ahol az „SLD” rövidítés felbontása „soldering”, magyarul lágyforrasztás. A keményforrasztásra az angolban külön kifejezés van: „brazing”, míg mindezek együtt plusz a hegesztés (= „welding”) összefoglaló angol neve „joining”, magyarul kötéstechológia. Ez utóbbi frissen megjelent történelmi áttekintését lásd [7]-ben.

Az Sn-Ag-Cu rendszer kiválasztása nem volt véletlenszerű. Az ólommentes forrasztanyagok közül az egyik legígéretesebb (és már ma is széles körben használt) az ón-ezüst forrasztanyag, amit főként az elektronikai termékekben szükséges réz/réz (Cu/Cu) forrasztásokhoz használnak. Ennek környezetvédelmi és jogi hátteréről itt többet nem szólnunk, de akit a téma részletesen érdekel, az a BKL Kohászaton ezen célszámában több cikkben is talál erről értékes gondolatokat és konkrét hivatkozásokat.

Érdeemes megemlíteni, hogy az ólommentes forrasztanyagok témájában 2002 és 2007 között folyt a COST Action 531 nevű európai kutatási projekt, aminek egyik végterméke 53 teljes binér fázisdiagramot, és 20 ternér diagram egyes metszeteit tartalmazza, köztük az Sn-Ag-Cu diagram egyes metszeteit is hét oldalon [8]. Mint fent részletesen elmagyaráztuk, ez óhatatlanul csak egy csepp a Thermo-Calc-ból kibányászható információk tengerében, hasonlóan persze az ebben a cikkben közölt ternér diagram-metszetekhez. Lévéen azonban, hogy a [8] számításai más szoftverrel, és (ami lényegesebb) más adatbank felhasználásával történtek, a két számítási eredmény összehasonlítása tanulságos lehet.

2. A binér rendszerek egyensúlyi fázisdiagramjai

Az 1–3. ábrákon bemutatjuk a három számolt binér egyensúlyi fázisdiagramot.

A Cu-Ag fázisdiagramon (1. ábra) két egyensúlyi fázist látunk (lásd [9] is): a fémolvadékot („L” = liquid = folyadék) és az „fcc” (= face centered cubic = felületen középpontos kocka) fázist. Az alkotók atomsugár különbsége és az innen eredő pozitív előjelű oldáshő miatt azonban a Cu és Ag komponensek szilárd állapotban csak

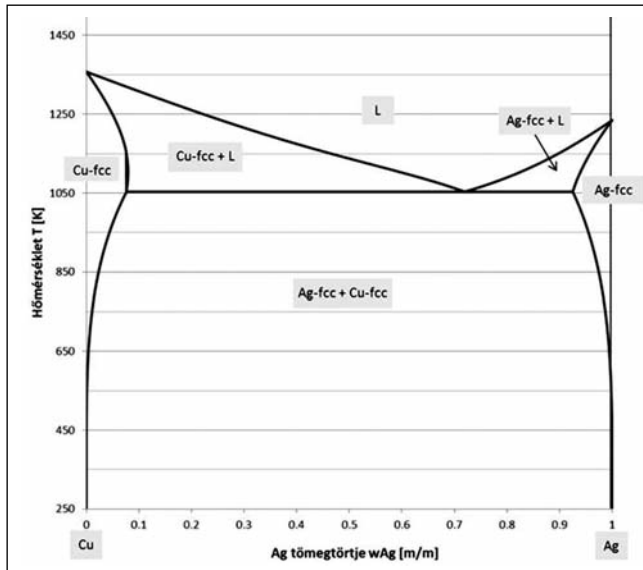
korlátozottan oldják egymást, dacára annak, hogy tiszta állapotban mindkét komponens azonos kristályrácsban (fcc) kristályosodik. Emiatt alakul ki az 1. ábrán látható eutektikus fázisdiagram, ami két, egymásban nem oldódó fcc-fázist tartalmaz, egy rézben gazdag („Cu-fcc”) és egy ezüstben gazdag („Ag-fcc”) fázist.

Az Sn-Ag fázisdiagramon (2.

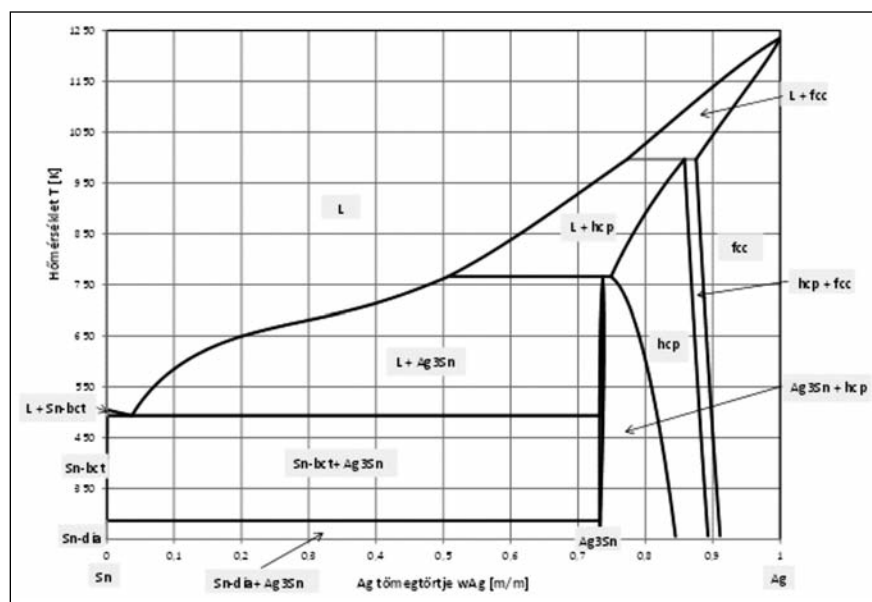
ábra) hat egyensúlyi fázist látunk (lásd [10] is): a már az 1. ábrán megismert fémolvadék és ezüstben gazdag fcc fázisok mellett a tiszta ónnak van egy 285 K alatt stabil gyémántrács fázisa („Sn-dia” a „diamond” = gyémánt szóból) és egy 285 K felett stabil bct (= body centered tetragonal = térben középpontos tetragonális) fázisa („Sn-bct”). Ezen túl, az Ag-tartalom növelésével megjelenik egy közel Ag_3Sn sztöchiometriájú intermetallikus vegyület és egy „hcp” (= hexagonal closely packed = szorosan pakolt hexagonális) vegyületfázis. A két ón alapú fázisban (Sn-dia és Sn-bct) az

ezüst oldhatósága közel zérus. A rendezett, ortorombikus Ag_3Sn fázis homogén tartománya nagyon szűk; ez a fázis peritektikusan bomlik szét olvadéokra és hcp-re. A hcp fázis egy rendezetlen vegyületfázis, ami szintén peritektikusan bomlik olvadéokra és fcc-re.

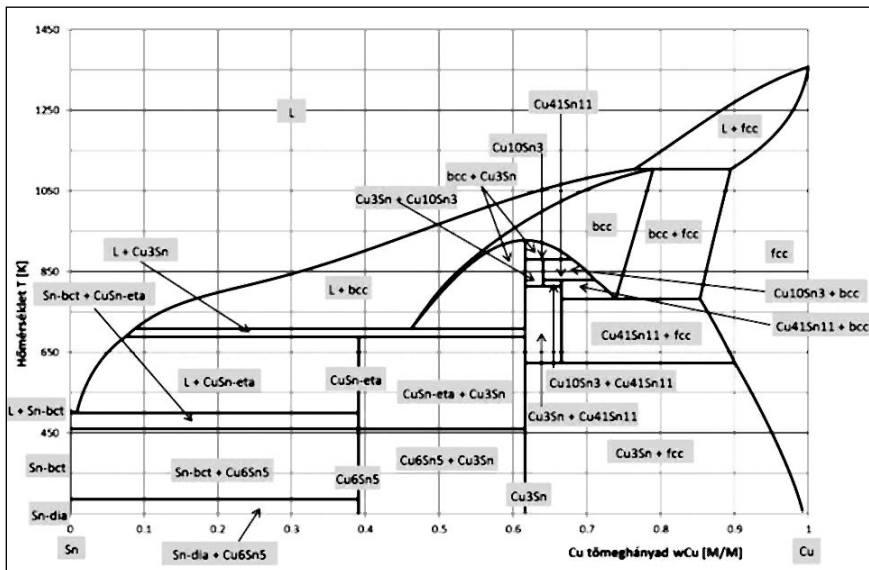
Az Sn-Cu fázisdiagramon (3. ábra) a fent már bemutatott fázisokon kívül (lásd [11] is) láthatunk egy nagyhőmérsékletű rendezetlen bcc (= body centered cubic = térben középpontos kocka) fázist és négy rendezett rácsú intermetallikus fázist. Növekvő Cu-értékek mellett az első intermetallikus



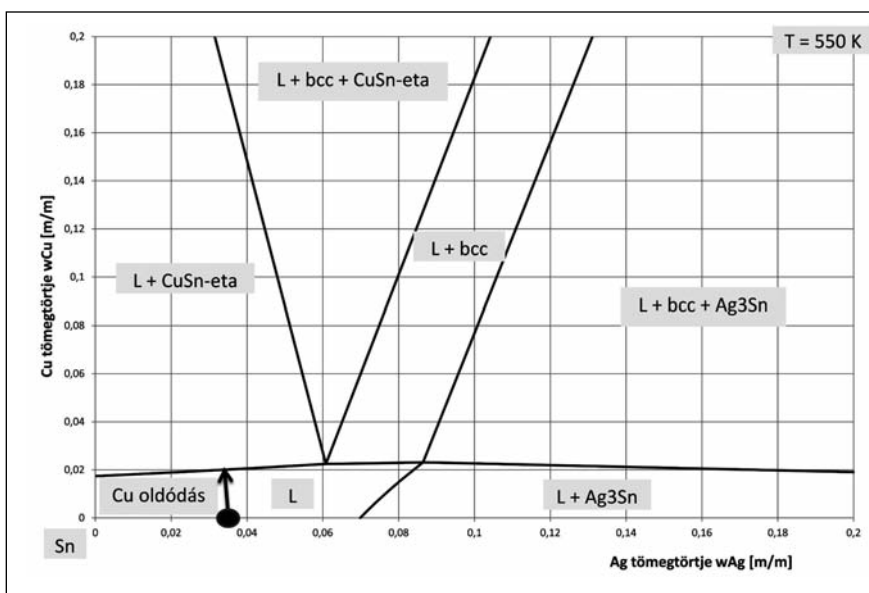
1. ábra. A Thermo-Calc szoftver TCSLD1 adatbankjával számolt binér Cu-Ag fázisdiagram 1 bar nyomáson érvényes izobár metszete



2. ábra. A Thermo-Calc szoftver TCSLD1 adatbankjával számolt binér Sn-Ag fázisdiagram 1 bar nyomáson érvényes izobár metszete



■ 3. ábra. A Thermo-Calc szoftver TCSD1 adatbankjával számolt binár Sn-Cu fázisdiagram 1 bar nyomáson érvényes izobar metszete



■ 4. ábra. A Thermo-Calc szoftver TCSD1 adatbankjával számolt ternér Sn-Ag-Cu rendszer egyensúlyi fázisdiagramja Sn-sarkának egy izobar-izoterm metszete 1 bar nyomáson és 550 K hőmérsékleten. A pont a 3,5 tömeg% Ag-tartalmú Sn-Ag kommersz forrasztás kiindulási összetételét jelzi, míg a nyíl az összetétel fokozatos változását mutatja a Cu-alkatrész oldódás hatására annak forrasztása során

fázis a Cu_6Sn_5 fázis, ami nagyobb hőmérsékleten allotróp (rendezett – rendezetlen típusú) fázisátalakuláson esik át (ettől kezdve „CuSn-éta” fázisnak nevezzük), majd peritektikusan bomlik olvadékra és Cu_3Sn fázisra. A rendezett, hcp típusú Cu_3Sn fázis inkongruensen oldódik fel a rendezetlen bcc fázisban. Nagyobb Cu-tartalom mellett alakulnak ki a csak szűk hőmérséklet-tartományban stabil $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ és a $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ fázisok.

Az 1–3. ábrán bemutatott binár fázisdiagramok fő vonásaikban meg-

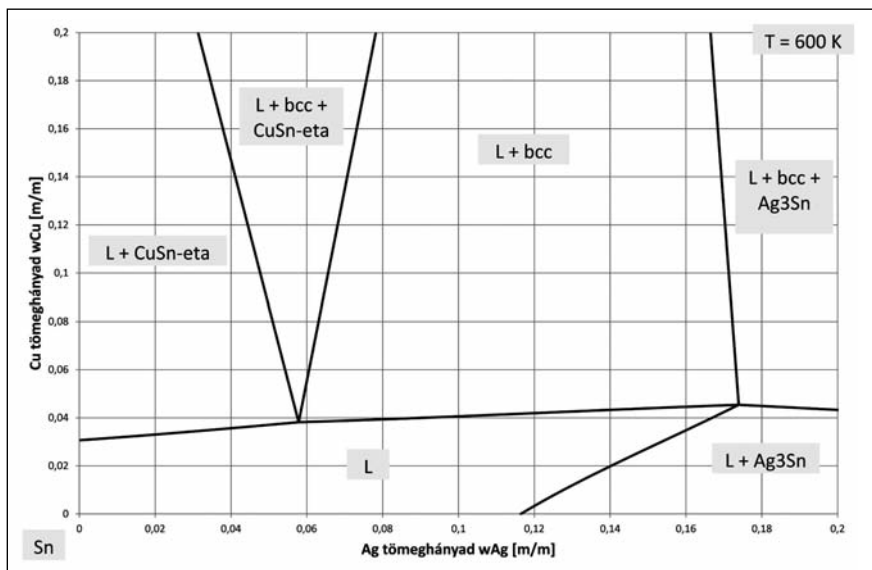
egyeznek a [3, 8] összefoglalókban publikáltakal, bár különbség több apró részletben van. Talán a legszembetűnőbb minőségi különbség az Sn-Cu diagramon látható bcc fázissal kapcsolatos. A 3. ábrán, összhangban a [8] gyűjteménnyel egy rendezetlen bcc fázis van, míg [3] szerint a fázisdiagram e területén meg kell különböztetni egy rendezett és egy rendezetlen bcc fázist. Ez a részlet azonban a diagramok forrasztásban betöltött szerepét nem befolyásolja.

3. A ternér Sn-Ag-Cu rendszer izoterm metszetei

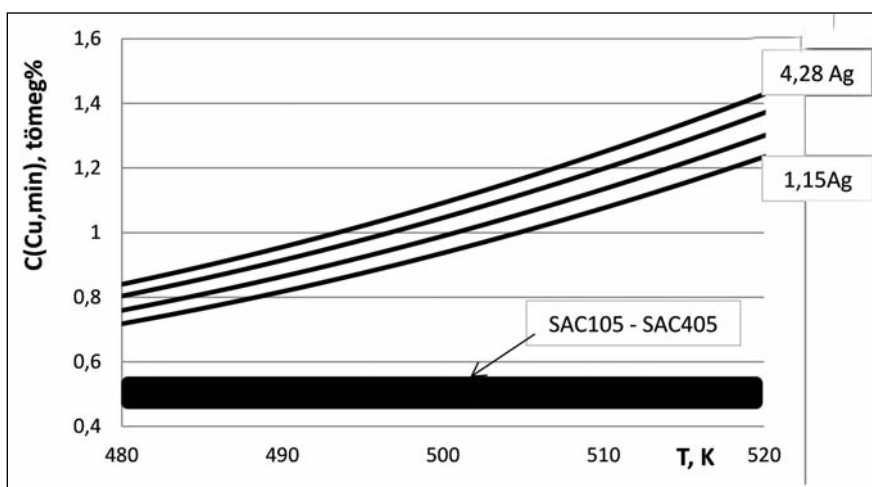
A 4. ábrán a ternér Sn-Ag-Cu rendszer egyensúlyi fázisdiagramja Sn-sarkának egy izobar-izoterm metszetét mutatjuk be 1 bar nyomáson és 550 K hőmérsékleten. Mivel az ón olvadáspontja 505 K, ezért 550 K-en az Sn-sarok egyfázisú olvadékokat tartalmaz. Az olvadéktartomány lényegesen nagyobb koncentrációig terjeszkedik az Ag-oldalon (kb. 8 tömeg%), mint a Cu-oldalon (kb. 2 tömeg%). Az Ag-tartalom növelésével kis Cu-tartalom mellett az egyfázisú olvadék kétfázisúvá válik, a 2. fázis az Ag_3Sn , ami összhangban van a 2. ábrával. A Cu-tartalom növelésével kis Ag-tartalom mellett az egyfázisú olvadék kétfázisúvá válik, a 2. fázis a CuSn-eta, ami összhangban van a 3. ábrával. A ternér Sn-Cu-Ag fázisdiagramon a kétkomponensű diagramokról már megismert fázisokon túl megjelenik egy ternér, rendezetlen bcc szerkezetű vegyületfázis is, ami a 4. ábrán ugyan nem látszik, de a kétfázisú (olvadék + bcc) terület mentén növekvő Cu és Ag koncentráció mellett eljuthatunk az egyfázisú bcc tartományba, ami 550 K-en 12–15 tömeg% Ag és 26–34 tömeg% Cu-tartalom mellett létezik. Itt megjegyezzük, hogy a forrasztanyagok fázisdiagramjainak irodalmi gyűjteményében [8] ilyen fázis nem létezik.

Az 5. ábra nagyon hasonló a 4. ábrához, az egyetlen különbség az, hogy az 5. ábra a 600 K-es izoterm metszetet mutatja be. A 4. és 5. ábrák összehasonlításából láthatjuk, hogy az egyfázisú olvadéktartomány határoló egyensúlyi vonalak a hőmérséklet növelésével a nagyobb Ag- és Cu-koncentrációk felé tolódnak el.

A 4. ábrán nagy fekete ponttal jelöltük az egyik iparilag is használt összetételű, 3,5 tömeg% ezüstöt tartalmazó Sn-Ag forrasztás kiindulási összetételét. Amikor ez a forrasztanyag megolvad és kontaktusba kerül a szilárd rézzel, réz kezd oldódni benne, a 4. ábrán bemutatott nyíl mentén fokozatosan változtatva a forrasztanyag összetételét. Amikor az olvadékban feloldódott Cu-tartalom eléri (sőt, a csiraképződés energiaigénye miatt kis mértékben túl is haladja) az egyfázisú „L” és a kétfázisú „L + CuSn-eta”



■ 5. ábra. A Thermo-Calc szoftver TCSD1 adatbankjával számolt ternér Sn-Ag-Cu rendszer egyensúlyi fázisdiagramja Sn-sarkának egy izobar-izoterm metszete 1 bar nyomáson és 600 K hőmérsékleten



■ 6. ábra. A Cu-alkatrész méretváltozásának elkerüléséhez minimálisan szükséges Cu-tartalom az Sn-Ag-Cu forrasztóanyagban a maximális forrasztási hőmérséklet és az Ag-tartalom függvényében (görbék alulról felfelé: 1,15; 2,21; 3,35 és 4,28 tömeg % Ag-tartalom mellett). Alsó sáv: a SAC105 – SAC405 kommersz ötvözetek összetételei (lásd 1. táblázat)

tartományok határát jelző vonalat, a Cu(s)/Sn-Ag-Cu(L) határfelületen az olvadékból CuSn-eta fázis fog kiválni, ami leállítja a szilárd Cu további oldódását. A hűtés hatására azonban csökken az olvadék Cu-oldóképessége (vö. a 4–5. ábrákat), és emiatt ala-

acsony hőmérsékleten a Cu/forrasztó határfelületen az eredetinel vastagabb CuSn-eta fázist találunk, ami ráadásul a további hűtés hatására átalakul Cu_6Sn_5 fázissá (3. ábra). Ezen fázis annál vastagabb lesz, minél nagyobb volt a forrasztási

1. táblázat. Néhány Sn-Ag-Cu kommersz forrasztóanyag összetétele tömeg%-ban [15]

Sn-Ag-Cu forrasztóanyag jele	Elemi összetétel		
	Sn	Ag	Cu
SAC105	98,1	1,15	0,514
SAC205	96,4	2,21	0,511
SAC305	95,4	3,35	0,485
SAC405	94,9	4,28	0,536

keletkező intermetallid a forrasztott szerkezet összes tulajdonságára hatással lesz. Azonban még mielőtt forrasztott szerkezetről beszélhetnénk, fontos leszögezni, hogy ez a fokozatosan kialakuló intermetallid hatással lesz a forrasztóanyag és a forrasztandó réz nedvesítési viszonyaira is [13–14].

4. A ternér Sn-Ag-Cu forrasztóanyag tervezésének termodinamikai alapjai

A 4–5. ábrákon látható, relatíve nagy Cu-koncentrációhoz tartozó folyékony tartomány léte az oka annak, hogy binér Sn-Ag forrasztóanyagot ritkán használnak, hiszen az a forrasztandó rézalkatrész részleges beoldódásához, azaz méretváltozásához vezet, ami nem előnyös. Ezt a káros jelenséget úgy lehet a legegyszerűbben visszaszorítani, ha az Sn-Ag forrasztóanyaghoz rézet is adagolunk. Az ilyen Sn-Ag-Cu ternér forrasztóanyagok összetétele a forrasztási hőmérséklet ismeretében beállítható úgy, hogy a forrasztás közben a forrasztandó szilárd Cu ne oldódjon az olvadékban, azaz megőrizze eredeti méreteit.

A ternér Sn-Ag-Cu fázisdiagram izoterm metszeteinek ismerete tehát elvezetett bennünket a Sn-Ag-Cu forrasztóanyag-család „felfedezéséhez”. Ezt a felfedezést azonban előttünk már mások megtették, sőt, el is nevezték a forrasztóanyagok e családját SAC (Sn-Ag-Cu) forrasztóanyagoknak. Magától értetődik, hogy e forrasztóanyagok összes tulajdonsága függvénye az egymástól függetlenül változtatható Ag- és Cu-koncentrációnak [15]. Ezeket az értékeket azonban nem érdemes egymástól függetlenül változtatni, hiszen adott forrasztási hőmérséklet mellett a 4–5. ábrákkal analóg izoterm metszet kapcsolatot teremt e két ötvöző optimális koncentrációja között, ami biztosítja, hogy a forrasztani kívánt szilárd réz ne szenvedjen a forrasztás során méretváltozást. A ternér fázisdiagram-metszet tehát termodinamikai módszert biztosít ahhoz, hogy meghatározzuk a SAC forrasztóanyagok minimálisan szükséges Cu-tartalmát az Ag-tartalom és a forrasztási hőmérséklet függvényében, amivel elkerülhető a szilárd Cu-alkatrészek méretváltozása a forrasztás során. A SAC termodinamikai

szempontból minimális Cu-tartalmát a következő közelítő képlettel számíthatjuk, ami a 4–5. ábrákon az „L” és „L + CuSn-eta” tartományokat határoló egyensúlyi vonal egyenlete:

$$C_{Cu,min} = (23,17 - 0,1000 \cdot T + 1,113 \cdot 10^{-4} \cdot T^2) + (-0,8661 + 0,002675 \cdot T - 1,772 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot C_{Ag} \quad (1)$$

ahol $C_{Cu,min}$ (tömeg%) a szilárd Cu oldódásmentes forrasztásához szükséges minimális Cu-tartalom a SAC-ban, C_{Ag} (tömeg%) a SAC Ag-tartalma, T (K) a forrasztási hőmérséklet. A fenti képlet maximum 6 tömeg% Ag-tartalomig és 480 K (207 °C) hőmérséklet felett használható, és a 4–5. ábrákon, illetve itt be nem mutatott, további izoterm metszetek analízisén alapul.

Hasonlítsuk össze az (1) képlettel számolt értékeket a kereskedelemben is kapható néhány SAC ötvözet összetételével (1. táblázat). Az (1) egyenlettel számolt értékeket a 6. ábrán látható négy vonallal adjuk meg, az 1. táblázatban közölt négy kommersz ötvözet Ag-tartalmára számolva. Összehasonlításképpen a 6. ábrán bemutatjuk a négy ötvözetben használt Cu-koncentrációk értéksávját is (1. táblázat). A 6. ábra értelmezéséhez tudnunk kell, hogy a négy kommersz ötvözet olvadáspontja 480 K közelében van, ezért a forrasztás csak 480 K felett lehetséges. Mint látjuk, az (1) egyenlettel kifejezett, minimálisan szükséges Cu-mennyiségnél mind a négy ötvözet kevesebb rezet tartalmaz. Következésképpen ezen forrasztóanyagok alkalmazása során a Cu-alkatrészek várhatóan oldódni fognak a forrasztóanyagban és ezért várhatólag méretváltozást fognak szenvedni; ennek mértéke növekszik a forrasztási idővel és a forrasztási hőmérséklettel. Ha a méretváltozás nem jelentős, az a rövid idejű forrasztásnak köszönhető. A méretváltozást elkerülendő javasoljuk az (1) egyenlet használatát és az 1. táblázatban közölt SAC összetételek korrekcióját.

5. Következtetések

A Calphad elvet használó ThermoCalc szoftver segítségével kiszámoltuk az Sn-Ag-Cu rendszerben megjelenő három binér fázisdiagramot és a

ternér diagram két izoterm metszetét. Ezen izoterm metszetekből következik, hogy ha szilárd Cu-t binér Sn-Ag forrasztóanyaggal forrasztunk, akkor a szilárd Cu részlegesen oldódni fog a forrasztóanyagban, ami a forrasztandó szilárd réz-

alkatrész nemkívánatos méretváltozásához fog vezetni. Ezt elkerülendő, az általunk kiszámolt izoterm metszetek segítségével levezettük az (1) egyenletet, ami azon minimális Cu-koncentráció kiszámítására alkalmas az Ag-koncentráció és a maximális forrasztási hőmérséklet ismeretében, ami biztosítja, hogy a szilárd Cu-alkatrészt oldódás, azaz méretváltozás nélkül lehessen forrasztani az adott Sn-Ag-Cu forrasztóanyaggal. Összevetve az (1) egyenletet néhány kommersz forrasztóanyag összetételével, úgy találtuk, hogy a SAC105 – SAC405 forrasztóanyagok a szükségesnél kevesebb rezet tartalmaznak. Ezért javasoljuk a SAC110 – SAC411 ötvözetcsalád bevezetését és használatát, melyek 1,0–4,0 tömeg% Ag- és kb. 1,0–1,2 tömeg% Cu-tartalmúak, és kb. 500 K-en alkalmasak forrasztásra anélkül, hogy a szilárd Cu-alkatrész oldódásától tartanunk kellene. Természetesen a forrasztóötvözetek összetételének optimalizálását nemcsak ezen térfogati termodinamikai, hanem egyéb szempontok együttes figyelembevételével kell elvégezni [12, 15].

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

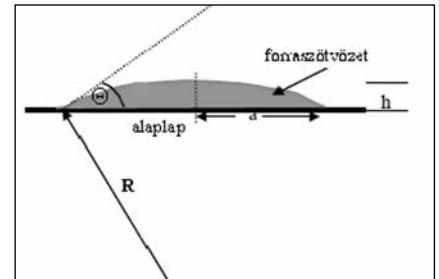
Irodalom

[1] Roosz A.: Fémtan I. (ideális és reális kristályszerkezetek, fázisok, diffúzió, kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramok). Raszter Nyomda, Miskolci Egyetem, 2011, 297 oldal, 500 ingyenes példány.

- [2] Kaptay Gy.: Anyagegyensúlyok (makro-, mikro- és nanoméretű rendszerekben). Raszter Nyomda, Miskolci Egyetem, 2011, 359 oldal, 500 ingyenes példány.
- [3] T. B. Massalski (ed): Binary Alloy Phase Diagrams, second ed., 3 volumes, ASM International, 1990.
- [4] N. Saunders, AP Miodownik: CALPHAD, a Comprehensive Guide, Pergamon, 1998, 479 pp.
- [5] Lukas HL, Fries SG, Sundman B.: Computational Thermodynamics. The Calphad method. Cambridge University Press, 2007, Cambridge, UK, 313 pp.
- [6] www.thermocalc.se
- [7] J. Janczak-Rusch, G. Kaptay, L. P. H. Jeurgens: Interfacial design for joining technologies: an historical perspective. J. Mater Eng. Perform, 2014, vol. 23, pp.1608–1613.
- [8] A. T. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, J. Vrestal, A. Zemanova, J. Vizdal: Atlas of phase diagrams for lead-free soldering. COST 531, vol.1, COST office Brussels and K-economy s.r.o. Brno, 2008, 289 pp.754.
- [9] F. H. Hayes, H. L. Lukas, G. Effenberg, G. Petzow: A Thermodynamic Optimisation of the Cu-Ag-Pb System. Z. Metallkunde, 1986, vol.77, pp. 749–754.
- [10] C. S. Oh, J. H. Shim, B. J. Lee, D. N. Lee: A thermodynamic study of the Ag-Sb-Sn system. J. Alloys Compounds, 1996, vol.238, pp.155–166.
- [11] X. J. Liu, H. S. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, S. Itabashi, K. Kamada, K. Yamaguchi: Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-In-Sn system. J. Electron. Matter, 2001, vol.30, pp.1093–1103.
- [12] Baumli P., Vaskó G., Laczkó S., Sytcheva A., Svéda M.: Ólommentes forrasztóanyagok nedvesítésvizsgálata: Sn-Ag/Cu rendszer. BKL Kohászat, 2014/2, 21–25. old.
- [13] Z. Weltsch, A. Lovas, J. Takács, Á. Cziráki, A. Tóth, G. Kaptay: Measurement and Modelling of the Wettability of Graphite by a Silver-Tin (Ag-Sn) Liquid Alloy. Appl. Surf. Sci., 2013, vol.268, pp. 52–60.
- [14] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, B. Drevet: Wettability at High Temperatures, Pergamon, 1999, 420 pp.
- [15] Molnár A., Kardos I., Molnár I., Gácsai Z.: Ezüsttartalom hatásának vizsgálata ólommentes forrasztóanyagok tulajdonságaira. BKL Kohászat, 2014/2, 17–20. old.

Ólommentes forraszanyagok vizsgálata: Sn-Bi ötvözetek

Az Sn-Pb alapú forraszanyagok egyik lehetséges kiváltói az Sn-Bi alapú ötvözetek. Ezeknek az ötvözeteknek az olvadáspontja kisebb, mint az Sn-Pb ötvözeté, ennek megfelelően a forraszanyagok szilárdsági és hőfáradási tulajdonságai kisebb hőmérséklet-tartományig (~ 100 °C-ig) hozzák a megfelelő értékeket. A Bi-tartalom növelésével egyre kevesebb a primer fázis mennyisége a növekvő eutektikum mennyisége mellett. Az eutektikus Sn-Bi ötvözet két fázisból áll, Sn és Bi fémekből. Az Sn tisztasága nem befolyásolta sem a szövetszerkezetet, sem a nedvesítést. Az Sn-Bi ötvözetek nedvesítése jó, a vizsgált összetételeknél a peremszög 20–24° tartományba esik, és független az összetételtől.



■ 2. ábra. A nedvesítés sematikus ábrája. A nedvesítés elfogadható, ha a nedvesítés szöge $\Theta < 45^\circ$ [2]

1. Bevezetés

Az Európai Unió által megfogalmazott irányelvek alapján 2006. július 1-jétől tilos ólomtartalmú forraszanyagokat használni elektronikai termékek gyártásában az ólom mérgező hatása miatt. Ez a szigorítás idővel kiterjed a gépjárművek elektronikai alkatrészeinek gyártására is. Szükséges tehát a jól bevált eutektikus Sn-Pb forraszanyagot felváltani más, az egészséget károsan nem befolyásoló ötvözzel. Ugyanakkor olyan ötvözet/ke/t kell keresni, amely/ek/nek tulajdonságai hasonlóak. Milyen szempontokat kell tehát figyelembe venni az új ötvözet keresésekor? Ahhoz, hogy a gyártástechnológia gyökeres átalakítása nélkül történjen a váltás, – az ötvözet olvadáspontja közel

legyen az Sn-Pb ötvözetéhez,
– jó nedvesítő legyen az elektronikában használt bevonatokon,
– forraszthatósági tulajdonságai jók legyenek,
– szilárdsági tulajdonságai megfeleljenek az elvárásoknak,
– az új ötvözet ára elérhető legyen.

A feltételeknek megfelelő egyik lehetséges ötvözet az Sn-Bi ötvözet, illetve a többalkotós Sn-Bi-X ötvözetek.

2. Az eutektikus Sn-Bi ötvözet összehasonlítása az Sn-Pb ötvözzel

Az eutektikus összetételű 63t% Sn-37t% Pb ötvözet olvadáspontja 183 °C, míg a szintén eutektikus összetételű 43t% Sn-57t% Bi ötvözeté 139 °C az irodalom szerint [1]. A kisebb

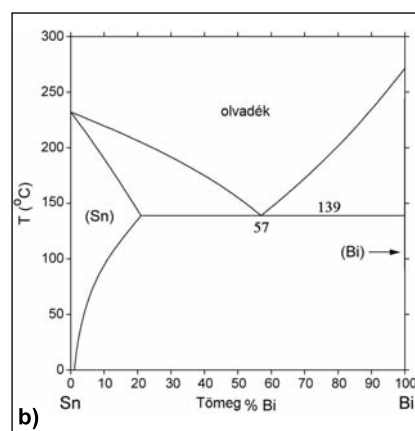
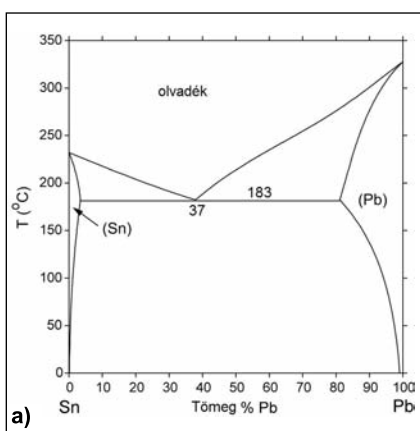
olvadáspont kisebb összeszerelési hőmérsékletet kíván. Az 1. ábra az Sn-Pb és az Sn-Bi egyensúlyi állapotdiagramot mutatja.

Nedvesítés

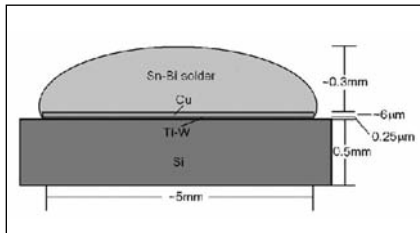
A forraszanyagok egyik legfontosabb tulajdonsága a jó nedvesítés. Részenben ez biztosítja a forrasztás tartósságát [2]. Nedvesítési kísérletekkel lehet ellenőrizni valamely ötvözet jó vagy rossz nedvesítési tulajdonságát. A forraszanyagokat az iparban leggyakrabban használt alaplapokon, ill. bevonatanyagokon tesztelik, pl. organikus Cu, Ni-P bevonat. Méri a bevonatra cseppentett ötvözet cseppátmérőjét, és a cseppnek az alaplappal bezárt Θ szögét (2. ábra). A kísérletek szerint az eutektikus 63t% Sn-37t% Pb ötvözet jobb nedvesítő, mint az eutektikus 43t% Sn-57t% Bi ötvözet, de még az utóbbi is jó ($\Theta < 45^\circ$). A csepp alakját kialakító felületi feszültség függ a hőmérséklettől is. Általában a hőmérséklet növekedésével csökken a felületi feszültség (egyre jobban szétterül az ötvözet), azonban előfordulhat ezzel ellentétes hatás is, pl. ha az ötvözet alkotói erősen oxidálódnak olvadt állapotban [3].

Szakítószilárdság

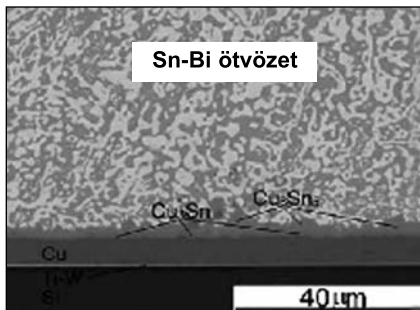
Az eutektikus Sn-Bi ötvözet szakítószilárdságát ún. szendvicsskísérlettel szokták ellenőrizni. A forrasztótvözetet két rézlap közé forrasztva különböző hőmérsékleten, különböző se-



■ 1. ábra. Az a) Sn-Pb, b) Sn-Bi egyensúlyi fázisdiagram



■ 3. ábra. Az Sn-Bi/Cu bevonat sematikus ábrája. [7]



■ 4. ábra. A keletkező vegyületfázis Sn-Bi/Cu bevonat esetén [7]

bességű húzással mérhetjük a forrasztás tartósságát [2].

Azonos sebességű terhelés esetén az alábbi eredmény látható:

25° C-on:	$\sigma_{\text{Sn-Pb}} < \sigma_{\text{Sn-Bi}}$
65° C-on:	$\sigma_{\text{Sn-Pb}} = \sigma_{\text{Sn-Bi}}$
110° C-on:	$\sigma_{\text{Sn-Pb}} > \sigma_{\text{Sn-Bi}}$

Az eredmény nyilvánvaló, hiszen az Sn-Bi ötvözet nagyobb hőmérsékleten már közel van az olvadáspontjához, így egyre inkább elveszti szilárdságát. Osório és társai [4] vizsgálata szerint az Sn-40t% Bi összetételű ötvözet szakítószilárdsága ~ 74 MPa, kétszer akkora, mint az Sn-3,5t% Ag és az Sn-40t% Pb ötvözeté.

Nyúlás

A kísérletek azt mutatják, hogy azonos geometriájú próbák esetén az eutektikus Sn-Bi ötvözet érzékenyebb a húzás sebességére, az Sn-Pb ötvözet azonban bizonyos körülmények

között jobban nyúlik. Extrudálás után az Sn-Bi ötvözet szuperképlékenyvé válik, és 1950%-os nyúlás is elérhető [2]. Ezt a tulajdonságot az extrudálást követően szobahőmérsékleten történt újrakristályosodás következtében kialakult homogén szerkezet biztosította.

Izoterm kifáradás

A mérések során kis alakítási sebességeknél hasonló volt a két ötvözet élettartama 25 és 70 °C-on, nagyobb sebességeknél az Sn-Bi ötvözeté rövidebb [2].

3. Határfelületi folyamatok az Sn-Bi forrasztótvözet és a bevonatok között

Az elektronikai termékek felületén különböző bevonatok lehetnek, amelyek reakcióba lépnek az olvadt forrasztótvözetrel. A leggyakrabban alkalmazott bevonat a Cu és Ni-P, de előfordulhatnak egyéb bevonatok is (3. ábra). A bevonat és a forrasztótvözet közötti reakció eredménye valamilyen intermetallikus vegyületfázis(ok), amelynek rétegvastagsága, alakja, szilárdsága szintén jelentősen befolyásolja a forrasztás tartósságát. A vegyületfázis rétegek kialakulásának mechanizmusát, kinetikáját, valamint a bevonat felhasználódásának ütemét számos kutató vizsgálja [5–8], azonban ezek a vizsgálatok többnyire többalkotós Sn-Bi alapú ötvözetekkel történnek.

Az eutektikus Sn-Bi ötvözet és bevonat közötti reakció eredménye Cu-bevonat esetében a Cu_6Sn_5 vegyületfázis a forrasztóanyag oldalán, alatta egy vékony rétegben Cu_3Sn keletkezik. Sn-Bi/Ni-P bevonat esetében Ni_3Sn_4 vegyület, alkalmanként Ni_3P a keletkező fázis. A Cu_6Sn_5 és Ni_3Sn_4 fázisok morfológiája kagylószerű (4. ábra).

4. Saját vizsgálatok

Az ötvözetek előkészítése

A vizsgálatokat különböző összetételű Sn-Bi ötvözetekkel végeztük. Az ötvözetek elkészítéséhez kétféle tisztaságú ónt használtunk. Ipari tisztaságú (99,8%) és nagy tisztaságú (99,998%) ónt ötvöztünk nagy tisztaságú bizmutterrel (99,5%). A kezdeti vizsgálatok célja az volt, hogy lássuk, van-e a fém tisztaságának jelentős befolyásoló szerepe. Az 1. táblázatban látható ötvözeteket úgy készítettük el, hogy a tömeg%-nak megfelelő mennyiséget kimértük Sn-ból és Bi-ből, majd az adagokat összeolvasztottuk. Az adagokat alumínium-oxid téglában áramló Ar-védőgáz mellett olvasztottuk meg kemencében. Öntés előtt az olvadékot megkevertük, hőn tartottuk, hogy minél homogénebb legyen. Az olvadékot 4 mm belső átmérőjű U alakú hőálló üvegcsőbe öntöttük. A megszilárdult ötvözetről leverte az üvegcsövet, feldaraboltuk a különböző vizsgálatokhoz.

Termikus vizsgálat

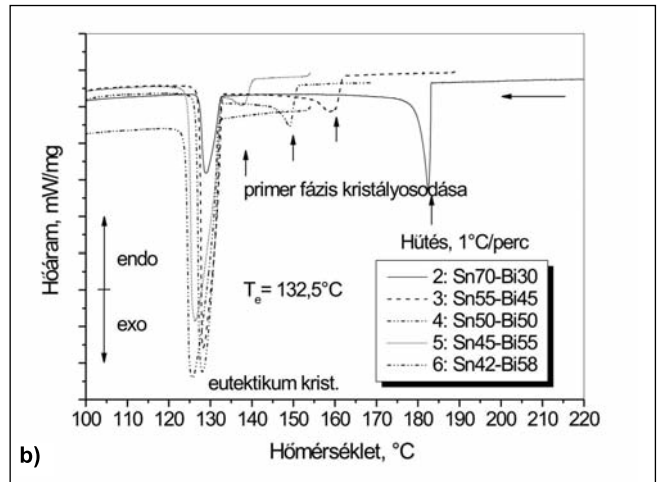
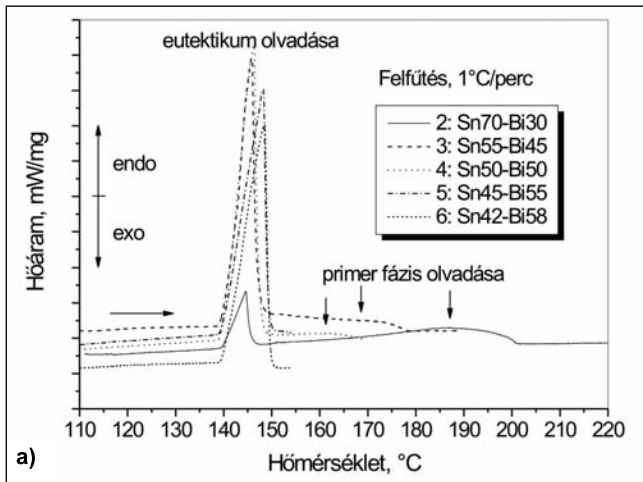
A leöntött ötvözetekből kb. 3 mm magas darabokat vágunk a DSC (differential scanning calorimeter; Netzsch 204) vizsgálathoz. A mintákat zárt Al-téglában Ar-védőgáz alatt 1 °C/perc sebességgel hevítettük az irodalmi TL hőmérséklet fölé, majd 10 perc hűtő tartás után 1 °C/perc sebességgel lehűtöttük. Az 1 °C/perc sebesség közel egyensúlyi szerkezet kialakulását, kristályosodását teszi lehetővé, az így kialakult szövetszerkezetet mikroszkópiával vizsgáltuk.

A kétféle tisztaságú Sn-ból készült Sn-Bi ötvözetek likvidusz (T_L) és eutektikus hőmérsékletét (T_E) a lehűlési DSC-görbékkel határoztuk meg. A hevítési és lehűlési görbék ipari tisztaságú Sn-Bi ötvözetek esetében az 5a és b ábrán láthatók.

Hevítéskor egy hegyes, endoterm folyamatot jelölő csúcst látunk 140–150 °C tartományban, majd az összetételtől függően egyre nagyobb lapos, elnyúló csúcst. Két folyamatban zajlik tehát az ötvözetek olvadása, kivéve a '6'-os összetételt, ahol egy csúcst látunk. Lehűléskor szintén két exoterm folyamatot jelölő csúcs (kivéve a '6'-os eutektikus összetételt) látható. A csúcsok azt

1. táblázat. Az Sn-Bi ötvözetek tervezett összetétele. I sorozat – ipari tisztaságú ónnal; II sorozat – nagy tisztaságú ónnal

Sorszám	Sn, t%	Bi, t%	T_L irodalom, °C	Minta	Megjegyzés
2	70	30	195	I-SB2; II-SB2	
3	55	45	165	I-SB3; II-SB3	
4	50	50	153	I-SB4; II-SB4	
5	45	55	140	I-SB5; II-SB5	
6	42	58	139	I-SB6; II-SB6	eutektikus ö.

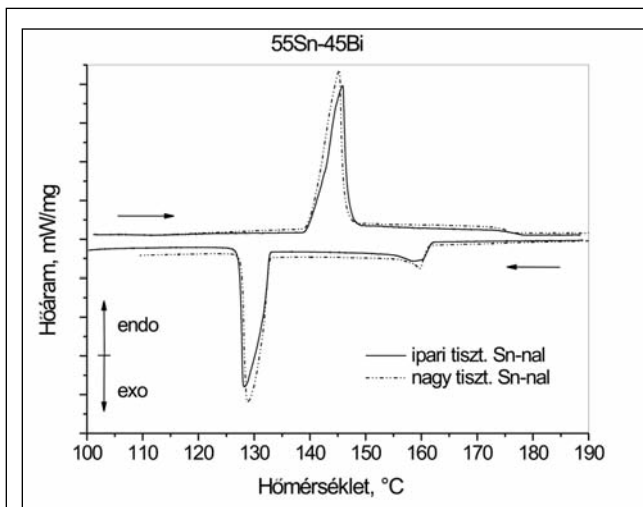


■ 5. ábra. Ipari tisztaságú ónból készült Sn-Bi ötvözetek a) hevítési, b) hűtési görbéi. Sebesség: 1 °C/perc

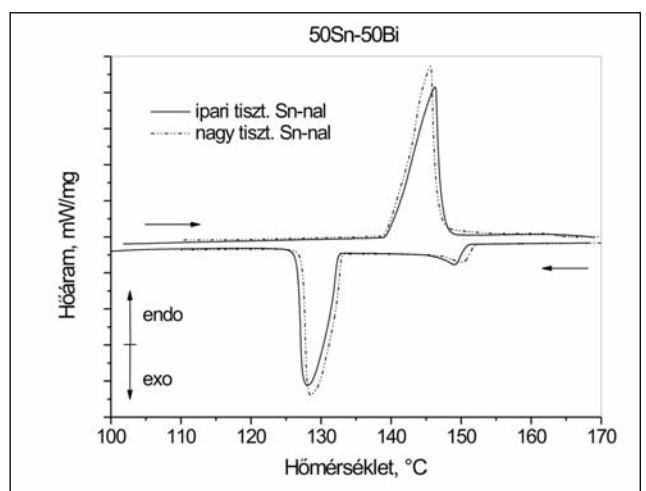
mutatják, hogy elsőként a primer fázis kristályosodik az olvadékból, majd nagy hőeffektussal eutektikus reakcióval kristályosodik a maradék olvadék is. A folyamatok kezdő hőmérsékleteit

az összetétel szerint a 2. táblázat tartalmazza. Jól láthatóan a mért értékek általában alacsonyabbak, mint az irodalmi adatok. Az eutektikus hőmérséklet az ötvözeteknél mérési hibán

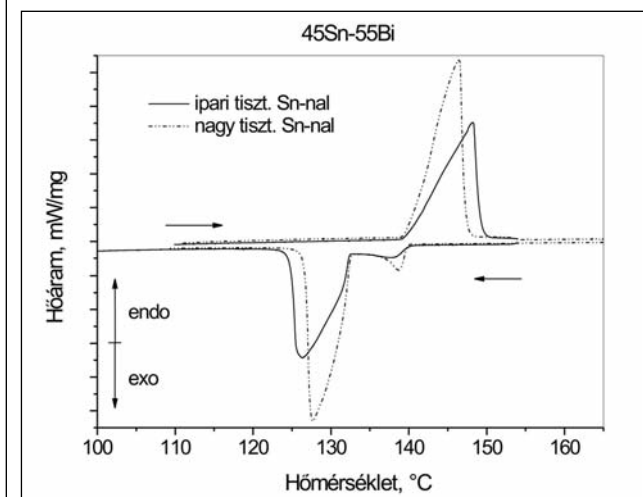
belül állandó, ám ~ 7 °C-kal alacsonyabb az irodalomban található adatnál. Az eltérés a mérési körülmények, a mérőberendezések különbözőségéből, valamint az eutektikus összetétel



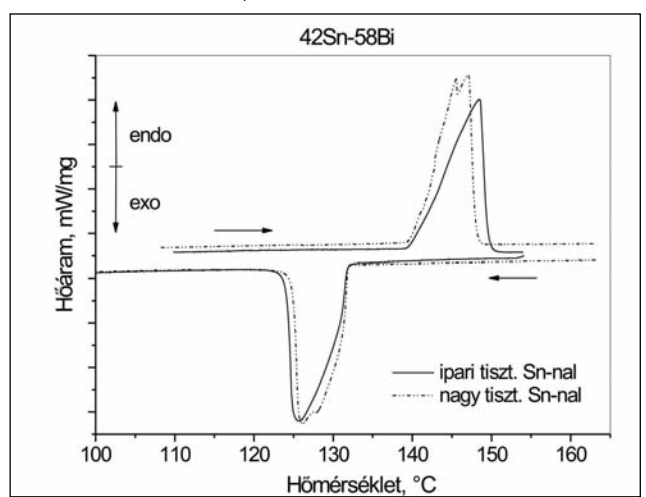
a) '3'-as összetétel



b) '4'-es összetétel



c) '5'-ös összetétel



d) '6'-os összetétel

■ 6. ábra. Kétféle tisztaságú ónnal készült Sn-Bi ötvözetek DSC-görbéi 1 °C/perc hevítési és lehűlési sebességnél

2. táblázat. Az ipari tisztaságú Sn – nagy tisztaságú Bi ötvözetek DSC-görbékkel mért likvidusz és eutektikus hőmérsékletei és az irodalmi értékek

Mintanév	Összetétel	Mért értékek		Irodalmi adatok	
		T _L , °C	T _e , °C	T _L , °C	T _e , °C
I-SB2	70Sn – 30Bi	183,1	132,5 ± 0,4	195	139
I-SB3	55Sn – 45Bi	162,1			
I-SB4	50Sn – 50Bi	151,4			
I-SB5	45Sn – 55Bi	140,3			
I-SB6	42Sn – 58Bi *	132		139	

* eutektikus összetétel

3. táblázat. A különböző összetételű Sn-Bi ötvözetek megszilárdulási hőmérséklet-tartománya és időtartama. Lehülési sebesség: 1 °C/perc (ipari tisztaságú/nagy tisztaságú ónnal)

Mintanév	Összetétel	Megszilárdulási hőmérséklet-tartomány, °C	Kristályosodási idő, s
SB2	70Sn – 30Bi	55,6 / 58,3	57 / 58,8
SB3	55Sn – 45Bi	34,7 / 33,3	35,9 / 34,8
SB4	50Sn – 50Bi	24,2 / 24,6	26,0 / 25,9
SB5	45Sn – 55Bi	15,2 / 13	16,1 / 15,1
SB6	42Sn – 58Bi *	7,7 / 7	8,6 / 7,8

* eutektikus összetétel

pontos kiméréséből adódhat. Ezt bizonyítja Osório és társai [4] eredménye, akik 136 °C-ot mértek az eutektikus folyamat hőmérsékletének.

A nagy tisztaságú ónnal készült ötvözetek görbéit összehasonlítva az ipari tisztaságú ónnal készült ötvözetekével egyezést, ill. minimális eltérést tapasztaltunk. Az eltérés a bemérés pontatlanságából adódhat, egyéb különbséget nem tapasztaltunk. A 6. ábrán a kétfajta ötvözet görbéinek összehasonlítását látjuk. A görbék azt mutatják, hogy az ón tisztaságának nem volt mérhető hatása az olvadási, ill. kristályosodási folyamatok hőmérsékletére. A bemérésből adódó kis eltérésektől eltekintve gyakorlatilag megegyeznek a hőmérsékletek. Az eutektikus ('6') összetétel esetében, ha sikerül a pontos mennyiséget bemérni az ötvözőkből, olvadáskor és kristályosodáskor egy csúcsot kell látnunk. A 6d ábrán a nagy tisztaságú ónnal készült ötvözet esetében az összetétel kis eltérése miatt két csúcs jelentkezett. A szövetszerkezeten nagyon kis mennyiségben található primér fázis is.

Az eutektikus folyamat hőmérséklet-tartománya 7–8 °C. Ha az eutektikus összetételtől távolodunk (csökkenő Bi-tartalom), megjelenik a primér fázis visszaolvadásának, ill. kristályosodásának a folyamata. Így

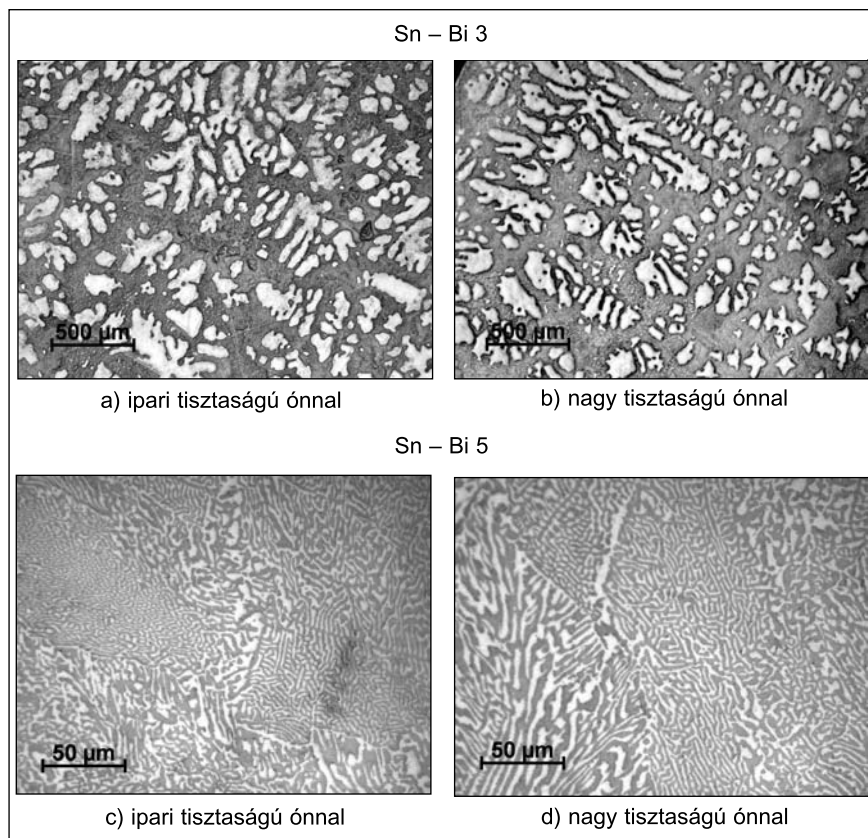
széthúzódik a megszilárdulási hőmérséklet-tartomány és a kristályosodási időtartama is hosszabbodik. A vizsgált összetételek esetében a 3. táblázat foglalja össze a hőmérséklet-tartományt és a kristályosodási

időt 1 °C/perc lehülési sebességnél.

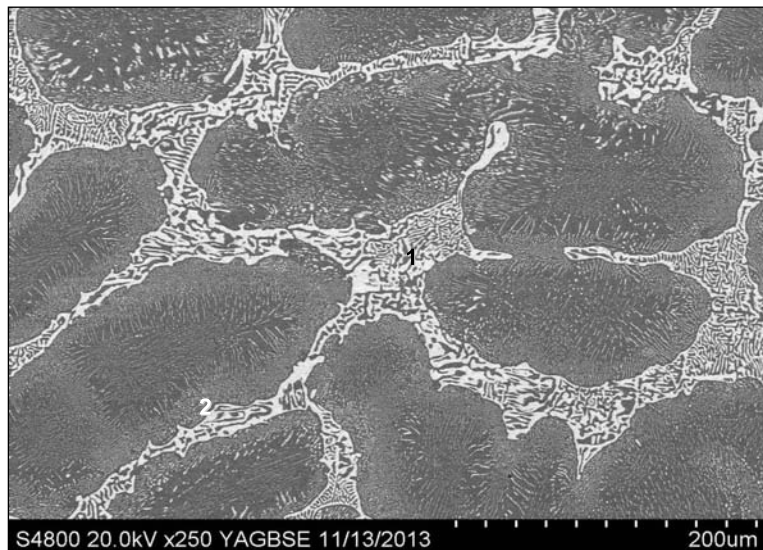
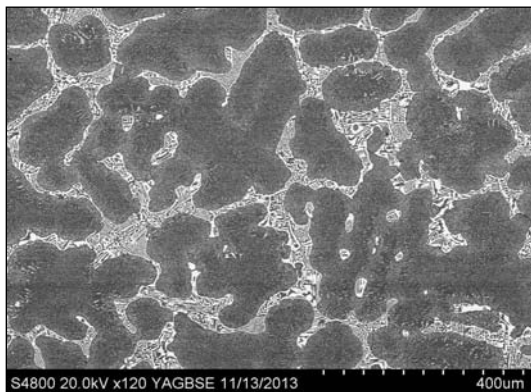
Szövetszerkezet

A DSC-ben történt olvasztás és kristályosodás után megvizsgáltuk a minták szövetszerkezetét (7. ábra). Az Sn–Bi 3 ötvözet, ahol a Bi-tartalom 45 t%, egy hipoeutektikus ötvözet. A primér fázis dendrites alakban kristályosodik az olvadékból, a maradék olvadék pedig finom szerkezetű eutektikumot képez. Az eutektikum szerkezetét nagyobb nagyításnál lehet jól megfigyelni. Az Sn–Bi 5 ötvözet (55 t% Bi) már nagyon közel van az irodalomban megjelölt eutektikus összetételhez, a szövetképen tisztán eutektikus szerkezet látunk (7c, d ábra). Az Sn tisztaságának szövetszerkezetre gyakorolt hatását vizsgálva megállapítható, hogy jelentős különbséget nem okozott. A primér dendritek és az eutektikum fázisainak morfológiája, finomsága megegyezik a két Sn esetében.

SEM-EDS-méréssel (Hitachi S-4800) ellenőriztük a fázisok összetételét és megállapítottuk, hogy a primér fázis gyakorlatilag 100% Sn-tartalmú. Az eutektikum két fázisa Sn és Bi, ahogy az egyensúlyi fázisdiagram alapján



■ 7. ábra. Ipari tisztaságú és nagy tisztaságú ónnal készült Sn-Bi ötvözetek szövete képe



Elemzett terület	Atom%	
	Sn	Bi
1	-	100
2	100	-

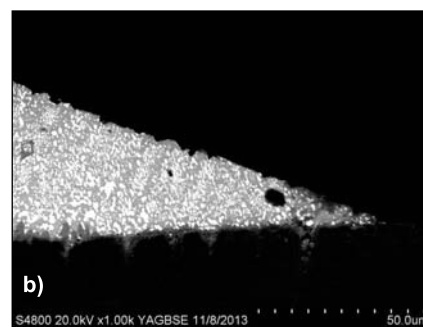
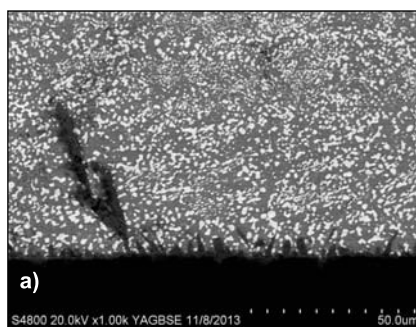
8. ábra. Az Sn-Bi 2 ötvözet pásztázó elektronmikroszkópos felvétele és a fázisok EDS-elemzése

vártuk. A 8. ábra nagy nagyítású felvételén az apró, finom szemcséjű kiválások is megfigyelhetők a primér dendritekben. A szerkezet az eutektikus hőmérséklet alatt a szobahőmérsékletig hűlő ötvözetben a szilárd fázisból való kiválás szép példája. Mivel a β -Sn bizmutoldó-képessége csökken a hőmérséklet csökkenésével, finom szemcsék formájában kiválik. A kiválások elhelyezkedése a dendritek körvonalát követve sugárirányú. A mikrodúsulás jelensége is megfigyelhető ebben az esetben, hiszen a dendrit széle jól láthatóan gazdagabb Bi ötvözőben, mint a dendrit közepe.

Peremszög vizsgálata

Az Sn-Bi ötvözet peremszögét nyugócsepp módszerrel vizsgáltuk. Ez azt jelenti, hogy réz szubsztrátra helyeztünk kis darab Sn-Bi ötvözetet, majd a forrasztanyagra forrasztóvizet (DIN EN 29454) cseppentettünk, hogy a fémek oxidációját elkerüljük. A mintát 300 °C-ra előmelegített kemencébe helyeztük, majd a kísérleti hőmérsékleten tartottuk 2 percig. A mintákat beágyasztuk, majd a keresztmetszeti csiszolatokról SEM-felvételeket készítettünk (9. ábra). A mintákat ellenfényben fotóztuk, és az így kapott sziluett képeken meghatároztuk az egyes ötvözetek peremszögét, amelyet a 4. táblázatban foglaltunk össze.

A SEM-felvételeken jól látható, hogy a forrasztanyag/réz határfelületen egy vegyületréteg alakult ki (9a



9. ábra. A forrasztanyag keresztmetszeti csiszolatáról készített SEM-felvétel

ábra). A határfelületen kialakuló vegyület az irodalommal összhangban az Sn_5Cu_6 intermetallikus fázis. A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a bizmut a forrasztanyagban 2 perces hőn tartás után is homogénen helyezkedik el, az Sn-Bi/Cu határfelületen nem tapasztaltunk bizmut dúsulást. A peremszög értékeket is figyelembe véve, azt mondhatjuk, hogy a bizmut az általunk vizsgált rendszerben nem határfelület-aktív, a peremszög értékekre a bizmut koncentrációjának nincs hatása az általunk vizsgált koncentrációtartományban. Kísérleteink során ipari tisztaságú és nagy tisztaságú ötvözeteket is használtunk, melyek viselkedésében nem tapasztaltunk különbséget.

5. Összefoglalás

Az eutektikus Sn-Pb forrasztanyagok

4. táblázat. A különböző koncentrációjú Sn-Bi ötvözetek peremszöge réz felületen

Az Sn-Bi ötvözet összetétele	A mért peremszögek
70 t% Sn- 30 t% Bi	23,5°
55 t% Sn- 45 t% Bi	20°
50 t% Sn- 50 t% Bi	23,8°
42 t% Sn- 58 t% Bi	22°

kiváltásának egyik lehetséges ötvözet-típusa az Sn-Bi alapú ötvözetek. Különböző összetételű kétalkotós Sn-Bi ötvözeteket vizsgáltunk. Az ötvözetek elkészítéséhez kétféle tisztaságú ónt használtunk, ipari tisztaságú (99,8%) és nagy tisztaságú (99,998%) ónt ötvöztünk nagy tisztaságú bizmuttal (99,5%). DSC-vizsgálattal meghatároztuk az ötvözetek olvadási és kristályosodási hőmérsékleteit, ill. a kristályosodás hőmérséklet-tartományát és idejét. Az ónt tisztaságának hatását is vizsgáltuk, de nem találtunk eltérést a kétféle ónból készült ötvözetek termikus tulajdonságai között.

A szövetszerkezet jelentősen változik a bizmuttartalom növekedésével. Csökken a priméren kristályosodó ón dendritfázis mennyisége, ahogy haladunk az eutektikus összetétel felé. A SEM-vizsgálattal Sn és Bi fázisokat azonosítottunk.

Az ötvözetek nedvesítését nyugvó-csepp módszerrel vizsgáltuk. A peremszögek értéke 20–24° között változik, és független a Bi-tartalomtól és az Sn tisztaságától. A szubsztrát és az ötvözet között Sn₅Cu₆ intermetallikus vegyületfázis keletkezett, amely összhangban van az irodalmi adatokkal.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-

0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Köszönetünket fejezzük ki a Metalloglobus Fémöntő és Kereskedelmi Kft.-nek a vizsgálatokhoz biztosított alapanyagokért.

Irodalom

- [1] Bódi Béla: Autótechnika 1 (2004) 26–27.
- [2] F. Hua – Z. Mei – J. Glazer – A. Lavagnino: Production Generation Solution – Hewlett Packard Company
- [3] J. Li – Z. Yuan – Z. Qiao – J. Fan – Y. Xu – J. Ke: Journal of Colloid

and Interface Science 297 (2006) 261–265.

- [4] W. R. Osório – L. C. Peixoto – L. R. Garcia – N. Mangelinck-Noel – A. Garcia: Journal of Alloys and Compounds 572 (2013) 97–106.
- [5] Hui-Wei Miao – Jenq-Gong Duh: Materials Chemistry and Physics 71 (2001) 255–271.
- [6] J.-W. Yoon – C.-B. Lee – S.-B. Jung: Materials Transactions Vol. 43, No. 8 (2002) 1821–1826.
- [7] J. F. Li – S. H. Mannan – M. P. Clode – H. M. Lobato – C. Liu – D. C. Whalley – F. T. Lawrence – G. Jackson – H. Steen: Electronic Components and Technology Conference (2005) 441–448.
- [8] J. F. Li – S. H. Mannan – M. P. Clode – D. C. Whalley – D. A. Hutt: Acta Materialia 54 (2006) 2907–2922.

GYENES ANETT – LANSZKI PÉTER – NAGY ERZSÉBET – GÁCSI ZOLTÁN

Nikkellel mikroötvözött Sn-0,7Cu ólommentes forraszanyagok vizsgálata

Az Európai Unió által bevezetett direktívák következtében a forrasztási technológia során hagyományosan alkalmazott Sn-Pb forraszanyagok-ról az elektronikai iparnak fokozatosan át kell állnia az ólommentes forrasztótvözetek használatára, ami azok folyamatos fejlesztését teszi szükségessé. Kutatómunkánk során a nikkel, mint mikroötvöző (5, 200, 400, 800, 1800 ppm) hatását vizsgáltuk az Sn-0,7Cu ólommentes forraszanyag szövetszerkezetére, mechanikai tulajdonságaira (R_m , $R_{p0,2}$, ϵ , HV) és az ötvözetben megjelenő Cu₆Sn₅ intermetallikus vegyületre. A nikkel már kis mennyiségben történő adagolása jelentős hatást gyakorol az Sn-0,7Cu forraszanyag szövetszerkezetére és mechanikai tulajdonságaira, a kezdetben hipoeutektikus ötvözetet az eutektikuson át hipereutektikussá változtatja. Jelen kísérlet eredményei alapján az Sn-0,7Cu ötvözet 800 ppm Ni-tartalomnál éri el a teljesen eutektikus összetételt, az ekkor kialakuló szálás szövetszerkezet a forraszanyag maximális szakítószilárdságát eredményezi.

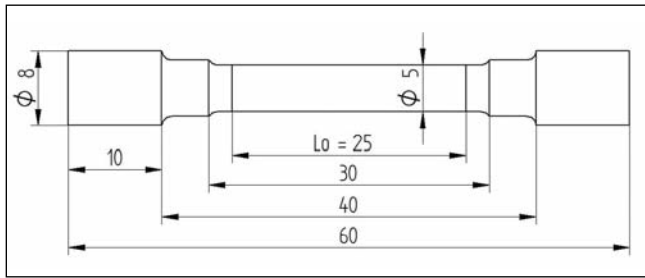
1. Bevezetés

Az Európai Unió által egészség- és környezetvédelmi okokból bevezetett veszélyes anyagok korlátozásáról szóló RoHS (Restriction of Hazardous Substances), illetve az elektromos és elektronikus berendezések hulladékainak kezeléséről szóló WEEE (Waste of Electrical and

Electronic Equipment) direktívák korlátozzák a toxikus ólom használatát, ami a piaci szereplőket arra kötelezi, hogy egyre környezetbarátabb elektronikai termékeket gyártsanak. Ebből kifolyólag a forrasztási technológia során hagyományosan alkalmazott ón-ólom forrasztótvözetekről az elektronikai, illetve járműiparnak fokozatosan át kell állnia az ólom-

mentes forrasztótvözetek használatára [1, 2].

Az ipari gyakorlatban a legelterjedtebb ólommentes forraszanyagok az Sn-Ag-Cu alapú ötvözetek, azonban ezek sem tudják tökéletesen helyettesíteni a már jól bevált ólomtartalmú forraszanyagokat, amelynek oka többek között, hogy nagyobb olvadásponttal rendelkeznek és jelentősen drágábbak [2]. Ebből következően egyre újabb és újabb ötvözetek fejlesztésére van szükség. A közel eutektikus összetételű Sn-0,7Cu ólommentes forrasztótvözet ígéretes szelektív forraszanyag alternatívának bizonyul, főképpen kedvezőbb ára miatt, azonban az Ag-tartalmú forraszanyagokhoz képest nagyobb olvadásponttal, valamint némileg gyengébb mechanikai és nedvesíthetőségi tulajdonságokkal rendelkezik. Különböző fémek kismértékű adagolásával viszont javíthatók ezek a tulajdonságok. Az egyik ilyen ötvözőelem a nikkel, amely már 500-600 ppm mennyiségben adagolva is



1. ábra. A szakítópróbatest vázlata

jelentős hatást gyakorol az Sn-Cu alapú forrasztótvözetekre [3, 4].

A nikkellal szövetstruktúrára [4–7], illetve intermetallikus vegyületekre [6–9] gyakorolt hatásával már többen is foglalkoztak az Sn-Cu rendszerben, azonban a mechanikai tulajdonságokkal [10–12] kapcsolatban nem sok adat található a szakirodalomban. Ezért célul tűztük ki a szövetstruktúrában bekövetkező változások és a mechanikai tulajdonságok kapcsolatának leírását, illetve vizsgáltuk a nikkellal hatását az Sn-0,7Cu forrasztóanyagban képződő Cu_6Sn_5 intermetallikus vegyületre.

A szakirodalomból ismert, hogy a nikkellal csökkenti a β -Sn szilárdoldatban a dendritek mennyiségét, és eltolja az ötvözetet az eutektikus összetétel irányába. Ventura és társai [6] irányítottan kristályosított Sn-0,7Cu ötvözetet vizsgálva 560 ppm Ni-tartalom esetén ($v=10 \mu\text{m/s}$ kristályosodási sebességet alkalmazva) érték el az eutektikus összetételt. Viszont ennél nagyobb nikkeltartalomnál már hiper-eutektikussá vált az ötvözet, ami nagyméretű primer intermetallikus vegyületek képződését eredményezte. Fontos megjegyezni, hogy a primer vegyületek megjelenése károsan befolyásolja a forraszthatóságot, mivel növeli a forraszthatóság kockázatát [4], ezért mindenképpen kerülendő. Ebből következően jelentős ipari haszna van az Sn-0,7Cu forrasztótvözethez adagolható maximális mennyiségű nikkellal meghatározásának.

A nikkellal további fontos hatása, hogy megakadályozza – az egyébként 186°C -on bekövetkező η - Cu_6Sn_5 vegyület allotróp átalakulását η' - Cu_6Sn_5 fázissá. Ez a hexagonálisból monoklin rácsstruktúrába történő átalakulás térfogatnövekedéssel jár (2,15 vol%), ami belső feszültségeket eredményezhet a for-

rasztóanyagban, ezáltal csökkentve a forraszkötés megbízhatóságát [9].

2. Kísérleti rész

A nikkellal az Sn-0,7Cu ólommentes forrasztóanyag

szövetstruktúrára, mechanikai tulajdonságaira és a Cu_6Sn_5 intermetallikus vegyületre gyakorolt hatásának vizsgálatát öt különböző nikkeltartalmú mintán végeztük el. Az ötvözési kísérletekhez szükséges Sn-0,7Cu forrasztóanyagot a GLOB-METAL Öntészeti és Kereskedelmi Kft., míg az SnNi10 (10 tömeg% Ni-tartalmú) előötvözetet a Metalloglobus Fémipari és Kereskedelmi Zrt. biztosította számunkra.

A nikkellal teljes beoldódásának elérése céljából 400°C -on hajtottuk végre az ötvöztet – a Ni-Sn kétalkotós fázisdiagram alapján [13] – folyamatos keverés mellett, melyet 15 perces hűtést követően ismételt elvégeztünk. További 15 perces hűtést követően leöntöttük az ötvöztet egy 200°C -ra előmelegített acélkokillába. A forrasztóanyag megszilárdulását követően a kokillát szétszedtük, és eltávolítottuk a 11 mm átmérőjű hengeres próbatestet, amely a továbbiakban levegőn hűlt. Minden ötvözet esetén 3–3 próbatest leöntésére került sor. A kísérlet során előállított ötvözetek kémiai összetételét induk-tív csatolású plazma spektrometriával (ICP-eljárással), Varian 720-ES típusú berendezéssel határoztuk meg (1. táblázat).

A szövetstruktúra-vizsgálatokat az öntött szerkezetű hengeres próbatestek keresztcsiszolatain végeztük el, melyhez Zeiss AxioVision Imager m1M típusú fénymikroszkópot és Hitachi S4800 típusú pásztázó elektronmikroszkópot (SEM), illetve

Bruker-típusú mikroszondát (EDX) használtunk. A csiszolatokat a következő lépésekben készítettük elő:

- csiszolás: P240, P320, P500, P800, P1200, P2000, P2400 vizes csiszolópapíron;
- polírozás: MD Mol ($3 \mu\text{m}$) és MD Nap ($1 \mu\text{m}$) típusú posztokon Lubricant Blue folyadékkal;
- végső polírozás: $0,04 \mu\text{m}$ -es SiO_2 -részecskéket tartalmazó kolloiddal.

A fázisok azonosítása céljából, illetve a nikkellal Cu_6Sn_5 vegyületre gyakorolt hatásának kimutatására röntgendiffrakciós vizsgálatot végeztünk Phillips 1830 típusú berendezéssel.

Az öntés során előállított hengeres mintákból az 1. ábrán látható, DIN EN-50125 szabványnak megfelelő szakítópróbatesteket munkáltattunk ki. Minden ötvözet esetén 3–3 minta szakítóvizsgálatára került sor Instron 5982 típusú, 10 tonnás, padlótelepítésű univerzális anyagvizsgáló berendezéssel. A szakítások szobahőmérsékleten, 3 mm/perc szakítási sebességgel történtek, ami 10^{-3} s^{-1} alakváltozási sebességnek felel meg.

A szövetstruktúra-vizsgálathoz használt mintákon Vickers-keménység (HV) méréseket is végeztünk, $0,3 \text{ kg}$ terhelőerőt és 10 s terhelési időt alkalmazva. A vizsgálathoz Instron Tukon 2100 B keménységmérő berendezést használtunk. Minden minta esetén 10 párhuzamos mérést végeztünk.

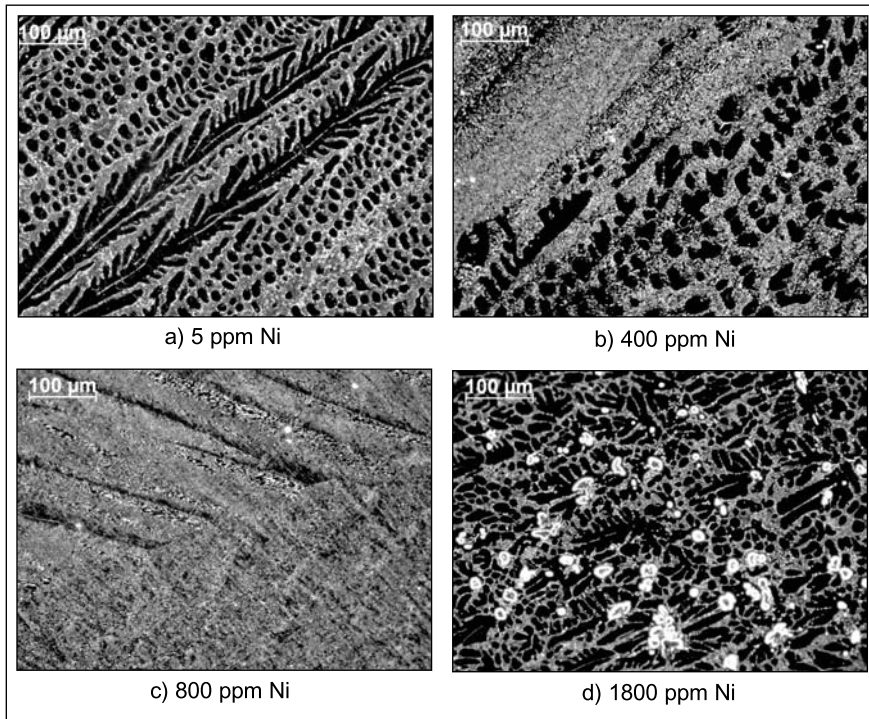
3. Eredmények

3.1. A nikkellal szövetstruktúrára gyakorolt hatása

A 2. ábrán a nikkellal ötvözött Sn-0,7Cu forrasztótvözet szövetstruktúrájáról készült sötét látóterű fénymikroszkópos felvételeken jól látható a nikkellal szövetstruktúrára gyakorolt hatása. A kezdetben hipoeutektikus Sn-0,7Cu forrasztótvözetben (2a ábra) fokozato-

1. táblázat. A vizsgált ötvözetek elemzett kémiai elemösszetétele, tömeg%

Minta	Cu	Ni	Pb	Ag	Fe	egyéb	Sn
Sn-0,7Cu	0,742	0,0005	0,0246	0,0148	0,0161	< 0,017	mar.
Sn-0,7Cu-0,02Ni	0,737	0,0192	0,0246	0,0145	0,0147	< 0,017	mar.
Sn-0,7Cu-0,04Ni	0,748	0,0383	0,0249	0,0178	0,0188	< 0,017	mar.
Sn-0,7Cu-0,08Ni	0,752	0,0820	0,0252	0,0145	0,0119	< 0,017	mar.
Sn-0,7Cu-0,18Ni	0,743	0,1779	0,0247	0,0143	0,0170	< 0,017	mar.



■ 2. ábra. A nikkelt hatása az Sn-0,7Cu forrasanyag szövetszerkezetére

san csökken a β -Sn dendritok mennyisége, amellyel párhuzamosan nő a β -Sn+(Cu,Ni) $_6$ Sn $_5$ eutektikum aránya (2b ábra). 800 ppm Ni-tartalom esetén az Sn-0,7Cu forrasötvözet már teljesen eutektikus szerkezetűvé válik (2c ábra), míg 1800 ppm Ni esetén már hipereutektikus szerkezet (2d ábra) figyelhető meg, mely esetben a

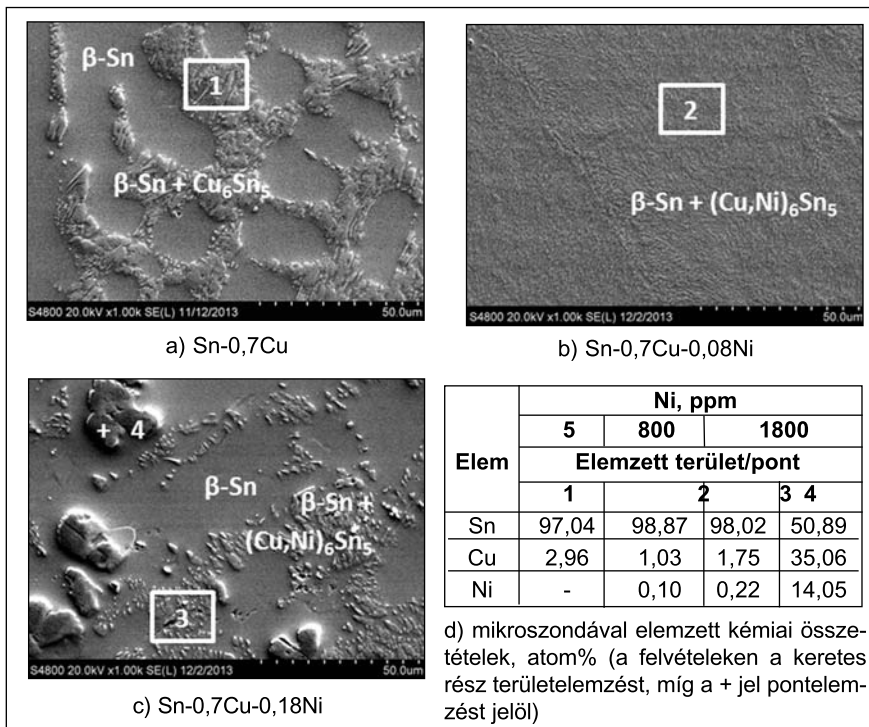
kristályosodás a primer (Cu,Ni) $_6$ Sn $_5$ fázissal kezdődött. Ez a folyamat összhangban van a szakirodalomban közölt eredményekkel, viszont jelen kísérletben az Sn-0,7Cu ötvözet 800 ppm Ni-tartalomnál érte el az eutektikus összetételt, míg Ventura és társainál [6] ez az érték 560 ppm. Az eltérés oka feltehetően a kiinduló

alapanyag eltérő összetételéből és a különböző kristályosodási körülményekből adódik.

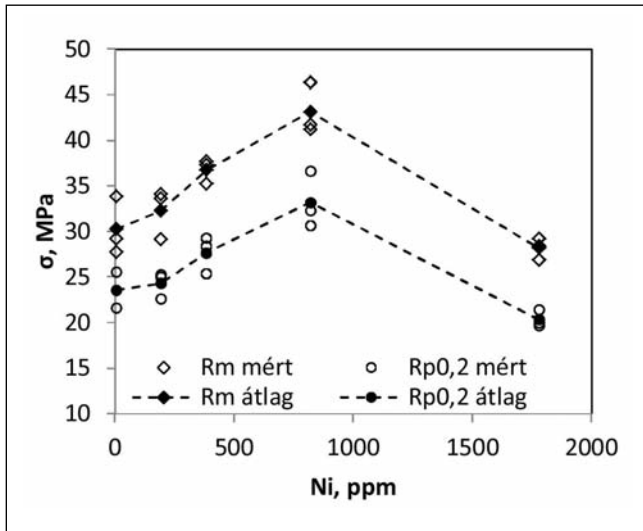
A 3. ábrán az egyes ötvözetekről készült pásztázó elektronmikroszkopos felvételek láthatóak, illetve az eutektikus területeken mért kémiai elemösszetételek és azok spektrumi. Mivel az eutektikum vegyületefázisa nagyon kicsi (1 μ m alatti), ezért az intermetallikus vegyületek önálló elemzésére nem volt lehetőség. Annak ellenére, hogy a mért értékek az elektronsugaras mikroanalízis hibahatárán mozognak, a területelemzésből valószínűsíthető (3d ábra), hogy a nikkeldagolás hatására nő az eutektikus szövetelem nikkeltartalma, amelyet a 3.3. pontban tárgyalt röntgendiffrakciós vizsgálatok igazolnak. Mivel a nikkelt rendkívül kis mértékben oldódik a β -Sn szilárdoldatban, viszont nagyon jól az Cu $_6$ Sn $_5$ vegyületben, így a területelemzés eredményei közvetve utalnak a Cu $_6$ Sn $_5$ fázis nikkeltartalmának növekedésére. Mivel a Cu és Ni elemek helyettesíthetik egymást a Cu $_6$ Sn $_5$ vegyületben, így a nikkelt is tartalmazó vegyület (Cu,Ni) $_6$ Sn $_5$ alakban írható. A mikroszondás analízis alapján a hipereutektikus Sn-0,7Cu-0,18Ni ötvözet primer (Cu,Ni) $_6$ Sn $_5$ vegyületének Ni-tartalma 14 atom% körüli, mely megfelel a szakirodalmi adatoknak [7].

3.2. A nikkelt mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatása

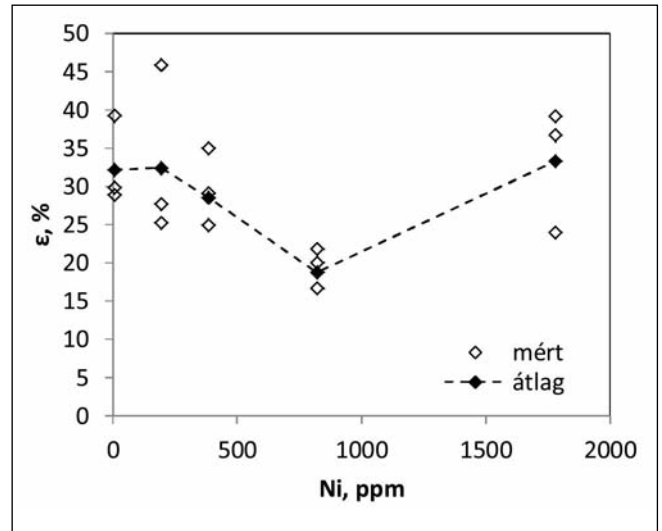
A 2. táblázat tartalmazza a szakítóvizsgálat és a keménységmérés eredményeit. A szakirodalomban fellelhető adatok alapján az Sn-0,7Cu forrasanyag szakítószilárdsága 19,4–52,0 MPa, folyáshatára 15,3–47,8 MPa és nyúlása 15–72%, míg Vickers-keménysége 10,3–14,5 között változik. Az értékekben megfigyelhető jelentős eltérések okai az eltérő kristályosodási, hőkezelési és vizsgálati körülményekből adódnak [14–18]. A 4. ábrán látható a nikkelt hatása a szakítószilárdságra és a folyáshatárra. A nikkeltartalom növekedésével a szakítószilárdság és a folyáshatár maximumos görbe szerint, míg a nyúlás minimumos görbe szerint változik. Jelen kísérlet esetén az Sn-0,7Cu ötvözet a



■ 3. ábra. A vizsgált mintákról készült SEM-felvételek és az elemzett területek kémiai elemösszetétele



■ 4. ábra. A szakítószilárdság és a folyáshatár változása a nikkeltartalom függvényében Sn-0,7Cu forrasztótvözet esetén



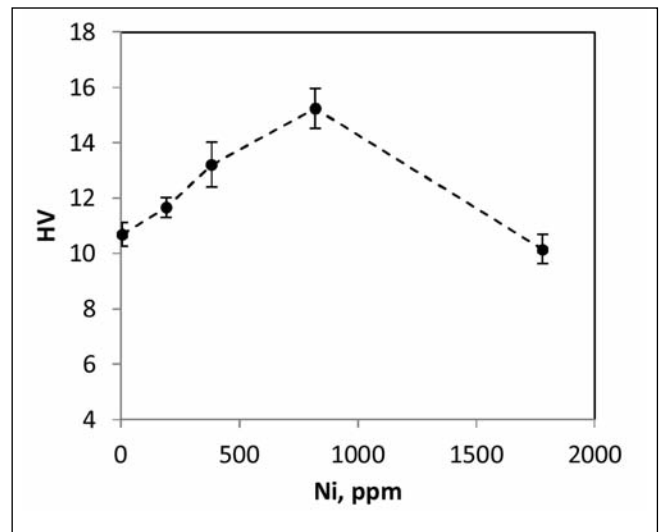
■ 5. ábra. A nyúlás változása a nikkeltartalom függvényében Sn-0,7Cu forrasztótvözet esetén

maximális szakítószilárdságot, folyáshatárt, illetve minimális nyúlást 800 ppm Ni-tartalomnál éri el. 1800 ppm Ni-tartalom esetén drasztikusan csökken a szakítószilárdság és a folyáshatár, míg a nyúlás jelentős növekedést mutat. Ezen mechanikai tulajdonságok változása nyomon követhető a szövetszerkezetben bekövetkező változásokon keresztül, amelyek jó összhangot mutatnak.

A nikkeltartalom-növekedés hatására bekövetkező β -Sn dendritmenyiség-csökkenés, vagyis a β -Sn+ (Cu,Ni) $_6$ Sn $_5$ eutektikumarány-növekedés a szakítószilárdság és a folyáshatár növekedését, illetve a nyúlás csökkenését eredményezi. Az

Sn-0,7Cu forrasztóanyag a legnagyobb szilárdságot (maximális R_m és $R_{p0,2}$, illetve minimális ϵ) 800 ppm Ni-tartalom esetén éri el, vagyis amikor a szövetszerkezet teljesen eutektikusává válik.

A szövetszerkezetben megjelenő primer (Cu,Ni) $_6$ Sn $_5$ fázis a szilárdsági értékek csökkené-



■ 6. ábra. A keménység változása a nikkeltartalom függvényében Sn-0,7Cu ötvözet esetén

2. táblázat. A vizsgált minták mechanikai tulajdonságai

Minta	R_m , MPa	$R_{p0,2}$, MPa	ϵ %	HV
Sn-0,7Cu	30,25	23,55	32,18	10,7 ± 0,4
Sn-0,7Cu-0,02Ni	32,26	24,29	32,44	11,7 ± 0,4
Sn-0,7Cu-0,04Ni	36,72	27,65	28,56	13,2 ± 0,8
Sn-0,7Cu-0,08Ni	43,09	33,19	18,75	15,2 ± 0,7
Sn-0,7Cu-0,18Ni	28,17	20,33	33,29	10,2 ± 0,5

3. táblázat. A különböző Ni-tartalmú Sn-0,7Cu forrasztóanyagokban megjelenő Cu_6Sn_5 vegyület a rácsparaméterének értékei

Minta	Cu_6Sn_5		a, Å
	{201} Miller-indexű sík		
	Bragg-szög, °	d, Å	
Sn-0,7Cu	53,480	1,71200	4,19830
Sn-0,7Cu-0,02Ni	53,597	1,70851	4,18977
Sn-0,7Cu-0,04Ni	53,656	1,70678	4,18553
Sn-0,7Cu-0,08Ni	53,745	1,70418	4,17910
Sn-0,7Cu-0,18Ni	53,804	1,70245	4,17490

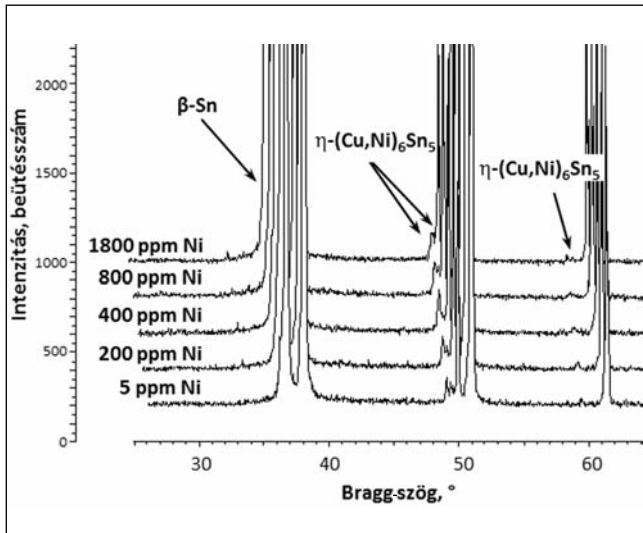
sét eredményezi.

A 6. ábrán látható a nikkelnél az Sn-0,7Cu forrasztóanyag keménységére gyakorolt hatása, amely a szakítószilárdság és a folyáshatár értékeihez hasonlóan szintén maximumos görbe szerint változik, a már leírt szövetszerkezeti változások következtében.

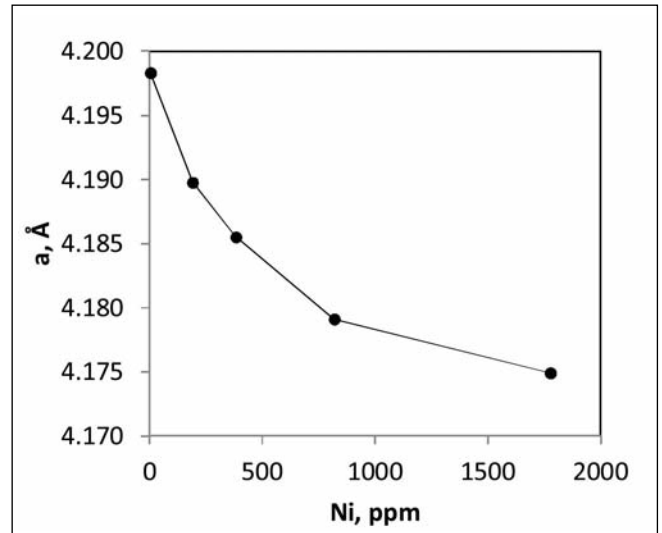
3.3. A nikkelnél Cu_6Sn_5 vegyületfázisra gyakorolt hatása

A 7. ábrán láthatók a vizsgált Sn-0,7Cu-xNi ötvözetek diffraktogramjai. A felvételeken a β -Sn szilárdoldat, valamint a η -(Cu,Ni) $_6$ Sn $_5$ intermetallikus vegyületek reflexiói láthatóak, amely összhangban van a vonatkozó szakirodalommal [4–9].

A Cu-Sn egyensúlyi fázisdiagram szerint szobahőmérsékleten az Sn-0,7Cu ötvözetben az η' - Cu_6Sn_5 monoklin rácsú vegyületnek kell jelen lenni az η - Cu_6Sn_5 hexagonális rácsú helyett. Mivel a nikkelnél stabilizálja a magasabb hőmérsékleten kialakuló η fázist, így az $\eta \rightarrow \eta'$ allotróp átalakulása nem megy végbe [8]. Vélhetően az Sn-0,7Cu ötvözetben mért csekély



■ 7. ábra. A különböző Ni-tartalmú Sn-0,7Cu forrasanyag-minták diffraktogramjai



■ 8. ábra. A Cu_6Sn_5 vegyület α rácsparaméterének változása a nikkeltartalom függvényében

mennyiségű nikkeltartalom (5 ppm) már kifejti stabilizáló hatását.

A 3. táblázat tartalmazza a röntgendifrakciós vizsgálatból származó mért és a Bragg-egyenlet alapján számolt eredményeket a $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ vegyület $\{201\}$ Miller-indexű síkjára vonatkozóan. A 8. ábra a $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ vegyület rácsparaméterének változását mutatja a nikkeltartalom függvényében. A rácsparaméter csökkenése arra utal, hogy a nikkeltartalom beoldódik a vegyületbe, melyet alátámaszt a mikroszondás elemzés eredménye is (lásd 3. ábra).

4. Összefoglalás

Kutatómunkánk során a nikkeltartalom (5, 200, 400, 800, 1800 ppm mennyiségű) hatását vizsgáltuk az Sn-0,7Cu ólommentes forrasanyag szövetszerkezetére, mechanikai tulajdonságaira és a Cu_6Sn_5 intermetallikus vegyületre. Az elvégzett vizsgálatok alapján az alábbi következtetések vonhatók le:

1. A szakirodalomból ismert, hogy a nikkeltartalom már kis mennyiségben adagolva is jelentős hatást gyakorol az Sn-0,7Cu forrasanyag szövetszerkezetére, a kezdetben hipereutektikus ötvözetet az eutektikus összetétel felé tolja el. Jelen kísérleti munkánkban megállapítottuk, hogy a szelektív forrasztási technológiában használt Sn-0,7Cu forrasötözet 800 ppm Ni-ötöztetés hatására válik teljesen eutektikusá, míg ennél nagyobb nikkeltartalomnál már hipereutektikus szerkezet figyelhető meg.

2. Megállapítottuk, hogy a nikkeltartalom jelentős hatást gyakorol a mechanikai tulajdonságokra is. 800 ppm tartalomig növeli az Sn-0,7Cu ötvözet szakitószilárdságát, folyáshatárát és keménységét, illetve csökkenti a nyúlását, amelyet a β -Sn szilárdoldat dendritek arányának csökkenése, illetve a $(\beta\text{-Sn} + (\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5)$ eutektikum mennyiségének folyamatos növekedése eredményez. A maximális szakitószilárdságot, folyáshatárt és keménységet, illetve minimális nyúlásértéket 800 ppm Ni-tartalomnál éri el, vagyis amikor a szövetszerkezet teljesen eutektikusá válik. A primer $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ fázis megjelenése a szövetszerkezetben a szilárdság csökkenését eredményezi.

3. A röntgendifrakciós-vizsgálat, illetve a mikroszondás elemzés alapján a szakirodalommal összhangban megállapítottuk, hogy az Sn-0,7Cu ötvözetbe adagolt nikkeltartalom hatására a Cu_6Sn_5 intermetallikus vegyületbe egyre több nikkeltartalom oldódik, ami a vegyület α rácsparaméterének csökkenését eredményezi. Az egyensúlyi Cu-Sn fázisdiagram szerint szobahőmérsékleten stabil η' - Cu_6Sn_5 monoklin rácsú vegyület nem volt a mintákban. A magas hőmérsékletű fázis szobahőmérsékleten stabil marad a nikkeltartalom hatására a $\eta \rightarrow \eta'$ allotróp átalakulás.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani *dr. Bánhidi Olivérnek* az ICP-vizsgálatokért, *Kissné dr. Svéda Mária* számára a SEM-felvételekért és a mikroszondás elemzésért, továbbá *Mikó Tamás* számára a szakitóvizsgálatok elvégzéséért.

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Dr. Nagy Erzsébet külön köszöni a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt támogatását. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalom

- [1] *K. J. Puttlitz, K. A. Stalter*: Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies, Marcel Dekker Inc., New York (2004)
- [2] *H. Ma, J. C. Suhling*: J. Mater. Sci. 44 (2009) pp. 1141–1158.
- [3] *G. Zeng, S. Xue, L. Zhang, L.*

- Gao, J. Mater Sci: Mater Electron 22 (2011) pp. 565–578.
- [4.] M. Felberbaum, T. Ventura, M. Rappaz, A. K. Dahle: JOM (2011) pp. 52–55.
- [5] I. T. L. Moura, C. L. M. Silva, N. Cheung, P. R. Goulart, A. Garcia, J.E. Spinelli: Materials Chemistry and Physics 132 (2012) pp. 203–209.
- [6] T. Ventura, S. Terzi, M. Rappaz, A. K. Dahle: Acta Materialia 59 (2011) pp. 4197–4206.
- [7] C. M. Gourlay, K. Nogita, A. K. Dahle, Y. Yamamoto, K. Uesugi, T. Nagira, M. Yoshiya, H. Yasuda: Acta Materialia 59 (2011) pp. 4043–4054.
- [8] K. Nogita: Intermetallics 18 (2010) pp. 145–149.
- [9] C. M. Gourlay, K. Nogita, J. Read, A. K. Dahle: Journal of Electronic Materials 39, 1 (2010) pp. 56–69.
- [10] B. L. Silva, N. Cheung, A. Garcia, J. E. Spinelli: Journal of Electronic Materials 42, 1 (2013) pp. 179–191.
- [11] F. Zhu, H. Zhang, R. Guan, S. Liu: Microelectronic Engineering 84 (2007) pp. 144–150.
- [12] N. Bai, X. Chen, Z. Fange: Journal of Electronic Materials 37, 7 (2008) pp. 1012–1019.
- [13] ASM Handbook, Vol. 3: Alloy phase diagrams, ASM International (1992) p. 318.
- [14] C. M. L. Wu, D. Q. Yu, C. M. T. Law, L. Wang: Journal of Electronic Materials 31, 9 (2002) pp. 928–932.
- [15] C. M. L. Wu, M. L. Huang: Journal of Electronic Materials 31, 5 (2002) pp. 442–448.
- [16] S.-H. Huh, K.-S. Kim, K. Suganuma: Materials Transactions 43, 2 (2002) pp. 239–245.
- [17] J. H. L. Pang: Lead Free Solder: Mechanics and Reliability, Springer, New York (2012)
- [18] J. Madeni, S. Liu, T. Siewert. http://www.boulder.nist.gov/div853/Publication%20files/NIST_AS_M_Pb_free_casting.pdf

MOLNÁR ALÍZ – KARDOS IBOLYA – MOLNÁR ISTVÁN – GÁCSI ZOLTÁN

Az ezüsttartalom hatása ólommentes forraszanyagok tulajdonságaira

A veszélyes anyagok korlátozásáról szóló európai uniós direktíva (Restriction of Hazardous Substances: RoHS) értelmében környezetvédelmi okok miatt az elektronikai készülékek gyártása során kerülni kell az ólomtartalmú forraszanyagok alkalmazását. Ebből következik, hogy az elmúlt években ugrásszerűen megnőtt az érdeklődés az olyan ólommentes forraszanyagok iránt, amelyek lehetővé teszik az elektronikai eszközök megbízható működését szélsőséges körülmények között is (pl.: nagy hőmérséklet, vibráció), és képesek túllépni az ólomtartalmú forraszanyagok terhelhetőségének határain. Cikkünkben SAC ötvözetekben az ezüsttartalom (1%, 2%, 3%, 4%) változása és a szövetszerkezeti, valamint a mechanikai tulajdonságok közötti összefüggést vizsgáltuk.

Bevezetés

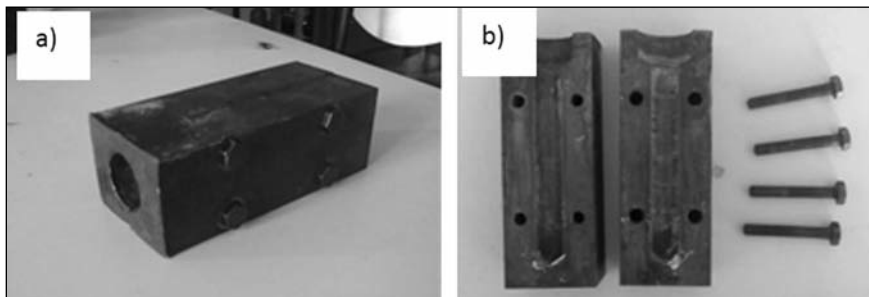
2006. július elsejétől tilos az ólomtartalmú forraszanyagok felhasználása az elektronikai termékek gyártása során. Átmenetileg kivételt képeznek a járművekbe beépítendő elektronikai termékek, viszont ma már több autópipari beszállító is ólommentes forraszanyagot használ. Az ólommentes forraszanyagok nem ismeretlenek a gyártástechnológiában, bár senki sem vitatja, hogy a több ezer évvel ezelőtt is használt eutektikus ón-ólom forraszanyagok széles körben elterjedtek és bizonyították a gyártóipar-

ban. Jelentős érdeklődés mutatkozik az ólom kivezetésével az olyan ólommentes forraszanyagok iránt, melyek eutektikus Sn-Ag és Sn-Ag-Cu (SAC) ötvözetek. Ezek az anyagok kb. 221 °C-on olvadnak a 183 °C helyett, amely az eutektikus Sn-37% Pb ötvözet olvadáspontja. Ez a tulajdonság nagyobb felhasználási hőmérsékletet tesz lehetővé [2]. Az alkalmazandó új ólommentes forraszanyagoknak számos követelménynek kell megfelelniük: nem tartalmazhatnak emberi szervezetre ártalmas anyagot, az összetevőknek hosszú távon rendelkezésre kell állnia, a jelenleg használt

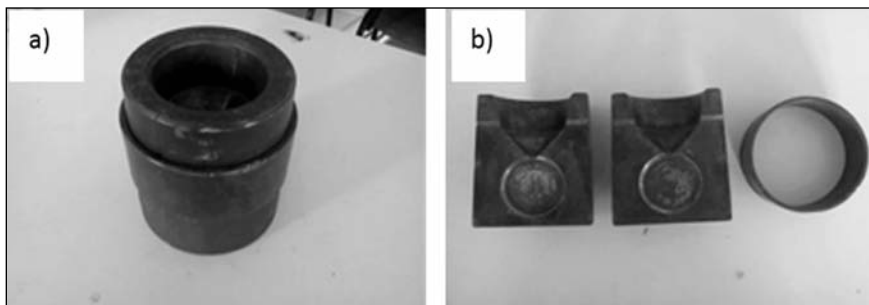
technológiákkal és elektromos alkatrészekkel kompatibilisnek kell lenniük, hogy a javítási problémák könnyen megoldhatók legyenek, és ne legyen drasztikus eltérés az Sn/Pb ötvözetek árához képest [3].

Az Sn-xAg-yCu ötvözetek legnagyobb hátránya, hogy a kapcsolódó alkatrészeknek 20-30 °C-kal nagyobb hőmérsékletet kell elviselniük, valamint a viszonylag nagy ezüsttartalmuknak köszönhetően drágábbak az ólomtartalmú forraszanyagokhoz képest. A SAC ötvözetek közül a legelterjedtebbek a közel eutektikus összetételű ötvözetek, melyek 3,0–4,0 tömeg% ezüst- és 0,5–1,0 tömeg% réztartalommal rendelkeznek [1,2]. Olvadáspontjuk 217 °C, ami a 221 °C-os eutektikus (96,5%Sn–3,5%Ag) hőmérsékletnél kisebb. Ez a hozzáadott réznek köszönhető, ami csökkenti az olvadáspontot és növeli a nedvesítést [3]. Az Sn-Ag-Cu fázisdiagramnak megfelelően három intermetallikus vegyület alakulhat ki, melyek a következők: Ag₃Sn, Cu₆Sn₅, Cu₃Sn [4].

Che és társai [5] 1%, 2% és 3% ezüstöt tartalmazó SAC ötvözetet



■ 1. ábra. A szakítópálca öntőformája öntés előtt (a) és szétszerelve (b)



■ 2. ábra. Az érempróba öntőformája öntés előtt (balra) és szétszerelve (jobbra)



■ 3. ábra. Az öntéssel készült szakítópálca és érempróba előterméke (a), valamint a kimunkált szakítópálca (b)

vizsgáltak, különös tekintettel az ezüsttartalom és a mechanikai tulajdonságok összefüggéseire, mint a nyúlás, az egyezményes folyáshatár és a szakítószilárdság. Megállapították, hogy a nagyobb ezüsttartalomhoz nagyobb szilárdság is társul. A

növekvő ezüsttartalom kisebb alakíthatóságot kölcsönöz a forraszkötésnek, ennek megfelelően kisebb élettartamot biztosít az elektronikai alkatrészeknek. Ez a megállapítás összhangban van Amagai, M. és társai [6] által elvégzett teszteredményekkel.

1. táblázat. Az olvasztási és az öntési paraméterek

Paraméter	Érték
Olvasztás hőmérséklete	350 °C
Öntőforma előmelegítésének hőmérséklete	230 °C
Olvasztás ideje az első öntés előtt	30 perc
Olvasztás ideje a második és harmadik öntéshez	10 perc
Öntőforma előmelegítésének ideje az első öntéshez (minimum)	1 óra
Öntőforma előmelegítésének ideje a második és harmadik öntéshez	7 perc

Ennek megfelelően, ahol lehet igyekeznek alacsony ezüsttartalmú mintákat használni.

Az ezüsttartalom egyértelműen befolyásolja az Ag₃Sn intermetallikus fázis mennyiségét és

az ónszemcsék méretét. A magas ezüsttartalom hatására a forraszanyag mikroszerkezetében jól dispergált intermetallikus fázis és kicsi ón szemcseméret mutatható ki, ami a forraszanyag nagyobb szilárdságát és jobb kifáradási ellenállását teszi lehetővé. Mindezt alátámasztja Terashima és társai [7] vizsgálata, akik termikus kifáradási vizsgálatuk alapján megállapították, hogy a nagyobb ezüsttartalmú forraszanyagoknak nagyobb a kifáradási élettartama.

Kísérletek

A vizsgált mintákat a kereskedelemben kapható és széles körben alkalmazott SAC105, SAC205, SAC305 és SAC405 forraszanyagok adták.

A próbatestek előállításánál két öntőformát alkalmaztunk, melyek az 1., illetve a 2. ábrán láthatók. Az első (1. ábra) egy olyan hengeres test előállítására alkalmas, melyből szabványos (DIN EN 50125) méretű szakítópálca munkálható ki. A második öntőformával (2. ábra) egy érempróba készíthető el, mely felhasználható csiszolat készítésére mikroszkópiai vizsgálathoz és keménységméréshez.

Az öntés során alkalmazott olvasztási és öntési paramétereket az 1. táblázat tartalmazza.

Az öntés során készült termékek a 3. ábrán láthatóak.

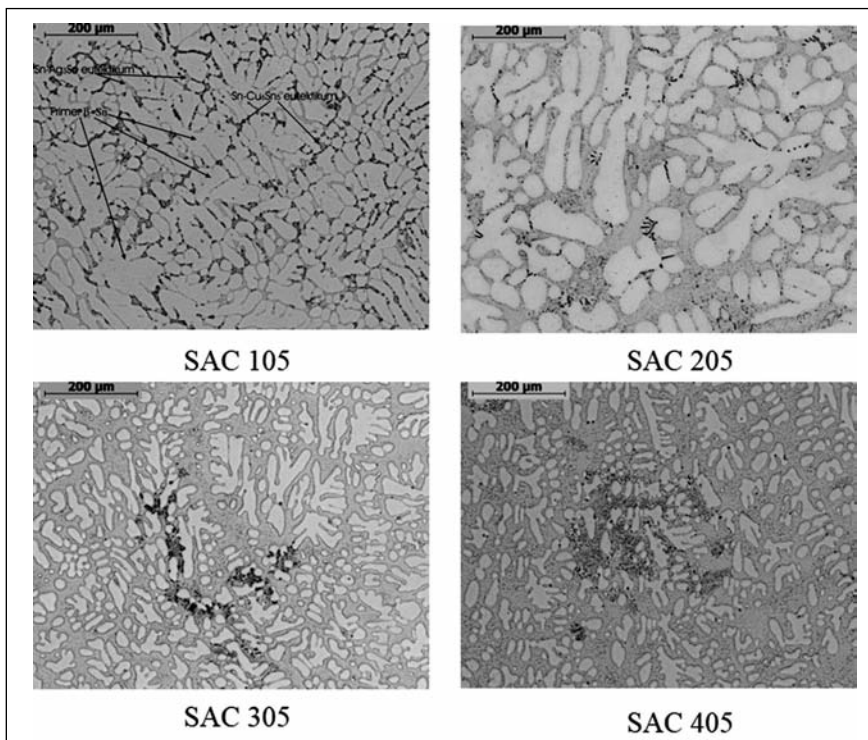
A vizsgált minták kémiai összetételét (2. táblázat) induktív-csatolt plazma (ICP) spektrometriával határoztuk meg.

Eredmények

A fénymikroszkópos vizsgálatok elvégzéséhez elengedhetetlen a forraszanyagokból származó próbatestek megfelelő előkészítése. A minták csiszolása során SiC csiszolópapírt alkalmaztunk. Ez esetben a csiszolási műveletet P1000 finomságú papíron fejeztük be. A csiszolást a minta polírozása követte, amelyet különböző minőségű posztókon és különböző méretű gyémánt szuszpenzióval végeztünk el. A polírozást szőtt posztón kezdtük 9 µm-os gyémánt szuszpenzióval, majd 3 µm-os szuszpenzióval folytattuk. Ezt követően bolyhos posztón ismét 3 µm-os gyémánt szuszpen-

2. táblázat. A vizsgált forraszanyagok összetétele

Minta-azonosító	Elemek (%)						
	Sn	Ag	Cu	Bi	Pb	Sb	Zn
SAC105	98,3273	1,15	0,514	< 0,005	0,0015	0,0011	0,0011
SAC205	97,2499	2,21	0,511	0,0010	0,0012	0,0167	0,0102
SAC305	96,156	3,35	0,485	< 0,005	0,0020	0,0012	0,0008
SAC405	95,1727	4,28	0,536	< 0,005	0,0032	0,0013	0,0018



4. ábra. A SAC 105, SAC 205, SAC 305 és a SAC 405 mintákról készült fénymikroszkópos felvételek (eredeti nagyítás: 100x)

zióval políroztunk. Befejezésül a végpolírozást kolloid szilikagéllal hajtottuk végre bolyhos posztón. A kolloid szilikagél azért előnyös, mert negatív töltésű SiO₂ részecskéket tartalmaz 8 és 11 közötti pH-val, amely finoman megmarja a minta felületét. Ezáltal a vizsgált mintákban nagyon jól láthatóvá válnak az Sn-Ag₃Sn és az Sn-Cu₆Sn₅ eutektikumok.

A fénymikroszkópos vizsgálatokat Zeiss Observer Z1m fénymikroszkóppal és a AxioVision Rel. 4.8 szoftverrel végeztük el. A 4. ábrán a vizsgált csiszolt-polírozott mintákról készült 100x nagyítású fénymikroszkópos felvételek láthatók. A felvételek alátámasztják az irodalomban is szereplő megállapítást, miszerint a SAC105 forraszanyagban a relatív nagyméretű primer β-Sn szemcsék mellett ritka előfordulással apró Ag₃Sn helyezkedik el a mátrixban. A SAC205-ös minta esetén kevesebb a primer β-Sn

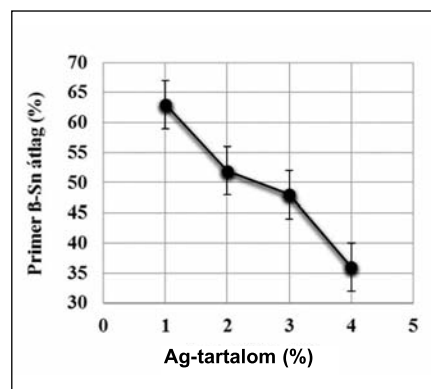
mennyisége, melyet helyenként több apró Ag₃Sn szemcse vesz körül. A SAC305-ös ötvözetben a primer β-Sn körül már összefüggő hálózatot hoz létre az Ag₃Sn. Itt a primer β-Sn szemcsék mérete is már sokkal kisebb. A SAC405-ös forraszanyagban az Ag₃Sn szemcsék jól diszpergáltak a mátrixban, a szemcsék közötti távolság itt a legkisebb, és itt a legkevesebb a primer β-Sn mennyisége.

A mintákban található primer β-Sn területarány meghatározásához digitális képelemzés segítségével minden mintán húsz látóteret vizsgáltunk meg. A digitális képelemzést az AxioVision képelemző program használatával hajtottuk végre. A SAC105 és SAC205 minták esetében világos látóterű megvilágítással készítettük a fénymikroszkópos felvételeket, majd ezeken a felvételeken az AxioVision képelemző program segítségével elvégeztük a

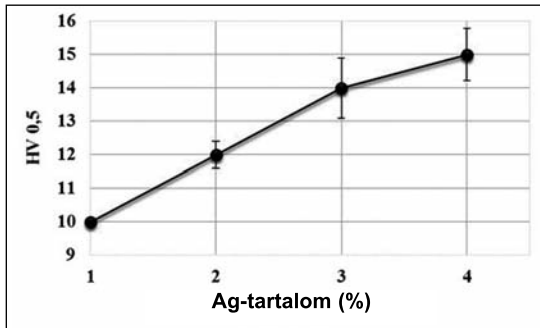
méréseket. A programban lehetőség van szürke és bináris képátalakításra. Először a szürke képen kontraszt- és fényerőbeállítást végeztünk, majd a sigma filter segítségével eltüntettük a zajokat. Ezt követően

végrehajtottuk a detektálást, vagyis elkülönítettük a mérendő objektumokat a háttértől. Az így előállított bináris képen még a „Fill Holes” művelet segítségével az apró, nem detektált területeket is hozzávettük a detektált objektumokhoz. Ezt követően elvégeztük a méréseket. A SAC305 és SAC405 minták esetén nem volt elég világos a fehér fényű megvilágítás, így sötét látóterű kontraszteljárást alkalmaztunk. Ezáltal a digitális képelemzéshez már megfelelő minőségű felvételt kaptunk, vagyis a primer β-Sn már elkülöníthető volt az Sn-Ag₃Sn és az Sn-Cu₆Sn₅ eutektikumoktól. A mérés gyakorlatilag az előző két mintához hasonlóan történt. Az AxioVision képelemző program segítségével a sötét látóterű megvilágítással előállított felvételeken kontraszt- és fényerőbeállítást végeztünk, majd szűrést végeztünk („Sigma filter”). Ezt követően végrehajtottuk a detektálást és eltávolítottuk a feleslegesen detektált objektumokat, végül elvégeztük a méréseket. A mérési eredmények az 5. ábrán láthatók, amelyek egyértelműen alátámasztják a fénymikroszkópos felvételeken látottakat, miszerint az ezüsttartalom növekedésével a primer β-Sn területaránya csökken.

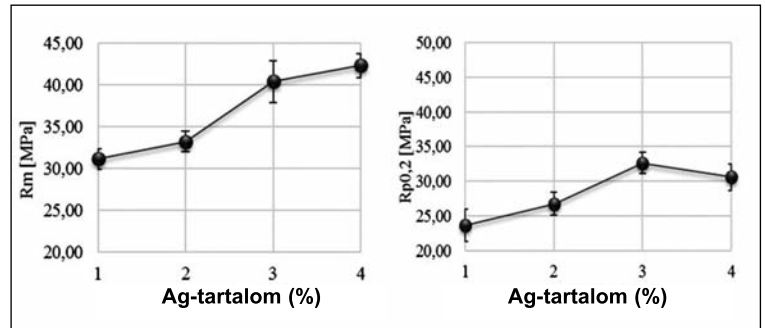
A mikrokeménység-mérést Instron gyártmányú Wilson Tukon 2100 B



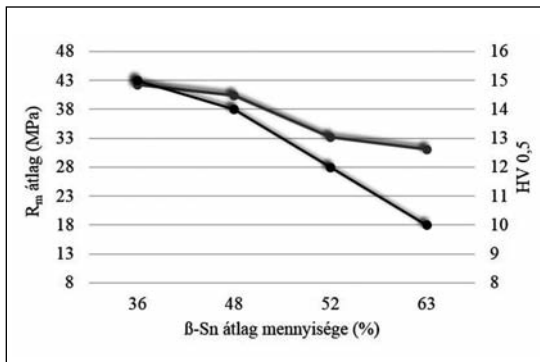
5. ábra. A digitális képelemzővel meghatározott primer β-Sn területarányának változása az ezüsttartalom függvényében



■ 6. ábra. A mikrokeménység-mérés értékeinek változása a növekvő ezüsttartalom függvényében



■ 7. ábra. A szakítószilárdság és az egyezményes folyáshatár értékeinek változása a növekvő ezüsttartalom függvényében



■ 8. ábra. A β-Sn mennyiségének hatása a vizsgált paraméterekre

típusú, Vickers elven működő berendezéssel hajtottuk végre. A vizsgálathoz mintaként tíz mérést végeztünk 0,5 kg terheléssel, 10 másodperces terhelési idővel.

A mikrokeménység-mérés eredményei a 6. ábrán láthatók. Jól megfigyelhető, hogy az ezüsttartalom növekedésével nő a forraszanyag keménysége, ami valószínűleg annak köszönhető, hogy a növekvő ezüsttartalommal egyre több Ag₃Sn intermetallikus részecske keletkezik, amelyek a tömbi anyagban nagy szilárdsági tulajdonságokkal rendelkeznek, így növelik a forraszanyag szilárdságát.

A szakítóvizsgálatokat Instron 5982 típusú univerzális anyagvizsgáló berendezéssel szobahőmérsékleten, 3 mm/perc szakítási sebességgel végeztük el. A szakítóvizsgálat eredményei alapján (7. ábra) megállapítható, hogy a szakítószilárdság és a folyáshatár értékei nőnek az ezüsttartalom növekedésével, ez alól kivételt képez a SAC405-ös minta, ahol a folyáshatár értéke minimálisan, de lecsökken a SAC305-ös mintához képest.

ötvezetek tömbi anyagában az Ag₃Sn mennyisége nő a növekvő ezüsttartalommal, és a nagy ezüsttartalom nagyobb számú Ag₃Sn részecskét és kevesebb mennyiségű primer β-ön kialakulását eredményezi. Ebből és az elvégzett mechanikai vizsgálatok eredményeiből is következik, hogy az apró intermetallikus részecskék növelik a forraszanyag szilárdságát (8. ábra). Így a rugalmassági modulus és a folyáshatár is nő. Az eutektikum mennyiségének növekedése a keménységértékek növekedését is eredményezi, melyet a szakirodalomban található eredmények is alátámasztanak [1–7].

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani dr. Bánhidi Olivérnek az ICP vizsgálatokért, Mikó Tamásnak a szakítóvizsgálatokért és Bodnárné Nyári Napsugárnak a keménységmérésért. Továbbá szeretnénk megköszönni a GLOB-METAL Kft.-nek a vizsgálatokhoz alkalmazott forraszanyagok biztosításáért.

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-

Összefoglalás

Cikkünkben a SAC (Sn-Ag-Cu) ólommentes forraszanyagok mikroszerkezeti és mechanikai tulajdonságainak változását vizsgáltuk az ezüsttartalom (1%, 2%, 3%, 4%) függvényében.

A fénymikroszkópi felvételek és a képelemzéssel végzett vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az ólommentes SAC

10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.-A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Eur-lex.europa.eu, Available: <http://eur-lex.europa.eu>. [Hozzáférés dátuma 2014. március 19.]
- [2] U. Böyük and N. Marasli: The microstructure parameters and microhardness of directionally solidified Sn–Ag–Cu eutectic alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 485, pp. 264–269., 2009.
- [3] <http://autotechnika.hu/uploads/files/archiv/2004/01/26-27.pdf>, *Kötéstechnika, Ólommentes forraszanyagok* 26–27. old., 2004/1.
- [4] Ma H. – Suhling J. C.: *Journal of Material Science* pp. 44:1141–58., 2009.
- [5] Che, F. X. – Poh, E. C. – Zhu, W. H. – Xiong, B. S.: Ag Content Effect on Mechanical Properties of Sn-xAg-0.5Cu Solders, 2007 9th Electronics Packaging Technology Conference, pp. 713–718., 2007.
- [6] M. Amagai: A Study of Nano Particles in SnAg-Based Lead Free Solders for intermetallic Compounds and Drop Test Performance, *Proc 56th Electronic Components and*, pp. 1170–1190., 2006.
- [7] Kariya Y. – Hossi T. – Terashima S. – Tanaka M. – Otsuka M.: Effect of Silver Content on Shear Fatigue Performance of SnAgCu Flip Chip Interconnects, *J. Electron Mater.*, Vol 33., pp. 321–328., 2004

Ólommentes forraszanyagok nedvesítésvizsgálata: Sn-Ag/Cu rendszer

Az ólommentes forraszanyagok egyik legtöbbet alkalmazott családja az Sn-Ag ötvözet. Vizsgálataink során különböző hőmérsékleteken és összetételben vizsgáltuk egy Sn-Ag ötvözet nedvesítését rézfelületen. Az ezüsttartalom növelésével csökken a peremszög, azaz javul a nedvesítés. A hőmérséklet emelésével viszont azt tapasztaltuk, hogy az Sn_5Cu_6 intermetallikus fázis mellett $SnCu_3$ összetételű fázis is megjelenik, valamint az Sn-Ag ötvözet a rézfelületet jelentős mértékben oldja, így a határfelület kráter alakú.

Az ólomtartalmú forraszanyagok fontos szerepet játszanak az ipar sok területén mind a mai napig. Különböző környezet- és egészségvédelmi megfontolások az ólomnak a köznap tárgyakra anyagaiból történő kivonását eredményezték. Az ólom többek között a gyermekek idegrendszeri fejlődésére nagyon káros hatású, ami a fent említett folyamatot megindította. Ennek köszönhetően az ólomot kivonták a festékiparból, a nyomdatechnikából, a gyermekjátékokból és az egyik legnagyobb mennyiségben ólomot felhasználó területéről, a lágyforrasztás forraszanyagaiból. Az uniós előírásoknak megfelelően azonban ezeket az ólomtartalmú forraszanyagokat fokozatosan kell kivezetni a technológiákból. A leggyakrabban alkalmazott, kétalkotós, ólommentes forraszanyagok az Sn/0,5–0,8% Cu és az Sn/3–4% Ag. Az ólom forrasztásra gyakorolt hatását biztosítandó a kutatásokban, sok esetben három- vagy többalkotós ötvözetek viselkedését vizsgálják [1]. Az ólommentes elektronikai forrasztóanyagok alkalmazására való átállást elsősorban a megoldatlan minőségbiztosítási nehézségek késleltetik. Az ilyen ötvözetek felhasználásakor gyakran jelentkezik óntükrizálódás, amely a gyártott eszközök működésében zavarokat, sőt zárlatot is okozhat. Emellett, a képződő intermetallikus fázisok miatt, a forrasztott kötés erőssége és tartóssága is nehezebben biztosítható.

Számos fémolvadék–szilárdfém pár esetében a nedvesítés során a

fémolvadék a szilárd alapfém oldja. Ebben az esetben az olvadék–szilárdfém határfelület nem marad sík, hanem kráterszerű mélyedés alakul ki. Az oldódással kísért nedvesítésre tipikus példaként hozzák fel az irodalomban az ónolvadék–bizmut rendszert [2]. *Sharif* és munkatársai Sn-Ag és Sn-Pb ötvözetek viselkedését hasonlították össze rézfelületen. A szubsztrát anyag nagyon gyors oldódását figyelték meg mindkét forrasztóanyag esetén a kezdeti stádiumokban. Megállapították, hogy a Sn-Ag esetében az alapfém nagyobb mértékben oldódik, mint a Sn-Pb ötvözet esetében. Meghatározták a réznek az Sn-Ag és Sn-Pb ötvözetekbe való beoldódásának az aktiválási energiáját. A Sn-Pb ötvözetbe (116 kJ/mol) a réznek a beoldódáshoz szükséges aktiválási energia kétszerese az Sn-Ag ötvözetéhez (54 kJ/mol) képest.

Kozlova és munkatársai az egyensúlyi (nemreaktív) és a nemegyensúlyi (oldódással kísért) nedvesítést és a forrasztóanyagban történő áramlásokat vizsgálták [3]. Cu-Ag ötvözeteket vizsgáltak rézfelületen. A réz beoldódása a cseppbe szignifikánsan megnövelte a csepp terjedési sebességét.

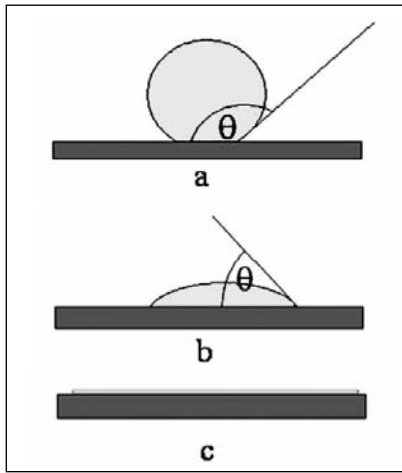
Gnecco és munkatársai három- és többalkotós ötvözetek nedvesítőképességét vizsgálták [1]. Au-In-Sn és Bi-In-Sn ötvözeteket vizsgáltak elsősorban rézfelületen. A nedvesítőképesség az ötvözet összetételétől függően változott. Oldódással kísért nedvesítés helyett különböző nedvesítési módok jelentkeztek. *Gnecco* és

munkatársai megfigyelték, hogy a szilárd–folyadék határrétegben különböző összetételű rétegek, vegyületrétegek alakulnak ki, illetve kialakulhattak elszigetelt foltokban is ilyen vegyületek a határfelületen. Megállapították, hogy az In-Sn rendszer nagy Sn-tartalommal nagyon hasonló nedvesítőképességgel rendelkezik, mint a Pb-Sn rendszerek. A háromalkotós rendszereknél megfigyelték, hogy minél nagyobb az In-tartalom, annál kisebb mértékben jelentkeznek a különböző rétegek, annál vékonyabbak lesznek, ezzel növelve az ötvözet nedvesítőképességét.

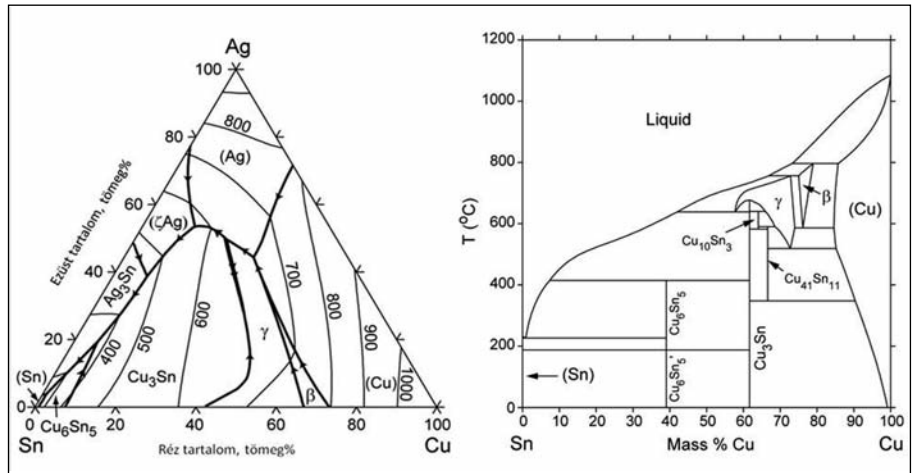
Yoon és kollégái a réz és nikkell hatását vizsgálták Sn-Ag ötvözetek esetén rézfelületen [4]. A Sn-Ag-Ni ötvözet esetében vizsgálták a nikkell hatására kialakuló intermetallikus fázisokat, és hasonlították össze a Sn-Ag-Cu ötvözetre vonatkozó tapasztalatokkal. A nedvesítési vizsgálatoknál az Sn-Ag-Cu esetében a nedvesítés jóval nagyobb volt, míg Ni jelenlétében a nedvesítés csökkent. A réznek tehát pozitív, míg a Ni-nek negatív hatása van a nedvesíthetőség szempontjából.

Warren és munkatársai [5] modellezték az oldódáskísérté nedvesítés jelenségét. Azt tapasztalták, hogy az Sn/Bi rendszerben a gőz-folyadék–szilárd vonal alakját és a folyadék területének mértékét az olvadékba beoldott komponensek határfelületről történő diffúziója befolyásolja. Számításuk közvetlen következménye, hogy az egyensúlyi forma létrejötte előre jelzi a csepp terjedését, az alapfém oldódását.

Yin és munkatársai a reaktív nedvesítés két alapvető típusa közti különbségeket vizsgálták [6]. Az egyszerűbb nedvesítés során az alapfém beoldódik az olvadékfázisba. A komplexebb folyamat magában foglalja nemcsak a beoldódást, hanem a határfelületen létrejövő vegyületképződést is. Az alapvető különbségeket



■ 1. ábra. A peremszög értelmezése: a) nemnedvesítés; b) nedvesítés; c) tökéletes nedvesítés esetén



■ 2. ábra. Ezüst-ón-réz háromalkotós egyensúlyi fázisdiagram [10] és az ón-réz kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [11]

a tanulmányaikban a tisztán csak oldódó Bi-Sn és a komplexebb, vegyületeket képző Au-Sn rendszereken keresztül vizsgálták. A határfelületen jelentkező intermetallikus fázisok rontják a kötés erősségét.

Az egyensúlyi és nemegyensúlyi nedvesítés modellezésével, a határfelületen ébredő erők viszonyaival foglalkozik Kaptay összefoglaló cikkében [7].

Irodalomkutatás alapján azt állapítottuk meg, hogy a fémolvadék-szilárd fém rendszert elsősorban vákuumban vizsgálták. Így vizsgálatunk célja az volt, hogy az Sn-Ag/Cu rendszer nedvesítési viszonyait vákuumban és forrasztófolyadék alkalmazása mellett is megvizsgáljuk, és az eredményeket összevessük, mivel a forrasztástechnológiában nagy szerepe van a forrasztófolyadékok alkalmazásának.

A nedvesítés értelmezése

A forrasztási folyamatot a folyadék-szilárd határfelület fizikai kémiai tulajdonságai határozzák meg, valamint a forrasztás elvégzéséhez használt környezet.

A peremszög az egymással kontaktusban lévő szilárd és folyékony fázis határfelületi viselkedésére jellemző. A nedvesítés mértékét a peremszöggel jellemezhetjük, mely a folyadék, gáz és a szilárd fázis érintkezési pontjában (ún. hármaspont) a folyadékcsepp kontúrájához húzott érintő és a szilárd felület síkja közötti szög a folyékony fázis

irányában (1. ábra) [8, 9]. Akkor figyelhető meg legjobban a nedvesítés, ha pl. egy kisméretű fémolvadékcseppet helyezünk el egy szilárd anyag sík felületén. Ekkor a fémolvadék jellegzetes alakot vesz fel, amely lehet gömb, félgömb vagy teljesen elterülő, attól függően, hogy a rendszerben milyen felületi feszültség és adhéziós energia uralkodik.

A peremszög és a határfelületi energiák között érvényes a Young-egyenlet:

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{cv} - \sigma_{cl}}{\sigma_{lv}} \quad (1)$$

ahol: σ_{cv} – a kerámia és a vákuum között érvényes határfelületi energia, J/m²

σ_{cl} – a kerámia és az olvadék között érvényes határfelületi energia, J/m²

σ_{lv} – az olvadék és a vákuum között érvényes felületi feszültség, J/m²

A Young-egyenlet (1) jelentősen egyszerűsödik, ha figyelembe vesszük a kerámia és a fémolvadék között érvényes, ún. adhéziós energiát, amely a definíció szerint:

$$W = \sigma_{cv} + \sigma_{lv} - \sigma_{cl} \quad (2)$$

Az adhéziós energia 0-nál mindig pozitívabb szám, mértékegysége szintén J/m². Minél nagyobb a W értéke, annál erősebb a fémolvadék és az alapfém, jelen esetben a fémolvadék és a szilárd fém közötti kölcsönös vonzás, azaz az adhézió.

Ha a (2) egyenletet az (1) egyen-

letbe helyettesítjük, a peremszögre a következő összefüggést kapjuk:

$$\cos\Theta = \frac{W}{\sigma_{lv}} - 1 \quad (3)$$

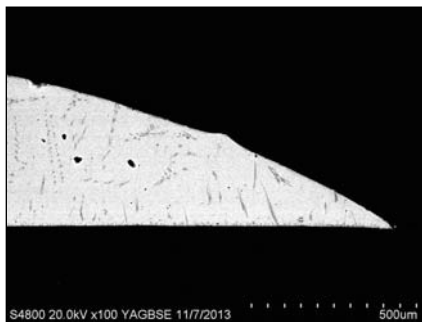
A peremszög értéke 0–180° értéket vehet fel, mely értékek, valamint az energiák arányai szemléletesen jellemzik a rendszerben uralkodó nedvesítési viszonyokat. A (3) alapján a peremszögnek különböző tartományai állapíthatók meg:

a) $\Theta \geq 90^\circ$: az olvadék nem nedvesíti a szilárd fémét, az adhéziós energia kisebb az olvadék felületi feszültségénél;

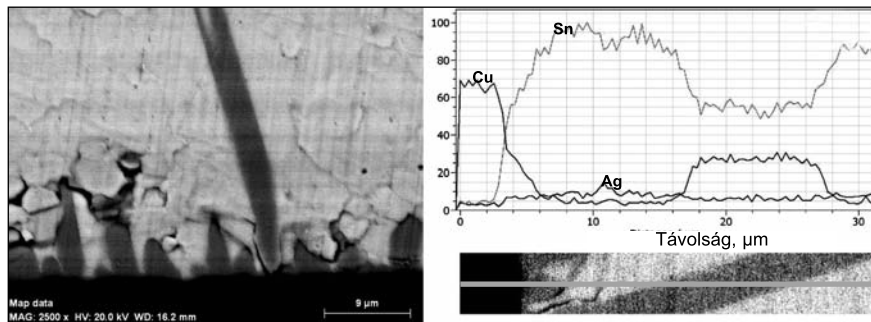
b) $\Theta < 90^\circ$: az olvadék nedvesíti a szilárd fémét; az adhéziós energia az olvadék felületi feszültségénél nagyobb (de kevesebb, mint annak kétszerese);

c) $\Theta = 0^\circ$: az olvadék tökéletesen nedvesíti a szilárd fémét; az adhéziós energia legalább kétszerese az olvadék felületi feszültségének [8].

Kutatásaink során ón-ezüst ötvözet nedvesítési viselkedését vizsgáltuk rézfelületen. Így tulajdonképpen egy háromalkotós rendszert kell vizsgálnunk. A 2. ábrán látható az ezüst-ón-réz rendszer háromalkotós fázisdiagramja. Kis ezüsttartalmú óntövezet alkalmazása során három intermetallikus fázis, az Ag₃Sn, a Cu₆Sn₅, illetve a Cu₃Sn keletkezésével is számolnunk kell. Esetünkben tehát az oldódással kísért nedvesítés jelensége mellett a reaktív nedvesítés is előfordulhat, azaz nemcsak beoldódási kráter keletkezhet, hanem a határfelületen vegyületfázis is.



■ 3. ábra. A 0,5% Ag-Sn/Cu rendszer keresztmetszeti csiszolata (levegőn, forrasztóvízzel 300 °C-on olvasztott minta)



■ 4. ábra. A levegőn, forrasztóvízzel 300 °C-on vizsgált 0,5% Ag-Sn/Cu rendszer szilárd/folyadék határrejtege, és annak vonal menti elemeloszlása

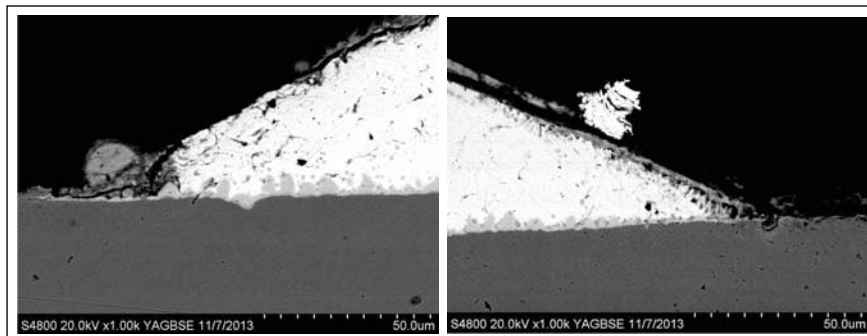
A kísérletek leírása

A nedvesítési kísérleteket kétféle berendezésben végeztük el. Egyik esetben a fémtani tanszéken lévő vízszintes csökemencében. Ebben az esetben levegőn dolgoztunk. Az oxidáció elkerülése érdekében a mintákra forrasztóvizet cseppentettünk (MSZ EN 29454-1:1999). A kísérlet során ebben az esetben a kemencét előmelegítettük a vizsgálati hőmérsékletre, majd a mintát a mintatartón elhelyeztük, és a kemencét egy sín segítségével a mintára rá tudtuk húzni. Így a minta a vizsgálati hőmérsékleten minden esetben csak a tervezett ideig volt hőn tartva, azaz 2 percig. A másik esetben hevítőmikroszkópot használtunk. Ez egy vákuumozható vízszintes csökemence. A hevítőmikroszkópban a mintát forrasztóvíz nélkül olvasztottuk meg, 10^{-4} mbar vákuumban. A hevítőmikroszkópban végzett kísérleteknél a mintát a még szobahőmérsékletű kemencében helyeztük el, és a kemencét a mintával együtt melegítettük a kísérleti hőmérsékletre. Amikor ezt a hőmérsékletet elértük, a rendszert 2 percig hőn tartottuk, majd a fűtést kikapcsolva hagytuk a mintát a kemencével együtt kihűlni. Ebben az esetben természetesen a minta jóval hosszabb időt tud kontaktusban tölteni az alapfémmel, azaz a szilárd fázisú diffúzióval is számolni kell.

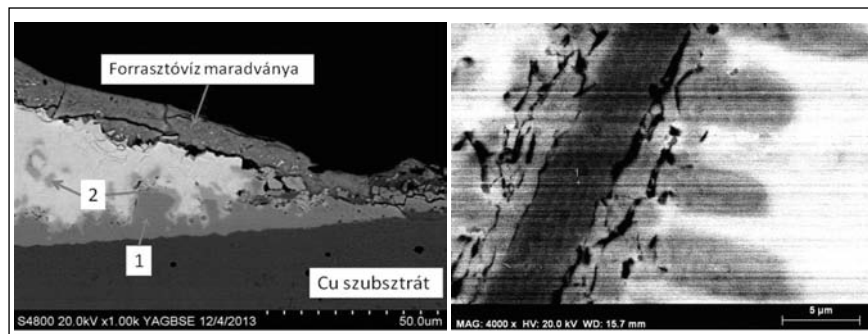
A nedvesítésvizsgálatok után a mintákat a felületükön lévő szennyeződéstől (forrasztóvízes kísérlet esetén a forrasztóvíz maradványaitól) megtisztítottuk, majd műgyantába ágyasztuk. A mintákat csiszoltuk, políroztuk, majd SEM-EDS-vizsgálatoknak vetettük alá.

1. táblázat. Sn-Ag olvadék peremszöge rézfelületen forrasztóvíz alkalmazása mellett, levegőn

A minta sorszáma és összetétele	Peremszög 300 °C-on 2 perc hőn tartás után	Peremszög 400 °C-on 2 perc hőn tartás után
Tiszta Sn	27	-
A1: 0,5% Ag + Sn	23,7	20,8
A2: 1% Ag + Sn	20,7	19,2
A3: 2% Ag + Sn	19,9	19
A4: 3,5% Ag + Sn	21	18
A5: 4% Ag + Sn	18,8	17,5



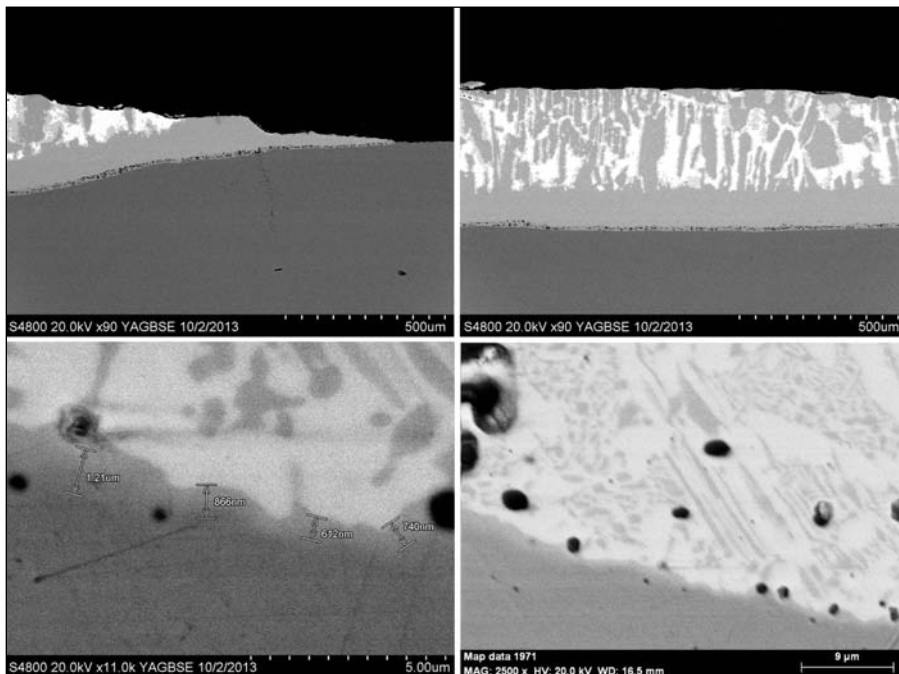
■ 5. ábra. A 2% Ag-Sn/Cu és a 3,5% Ag-Sn/Cu rendszer keresztmetszeti csiszolatának SEM-felvétele (a mintákat levegőn, forrasztóvízzel 300 °C-on kezeltük)



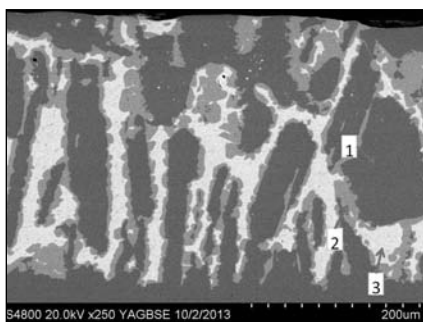
■ 6. ábra. A levegőn, forrasztóvízzel 400 °C-on vizsgált 0,5% Ag-Sn/Cu rendszer szilárd/folyadék határrejtege és egy tűkristály nagyított képe

A forrasztóvízzel levegőn végzett peremszögmérés eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat adatai alapján az ezüsttartalom hatására csökken a peremszög értéke, azaz javul a rendszerben a nedvesítés mértéke.

A 4. ábrán jól látható, hogy az Sn-Ag/Cu határrejtegen tús szerkezetű második fázis alakult ki. A vonal menti elemzés és az EDS-spektrum alapján megállapítható, hogy a határrejtegen kialakult túszerű képződmények



■ 7. ábra. A vákuumban 400 °C-on kezelt 0,5% Ag-Sn/Cu rendszer keresztmetszeti csiszolatának SEM-felvételei



■ 8. ábra. A 7. ábra jobb felső képén látható terület 250 × nagyítású SEM-felvétele

Sn_5Cu_6 összetételű intermetallikus fázisok. Nagyobb ezüstkoncentráció esetén a levegőn, forrasztóvízzel olvasztott mintáknál is kismértékű kráterképződés figyelhető meg (5. ábra).

Az ón-ezüst forrasztóanyag viselkedését rézfelületen 400 °C-on is vizsgáltuk levegőn, forrasztóvíz alkalmazása mellett. A 300 °C-on végzett kísérletek eredményeivel összehasonlítva, azt tapasztaltuk, hogy a forrasztóanyagban nem csak egyféle intermetallikus fázis azonosítható.

A 6. ábra bal oldali felvételén jól látható a kétféle intermetallikus fázis megléte, amelyek ridegek, ahogy a felvételen is látszik, már a hűlés közben is összeroppedeztek. Látható egy sötétebb szürke árnyalatú mag, amelynek a réztartalma 74 atom%,

ezüsttartalma 0% (1. jel), és erre rá-növe egy világosszürkébb intermetalloid, amelynek a réztartalma 53 atom% és az ezüsttartalma ugyancsak 0% (2. jel). A központi mag nagy valószínűség szerint SnCu_3 , míg a rákristályosodott rész Sn_5Cu_6 összetételű. A 6. ábrán jól látható, hogy az Sn-Ag ötvözet a rézalapanyagba krátert mart.

Olvasztás vákuumban

A 10^{-4} mbar vákuumban végzett kísérletek esetén nem használtunk folyasztószert. A mintát 400 °C kísérleti hőmérsékleten 2 percig tartottuk hőn. Az így kezelt minta keresztmetszeti csiszolatának SEM-felvételét a 7–8. ábrán mutatjuk be.

Az ezüstötvözet peremszöge ebben az esetben kb. 5° lett. A felvételeken jól látható, hogy a megszilárdult forrasztó mikroszerkezete teljes egészében más, mint a korábbi esetekben. Jól látható a beparódott kráter a rézfelületen.

A SEM-felvételek alapján látható, hogy az Sn-Ag/Cu határrétegben különböző összetételű és morfológiájú rétegek alakultak ki. A rézfelületen közvetlenül egy vékony, homogénnek tűnő ón-réz ötvözetréteg található. Ezt követően lemezes, szemcsés formában megjelenő Sn_5Cu_6 interme-

tallikus fázisú terület figyelhető meg. Ebben az esetben az is érdekes, hogy ennek a rétege nem tökéletes, mivel nagymértékben porózus. Ezt a sávot egy újabb, homogén, kiválásoktól mentes ötvözet rész váltja fel. A minta felső harmadában újabb intermetallikus kiválások vannak.

A rézfelület–forrasztóanyag határon kb. 0,8 µm vastag 72,3% Cu és 27,6% Sn-tartalmú réteg alakult ki, ami nagy valószínűség szerint Cu_3Sn fázist tartalmaz. Az ezt követő lemezes szerkezetű területben a sötétszürkébb fázisok Cu-tartalma 69%, ami azt jelenti, hogy ebben a rétegben is Cu_3Sn fázis alakult ki.

A 8. ábrán az 1. jelű hely összetétele tömegszázalékban: 61,02% Cu és 38,98% Sn. A 2. jelű helyé: 37,81% Cu és 62,19% Sn, míg a 3. jelű helyé: 1,44% Cu, 3,48% Ag és 95,08% Sn. Ebben az esetben az 1. és 3. ponttal jelölt helyen homogén szilárd oldat, míg a 2. jelölt helyen Sn_5Cu_6 fázis lehet.

Összefoglalás

Kísérleteink során ón-ezüst ötvözet nedvesítési vizsgálatával foglalkoztunk. Meghatároztuk különböző Ag-tartalmú ötvözetek peremszögét rézfelületen, levegőn, forrasztóvíz alkalmazása mellett 300 °C és 400 °C-on, valamint vákuumban 400 °C-on, forrasztóvíz alkalmazása nélkül. Megállapítottuk, hogy az ezüsttartalom növelésével csökken a peremszög.

Az Sn-Ag/Cu rendszer keresztmetszeti csiszolatán SEM-EDS-vizsgálatokat végeztünk. Megállapítottuk, hogy 300 °C-on levegőn, forrasztóvíz jelenlétében, a határfelületen és a forrasztóanyagban is Sn_5Cu_6 intermetallikus túrkristályok jelennek meg. A 400 °C-on végzett kísérletek esetében azt tapasztaltuk, hogy az intermetallikus túrkristályok egy központi SnCu_3 összetételű magból és egy rákristályosodott Sn_5Cu_6 összetételű rétegből állnak. A kialakult intermetallikus fázis összetételében tapasztalt különbség oka az, hogy a réz az ónban jobban oldódik nagyobb hőmérsékleten, így nagyobb rézkoncentráció alakul ki, ami pedig a SnCu_3 fázis megjelenésének kedvez.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.2.-A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként az Európai Unió támogatásával és az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Ezúton szeretnénk köszönetünket kifejezni Kaptay Györgynek szakmai tanácsaiért, Janovszky Dórának az ötvözetek elkészítéséért, valamint Márkus Zoltánnak, Molnár Jánosnének a minták előkészítésében nyújtott segítségével.

Irodalom

- [1] F. Gnecco, E. Ricci, S. Amore, D. Giuranno, G. Borzone, G. Zanicchi, R. Novakovic: Wetting behaviour and reactivity of lead free Au–In–Sn and Bi–In–Sn alloys on copper substrates, International Journal of Adhesion and Adhesives Volume 27, Issue 5, 2007, Pages 409–416.
- [2] Ahmed Sharif, Y. C. Chan: Dissolution kinetics of BGA Sn–Pb and Sn–Ag solders with Cu substrates during reflow, Materials Science and Engineering B106 (2004) 126–131.
- [3] O. Kozlova, R. Voytovych, P. Protsenko, N. Eustathopoulos: Non-reactive versus dissolutive wetting of Ag–Cu alloys on Cu substrates, J. Mater Sci (2010) 45:2099–2105.
- [4] Jeong-Won Yoona, Bo-In Noha, Bong-Kyun Kimb, Chang-Chae Shura, Seung-Boo Junga: Wettability and interfacial reactions of Sn–Ag–Cu/Cu and Sn–Ag–Ni/Cu solder joints, Journal of Alloys and Compounds, Volume 486, Issues 1–2, 3 November 2009, Pages 142–147.
- [5] J. A. Warren, W. J. Boettinger, A. R. Roosen: Modeling reactive wetting, Acta Materialia, Volume 46, Issue 9, 1998, Pp 3247–3264.
- [6] Liang Yin, Anjali Chauhan, Timothy J. Singler: Reactive wetting in metal/metal systems: Dissolutive versus compound-forming systems, Materials Science and Engineering: A Volume 495, Issues 1–2, 2008, Pages 80–89
- [7] Kaptay Gy.: Határfelületi jelenségek a fémesanyaggyártásban. 2. rész, A határfelületi összehúzó erő, BKL Kohászat, 142. évfolyam, 6. szám, 2009
- [8] N. Eustathopoulos, M. Nicholas, B. Drevet: Wettability at high temperatures, vol. 3 Oxford: Pergamon Materials Series
- [9] Kaptay Gy.: Kerámiával erősített fémmátrixú kompozitok gyártásának határfelületi vonatkozásai I. A határfelületi kritériumok levezetése, BKL Kohászat, 1997. 5–6. szám, 130. évf. 201–208.
- [10] <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcusn.html>
- [11] <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/cusn-w.jpg>

URBÁN PÉTER – KUN ÉVA – FERENCZI TIBOR – SÓS DÁNIEL – TÖRÖK TAMÁS

Fémfelületek finomtisztítása levegő-plazmasugaras kezeléssel

Felülettechnikai laboratóriumunkban számos kutatást végeztünk atmoszférikus nyomású plazmakezelő berendezésünkkel annak érdekében, hogy kifejlesszünk egy környezetkímélő, vegyszerek használata nélkül alkalmazható, újszerű felülettisztítási technológiát. Ebből a célból acéllemezeket mesterségesen szerves dimetil-szulfoxiddal elszennyeztünk, majd több lépésben plazmalánggal tisztítottunk. A felületi tisztaság és a tisztítás hatásfokának meghatározására ködfénykissüléses optikai emissziós spektroszkópot (GD-OES) használtunk. Jelen vizsgálat eredményei bebizonyították, hogy ezen technológia felülmúlja a hagyományos felülettisztítási eljárásokat, és alkalmas lehet helyettesíteni azokat.

1. Bevezetés

Az atmoszférikus plazmakezelési eljárások ugyanúgy elterjedőben vannak a hagyományos anyagtechnológiai eljárásoknál, mint a csúcstechnikájú ipari környezetben. Mindamellet ezen felületkezelési technikák, a plazma-felülettisztítás és a plazma-

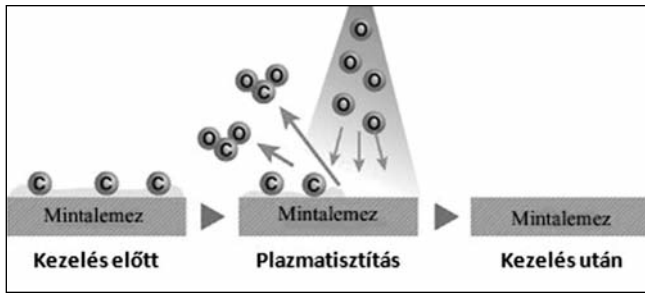
polimerizáció még mindig fejlődő fázisban vannak, ami tovább ösztönöz arra, hogy kutassuk ezek újabb felhasználási lehetőségeit, mint például a fémek felületén létrehozható vékony védőrétegek kialakításának módjait. Hidegen hengerelt acélok például előkezeltek, és gyakran különböző hagyományos technikák-

kal bevonatokat alakítanak ki felületükön, ezen a területen is van még lehetőség további vizsgálatokra, fejlesztésekre.

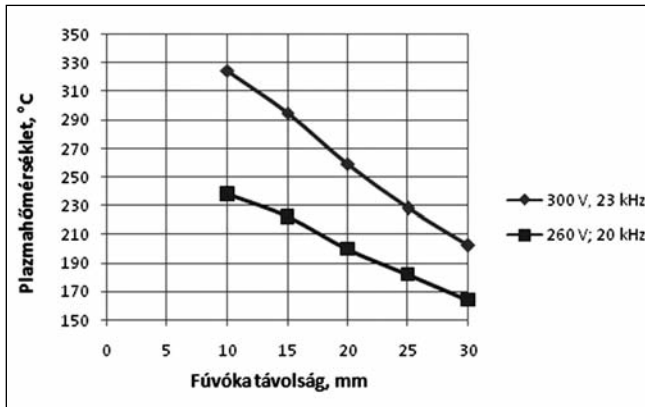
2. Felülettisztítás atmoszférikus plazmával

Az atmoszférikus plazmaberendezés mindig 1 bar nyomáson üzemel. A plazmahőmérséklet és a tisztítás hatásfoka a gázösszetételtől függ. Nagy előnye, hogy a működtetéshez nincs szükség vákuumra. Viszonylag alacsony hőmérsékletű a plazmaláng, a töltött részecskék sűrűsége pedig 10^{11} – 10^{19} cm⁻³ [1]. A plazmatisztítás elvét az 1. ábra szemlélteti.

A bevonatolási és ragasztási eljárásoknál az adhézió és a nedvesíthetőség a két legfontosabb felületi tulajdonság. Plazmakezeléssel sok idő és



■ 1. ábra. Sematikus ábra a plazmatisztítás működéséről [2]



■ 3. ábra. Plazmahőmérséklet a frekvencia és fúvókatávolság függvényében (Plasmatreat mérései) [3]

vegyszer takarítható meg, azaz gazdaságos és környezetbarát technológia [3].

2.1. A felületi tisztaság ellenőrzése

Többféle módszer létezik a felületi tisztaság meghatározására, ezek két kategóriába sorolhatók: direkt és indirekt módszerek. A direkt módszereknél közbenső lépés nélkül mérjük a kívánt elemeket, szennyezőket. Indirekt eljárásoknál általában fel kell oldani a mintát, illetve le kell oldani a szennyezőket a felületről, és az így nyert oldatot analizáljuk. Néha szükség van mindkét módszertípus alkalmazására, amelyek kiegészítve egymást, biztosítják a felületi szennyeződések detektálhatóságát [4].

Direkt módszerekkel könnyen dolgozhatunk, és nincs szükség oldatok készítésére vagy egyéb roncsoló, időigényes előkészítő eljárásokra. Néhány direkt eljárás: vizuális ellenőrzés, mikroszkópos vizsgálatok, kontaktzög, GD-OES (glow discharge optical electron spectroscopy), OSEE (optically stimulated electron emission), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), SEM (scanning electron microscopy), AES (Auger electron spectroscopy), SIMS és SNMS (se-

condary ion or neutron mass spectrometry), FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy). Az indirekt meghatározási módszereknél oldószereket alkalmaznak, hogy a felületi szennyeződésekeltávolítására. Oldja a sósavat, ezáltal mint modell korróziós oldat, felhasználható az acélok sósav okozta korróziós jelenségeinek tanulmányozásánál [5].

Felülettisztítási kísérleteinkhez a Plasmatreat által gyártott Plasmatreat AS 400-as laboratóriumi kisberendezést használtuk, melyet a Miskolci Egyetem Műszaki, Anyagtudományi Kar Metallurgiai és Öntészeti Intézet laborjában üzemeltetünk.

A berendezést európai uniós projekt keretében szereztük be. A legnagyobb lehetőség a felülettisztítási technikák fejlesztésében rejlik, különböző felületállapotú és összetételű anyagokkal.

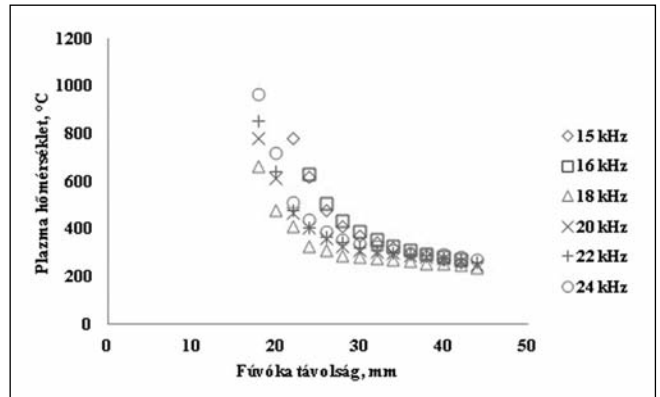
A plazmagenerátor FG5000 típusú, dupla rezgőkörrel, csúcs IGBT és MSOFET teljesítmény-félvezetőkkel.

A berendezés üzembe helyezése után elsőként a plazma hőmérsékletét határoztuk meg két változó, a frekvencia és a fúvókatávolság alapján. Az eredmények a 2. ábrán láthatóak, amelynek hasznossága a különböző összetételű felületek miatt fontos, hiszen vannak olyan anyagok, amelyek nem képesek elviselni magasabb hőmérsékletet még rövidebb

3. A kísérlethez használt anyagok és eljárások

A mérésekhez használt acéllemezeket, melynek összetétele az 1. táblázatban látható, csiszoltuk majd políroztuk. A mintákat ultrahangos tisztítóban acetonnal tisztítottuk 30 percig, majd 5%-os sósavban pácoltuk annak érdekében, hogy elérjük a lehető legtisztább kiinduló felületet.

A kísérlethez használt dimetilszulfoxidot (DMSO) a KAT-CHEM Kft.-től vásároltuk. A DMSO folyadék enyhén savas, közepesen korrozív. Aprotikus oldószer, amely poláros és nem poláros vegyületeket is old, ezért



■ 2. ábra. Plazmahőmérséklet a frekvencia és fúvókatávolság függvényében (fúvóka típusa: PTF 2638-1)

jól alkalmazható a felületi szennyeződésekeltávolítására. Oldja a sósavat, ezáltal mint modell korróziós oldat, felhasználható az acélok sósav okozta korróziós jelenségeinek tanulmányozásánál [5].

Felülettisztítási kísérleteinkhez a Plasmatreat által gyártott Plasmatreat AS 400-as laboratóriumi kisberendezést használtuk, melyet a Miskolci Egyetem Műszaki, Anyagtudományi Kar Metallurgiai és Öntészeti Intézet laborjában üzemeltetünk.

A berendezést európai uniós projekt keretében szereztük be. A legnagyobb lehetőség a felülettisztítási technikák fejlesztésében rejlik, különböző felületállapotú és összetételű anyagokkal.

A plazmagenerátor FG5000 típusú, dupla rezgőkörrel, csúcs IGBT és MSOFET teljesítmény-félvezetőkkel.

A berendezés üzembe helyezése után elsőként a plazma hőmérsékletét határoztuk meg két változó, a frekvencia és a fúvókatávolság alapján. Az eredmények a 2. ábrán láthatóak, amelynek hasznossága a különböző összetételű felületek miatt fontos, hiszen vannak olyan anyagok, amelyek nem képesek elviselni magasabb hőmérsékletet még rövidebb

1. táblázat. A vizsgálathoz használt minták főbb elemi összetevői

Elem	Tömeg%	Elem	Tömeg%
C	0,023	N	0,025
Mn	0,192	S	0,005
Al	0,050	P	0,004
Cu	0,047	Si	0,004
Cr	0,040	Mo	0,002
Ni	0,017	V	0,002
Co	0,007		

ideig sem. A mérések alapján tudunk olyan beállítást alkalmazni, amely alkalmassá teszi azt plazmakezelésre, például műanyagok ragasztásánál, feliratozásánál és festésénél is. Egyik kulcsfontosságú tényező a fúvóka távolsága a kezelendő felületről.

Méréseinkhez K-típusú termoelem párt használtunk. A 2. ábrán az 1000 °C feletti értékeket nem ábrázoltuk, mert a termoelem nem volt képes magasabb értékeket mérni, 8 mm fúvókátávolság alatt a mérőeszköz felizzott és nem működött tovább. A 8–18 mm közötti tartományban az 1000 °C feletti hőmérséklet miatt más hőmérsékletmérési elvet alkalmazva, további méréseket fogunk végezni.

A 2. ábrán látható méréseink hasonlóságot mutatnak a Plasmatrear cég által mért adatokkal, amelyeket a 3. ábrán szemléltetünk.

4. Felülettisztaság mérése GD-OES technikával

Acélminták felületi tisztaságának mérésére gyakran használják a ködfénykísüléses optikai emissziós spektroszkópiát (GD-OES). A berendezés képes elemi összetételek vizsgálatára, szilárd anyagok felszínétől befelé haladva. Az általunk használt Horiba Jobin Yvon GD Profiler2 berendezés többretegű bevonatrendszerek vizsgálatára is alkalmas az alábbi előnyös funkciókkal:

- Mélységanalízis, szilárd vezető és nem vezető mintákon 200 µm mélységig;
- Bevonatos vagy többretegű anyagrendszerek tömbanalízise;
- Polikromátorával 46 elem egyidejű elemzésére képes, amelyek C, H, O, N, P, S stb. a szerves anyagszennyezők fő alkotóelemei;
- Monokromátora segítségével további elemek detektálhatók és mérhetők.

Döntésünket a GD-OES technika mellett a felületi széntartalmú szennyeződések könnyű detektálása indokolta. A méréseket a következő beállításokkal végeztük el: porlasztási teljesítmény: 25 W, argon nyomása: 500 Pa, porlasztási idő: 100 másodperc.

5. Mérési eredmények kiértékelése

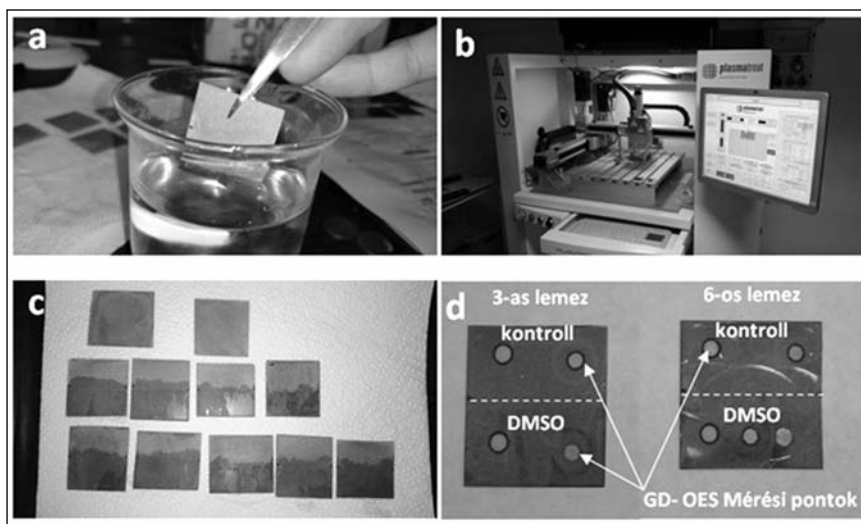
Az előkészített acélmintákat (csiszol-

ás, polírozás) ultrahangos tisztítóban kezeltük acetonnal 25 percig 30 °C-on. A lemezeket 5%-os sósavoldatban marattuk 120 másodpercig, majd desztillált vízzel öblítettük le és szárítószekrényben megszáritottuk annak érdekében, hogy minden oxidot és szennyezőt eltávolítsunk a felületről. Másik célja a maratásnak, hogy növeljük a felületi nedvesíthetőséget a DMSO-val szemben, mert a pusztán polírozott lemezeket nem nedvesítette megfelelően ahhoz, hogy a kísérlethez szükséges, egyenletes felületi mesterséges szennyezőréteget létrehozunk.

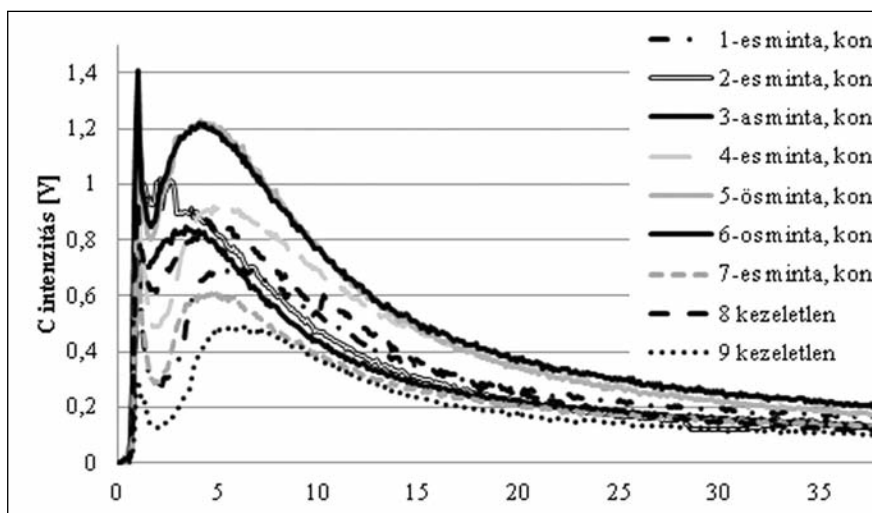
A mintalemezeket DMSO-oldatba mártottuk úgy, hogy a lemez félig merüljön el, majd a felesleget papírral itattuk fel és megszáritottuk. Célunk

az volt, hogy olyan mesterséges szennyezőréteget hozzunk létre, amely jól detektálható és bármikor megismételhető, kivitelezhető legyen akár más anyagtípusokon is. A DMSO szennyezőréteg vastagsága körülbelül 0,6 µm volt, melyet profilometriás méréssel határoztunk meg.

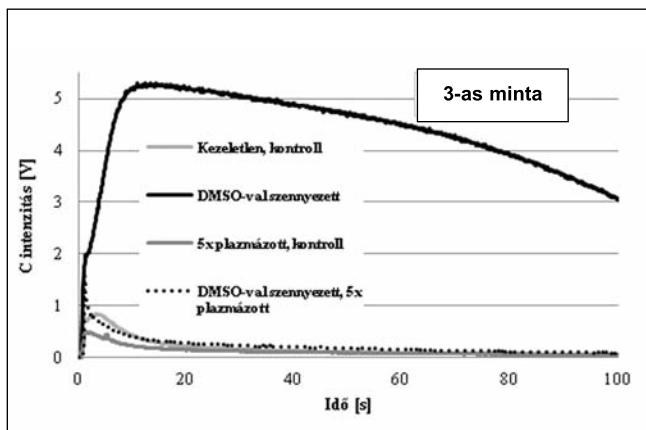
A GD-OES-technikával nehézkes a minta kéntartalmának vizsgálata, drága és időigényes kalibrációt igényel, ezért vizsgálataink alatt a jól detektálható karbon jelintenzitását mértük, amely jó mércéje a felületen lévő szerves szennyeződésnek. A mintalemezek felületét kétfelé osztva, az egyiket elszennyeztük, a másik oldalt pedig tisztán hagytuk. Két mintalemezt kezeletlenül hagytunk kontrollminta céljából.



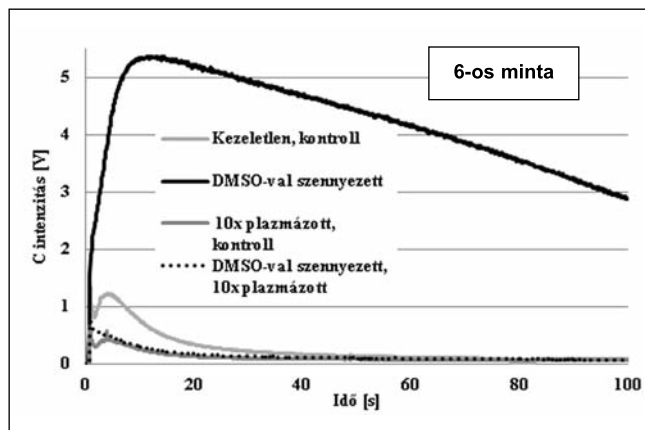
■ 4. ábra. Mintalemez DMSO-ba való mártása (a), Plasmatrear AS 400 (b), mártott minták szárítás előtt (c), plazmatisztított és GD-OES vizsgált lemezek (d)



■ 5. ábra. GD-OES mélységprofil-elemzés mért értékei (relatív intenzitások) a minták kezeletlenül, kontroll oldalán



■ 6. ábra. GD-OES mélységprofil-elemzés mért értékei az 5x plazmatisztított mintalemezen



■ 7. ábra. GD-OES mélységprofil-elemzés mért értékei a 10x plazmatisztított mintalemezen

A felületi karbon tartalmat plazma-kezelés előtt mindegyik lemezen megvizsgáltuk annak érdekében, hogy meghatározhassuk a tisztítás hatásfokát (4. ábra).

A plazmakezelő berendezés fő beállított paramétereit:

- Frekvencia: 15 kHz
- Fúvókatávolság a felülettől: 9 mm
- Pásztázási sebesség: 1 m/min
- Légáram: 2 m³ h⁻¹

A fenti plazmaparamétereket, mint optimálisan használhatót az elő-kísérletek során állapítottuk meg. A felület tisztítása végett a mintalemezeket 1, 3, 5 és 10-szer pásztáztuk végig a plazmalánggal.

A 6-os és 7-es ábrán ábrázoltuk az ötször és tízszer kezelt lemezek GD-OES vizsgálati eredményeit. Az egyszer és háromszor tisztított felületek nem tisztultak nagymértékben, viszont szignifikánsan mérhető volt a kezelés hatása.

Az 5. ábra mutatja be a kiinduló felületi szennyezőanyagokat. A felületi karbon tartalom jól demonstrálja, hogy akármennyire is körültekintőek voltunk a tisztítással plazmakezelés előtt, maradt a felületen szennyező. Ezek a kiinduló mérések hozzájárultak ahhoz, hogy megállapítsuk az alkalmazott plazmatisztítás hatásosságát.

A 6. ábrán látható, hogy öt egymás utáni plazmapásztázás elég volt ahhoz, hogy a DMSO-val szennyezett felület az eredeti, kiinduló tisztaságot elérje. A kontroll oldal mérési eredménye viszont jelzi, hogy a pásztázások számának növelésével még ennél is nagyobb felületi tisztaságot tudunk elérni.

A 7. ábrán látható, hogy a tízszeri plazmatisztítás igen biztató eredményekkel kecsegtet, mert a kezelés után a mesterségesen szennyezett és tisztán hagyott kontroll felületet sikerült a kiinduló állapot alá tisztítanunk. A mintalemez két oldala között gyakorlatilag nem tudunk különbséget tenni. A kontroll oldal az ötszöri plazmatisztítás után már nem tisztult tovább összehasonlítva a tízszeri pásztázás mérési eredményeivel. Az eredmények további kutatásokra adnak okot, jövőbeli vizsgálatainkhoz a plazmatisztítást fogjuk előnyben részesíteni a hagyományos tisztítási technikákkal szemben.

6. Összegzés

Méréseink eredményei azt igazolták, hogy a mesterségesen elszennyezett mintáink felületéről sikeresen eltávolítottuk a felvitt szennyezést az atmoszférikus plazmakezelő berendezéssel.

Az ötször plazmakezelt mintalemezeket tökéletesen meg tudtuk tisztítani a mesterségesen felvitt DMSO-rétegtől, azaz a felületi szennyező koncentrációja az eredeti szennyező koncentráció alá csökkent.

A kontroll felületek ötszöri tisztítása már elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy elérjük az atmoszférikus plazmakezeléssel a lehető legtisztább felületet, ennek bizonyítéka, hogy tízszeri pásztázással sem tudtuk tovább csökkenteni a felületi szennyezőanyag tartalmát, amely végül is jóval kisebb lett a kiinduló állapotnál.

Tervezzük, hogy a későbbiekben inkább az atmoszférikus plazmakeze-

lést alkalmazzuk a hagyományos tisztítási eljárással szemben, hiszen gyorsabb, tisztább felületet kapunk, és egyben környezetkímélőbb is.

7. Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Schütze, A. – Jeong, J. Y. – Babayan, S. E. – Park, J. – Selwyn, G. S. – Hicks, R. F.: The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources. IEEE Transactions on Plasma Science 26(6) 1687–1694. 1998
- [2] http://www3.panasonic.biz/ac/e_download/fasys/plasma/plasma 17.01.2014.
- [3] www.plasmaclean.com 17.01.2014.
- [4] www.pprc.org/pubs/techreviews/measure/metypes.html 01.11.2014.
- [5] Rastogi, R. B. – Singh, M. M. – Singh, K. – Maurya, J. L.: Electrochemical behaviour of mild steel in dimethyl sulphoxide containing hydrochloric acid. Portugaliae Electrochimica Acta 28(6) 359–371 2010

Vékonybevonatos felület-előkezelések ólommentes ónforrasztáshoz

Egészségünk és környezetünk védelme érdekében az iparban alkalmazott fémek és ötvözetek folyamatos fejlesztést igényelnek. Számos járműipari alkalmazáshoz kapcsolódó biztonságtechnikai, vezérlési és egyéb elektronikai feladatot ellátó nyomtatott áramköri lapok már többnyire ólommentes ónforrasztással készülnek, melyhez hozzá kell igazítani a forrasztandó fémes vezető felületek bevonatainak tulajdonságait. E területen leggyakrabban használt felületi bevonatok a nikkel, nikkelfoszfor, arany és ezüst alapúak. Jelen rövid tanulmányban elsődlegesen a kontaktredukciós mártó eljárással leválasztható ezüstbevonatok rézen való kialakítását befolyásoló kísérleti körülmények hatását, továbbá az ezüstfilmek korróziós viselkedését tárgyaljuk, melyek vizsgálatára a FORR-ÁSZ projekt keretében került sor. A leválasztott vékony ezüstretegek szennyezőelem-tartalmát és a réz-ezüst interdiffúziós keveredésének következményét GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) és SNMS (Secunder Neutral Mass Spectrometry) mélységprofil analitikai vizsgálatokkal követtük nyomon.

1. Bevezetés

A Metallurgiai és Öntészeti Intézetben már több évtizedes hagyománya van a felülettechnikai kutatásoknak, amelyek közül a forrasztástechnikai területhez a kémiai nikkellebevonatok (ENP=Electroless Nickel Plating) ku-

tatását sorolhatjuk [1]. Nyomtatott áramköri lapok gyártásánál ugyanis elterjedten alkalmazzák a kémiai nikkelfoszfor bevonatokat a forrasztásra váró csatlakozó felületek előkészítésénél. Ebben az iparágban egyébként ehhez a feladathoz általában az

1. táblázatban összefoglalt megoldások

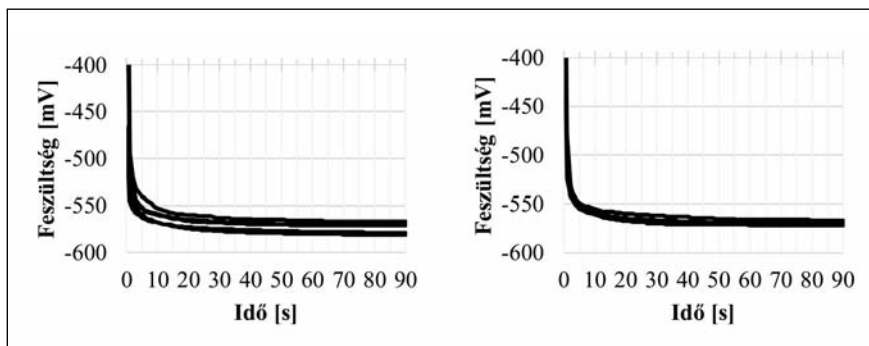
sokat használják réz hordozókon [2]. Az 1. táblázatból jól kivehető, hogy mennyire vékony fémbevonatokat alkalmaznak, különösen az ezüst és az arany esetében. Az anyagtakarékosság ellenére azonban mindegyik bevonattípusnak meg kell felelnie valamennyi minőségi előírásnak, melyek között nem elhanyagolható az esetleges korróziós károsodások megelőzése sem.

Kutatómunkánk során elsődleges célunk az volt, hogy néhány kontaktredukciós ezüstözési technikát laboratóriumi körülmények között kipróbáljunk annak érdekében, hogy az ilyen típusú vékonybevonatok előállításáról és nagyműszeres mélységprofil-elemzéses vizsgálati lehetőségekről bővebb ismereteket szerezzünk.

2. Laboratóriumi kísérletek

Kísérleteinket egyfajta mártóezüstöző leválasztási módszer laboratóriumi kidolgozásával kezdtük, hogy részleteiben is megismerjük a levá-

Megnevezések angolul	Felületkezelés módja	Tipikus alkalmazás és bevonatvastagság
HASL (Hot Air Surface Leveling)	Túziónozással bevonás forrólevegő-képes vastagságszabályozással	Forrasztandó felület (pad) megfelelő borítása
Lead Free HASL	HASL ólommentes ónolvadékkal	Forrasztandó felület (pad) megfelelő borítása
Immersion Tin (Imm Sn)	Ónozó oldatba mártással kémiai bevonatképzés (kontaktredukciós ónozás)	0,5 ... 1,3 μm
Immersion Silver (Imm Ag)	Ezüstöző oldatba mártással kémiai bevonatképzés (kontaktredukciós ezüstözés)	0,1 ... 0,3 μm
OSP/Entek (Organic Soldering Preservative)	Szerves (felületi oxidációt gátló adalékot tartalmazó) védőfilm	0,1 ... 0,6 μm
Immersion Gold (Imm Au)	Aranyozó oldatba mártással kémiai bevonatképzés (kontaktredukciós aranyozás)	Au alatt Ni: 2,5 ... 5 μm Au: 0,05 ... 0,1 μm
Hard Gold	Kemény arany	Au alatt Ni: 3,2 ... 3,8 μm Au: 0,6 ... 1 μm



■ **1. ábra.** Mártóezüstöző oldatba mérített réz mintalemezek potenciáljának változása (telített kalomel elektróddal, mint állandó potenciálú referenciával szemben) szerves oldószerben zsírtalanított (bal), illetve mechanikai úton, súrolással alaposan megtisztított mintalemezek esetében (jobb), a mártási idő függvényében

lasztási körülmények hatásait és az esetlegesen felbukkanó kedvezőtlen, például a felületi korróziós jelenségek alapvető kiváltó okait. A bevonásra szánt vékony rézlemez (Imaro/Eltech termék) felületi érdessége $R_a \approx 0,24 \mu\text{m}$ volt a fényes felületükön [3]. A mintegy $90 \mu\text{m}$ vastagságú rézlemeznek általában ezt a fényesebb hordozó felületét minősítettük ezüstözés után. A mintákat nagyteljesítményű, vékonyrétegek elemzésére alkalmas ködfénykisüléssel optikai emissziós spektrometriával (GD-OES, Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) és másodlagos semleges részecske tömegspektrometriával (SNMS, Secondary Neutral Mass Spectrometry) vizsgáltuk.

2.1. Előkísérletek: rézfóliák mártóezüstözése

Mivel az iparban egyre inkább fontos szempont a környezetvédelem és az energiatakarékosság, ezért a kísérletekhez egy ciánmentes kontaktredukciós módszert választottunk, olyat, amely a galvántechnikai leválasztási módszerekkel szemben még külső elektromos áramot sem igényel [4].

A kontaktredukciós ezüstözés módszere három fő lépésből áll:

- felülettisztítás
- pácolás
- ezüstöző fürdőbe mártás.

A felülettisztítás elengedhetetlen lépése minden felülettechnikai eljárásnak. A vékony rézlemez felületét először vegyileg zsírtalanítottuk (PUR mosogatószerrel, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ -os csapvízzel és szivaccsal), majd az alaposabb tisztítás érdekében huszonöt percre

acetonos fürdőben ultrahang-besugárzással kezeltük.

A pácolás $\sim 2\%$ -os HNO_3 oldatban történt, idejét korábbi tapasztalatok alapján három és hét perc közöttinek választottuk. A túl hosszú pácolási idő túlzottan simává teszi a felületet, így gátolja a megfelelő bevonat létrejöttét. A nem elég hosszú ideig tisztított felület pedig nem marad meg kellő mértékben, így maradhat nemkívánatos oxid is a felületén. Ugyanakkor a három, illetve hét perces pácolt minták felületén nem fedeztünk fel lényeges különbséget a minták felületi tulajdonságaiban.

Az ezüstöző fürdőbe történő bemerítés az ezüsttel bevonó technológia másik kritikus lépése. Az általunk választott mártóezüstöző oldat összetétele: $7,5 \text{ g/l AgNO}_3$, $100 \text{ ml } 25\%$ -os vizes NH_3 oldat, és $105 \text{ g/l Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [4]. Elkészítése: először bő vízben feloldjuk az ezüst-nitrátot, majd hozzáadjuk az ammóniát. Ezt követően folyamatos keverés mellett beadagoljuk a nátrium-tioszulfátot. Az elkészült oldat színtelen, átlátszó, és mivel az ezüstvegyületek fényre érzékenyek, célszerű az elkészült oldatot fénytől védett helyen tárolni.

A rézlemez ezüstöző oldatba való bemerítése után azonnal megkezdődik a bevonat leválása. A kísérletek során kiderült, hogy a túl hosszú mártási idő esetén nem kívánt következménnyel jár: egyes mintáknál a frissen kialakuló vékony ezüstbevonat mintegy $1,5$ perc után elkezdett leválni; két perc eltelté után először csak a széleken, és öt perces mártás után esetenként már nagyobb, összefüggő, fóliaszzerű formában.

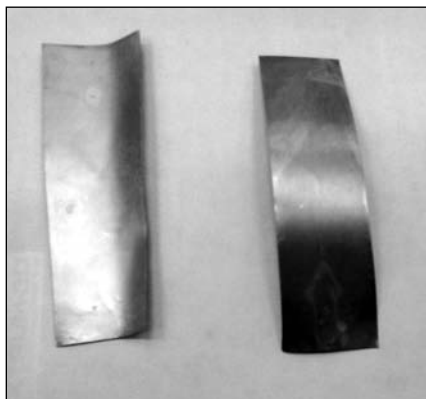
Fontosnak bizonyult a kezelést követő szárítás is. Az első kísérleteknél készült mintákon jól megfigyelhető volt a száradás nyoma, azaz hogy hol maradt tovább folyadék a felületen. Ezért a mintákat az ezüstöző fürdőből való eltávolítás után először 2 percre desztillált vizes ultrahangos fürdőbe helyeztük, hogy a felületen esetlegesen keletkezett üledéket eltávolítsuk, majd a lehető legrövidebb idő alatt meleg levegővel szárítottuk. Az így előkészített minták felülete először homogén ezüstös színű volt, de rövid idő elteltével (~ 20 perc) sárga színűre színeződött. Amennyiben viszont a mintát nem szárítottuk meg, hanem desztillált vízben tároltuk, az elszíneződés jóval később kezdődött, és leggyakrabban nem sárgás, hanem inkább kékes árnyalatú lett az ezüstbevonatos rézlemez. További fontos megfigyelés volt, hogy a lemezt célszerű teljes terjedelmében a fürdőbe meríteni. Ellenkező esetben a folyadékszint felett egy kékes színű, réz-oxidos réteg alakulhat ki és kezd felfelé, a csupasz rézlemezre „felkúszni”. Ráadásul, ennek a korróziós gyűrűnek az anyaga szárításkor könnyen elszennyezheti az ép ezüstbevonatot.

Későbbi kísérletek során minden művelet előtt és után alkalmaztunk mosást és szárítást, mellyel minimálisra csökkentettük a foltosodás esélyét és a sárgulás sebessége is csökkent.

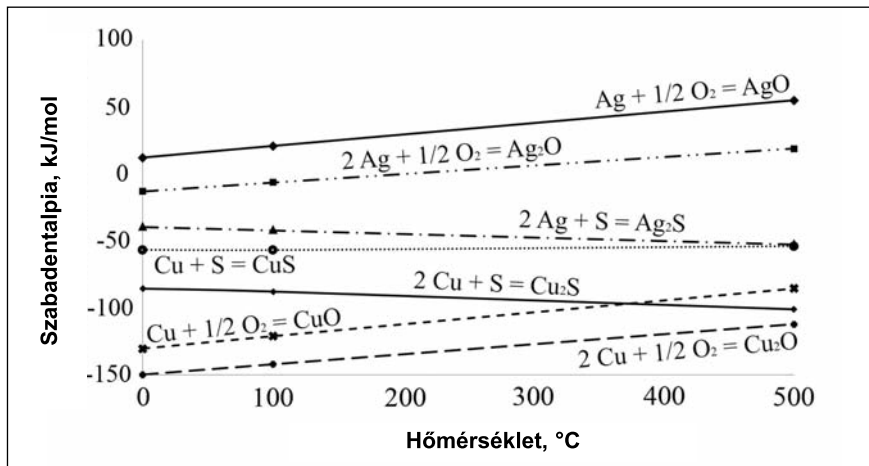
A tisztítás (zsírtalanítás) és pácolás megfelelőségét, illetve a leválás kinetikáját befolyásoló esetleges hatását az ezüstleválásra, megpróbáltuk az ezüsttel az oldatban tartózkodás alatt gyorsan bevonódó ezüst/réz mintalemezek időbeli potenciálváltozásának mérésével követni. (Referencia elektródként telített kalomel elektródot használtunk.) Öt mintalemeznél csak egyszerű zsírtalanítást, másik ötnél viszont erőteljesebb felületi tisztítást (dörzszivaccsal történő súrolást) is végeztünk. Az *1. ábrán* látható, hogy a gondosabban és mechanikai úton is tisztított felületű mintáknál mért feszültség értékek szórása kisebb.

2.2. Ezüstözés többszöri mártással

Az előkísérletek során felmerült a lemezek többszöri, ismételt bemár-



■ 2. ábra. Ezüstbevonatos réz mintalemezek. A bal oldali frissen szárított, fémes ezüstös árnyalatú. A jobb oldali már régebbi (~1 órás), rajta enyhe sárgás elszíneződéssel



■ 3. ábra. A réz és az ezüst oxidjainak és szulfidjainak képződési szabadentalpiái a hőmérséklet függvényében

tással történő ezüstözésének lehetősége. Ez utóbbi eljárás menete lényegében megfelelt az egyszerű mártásosnak, annyi eltéréssel, hogy a 1,5 perces oldattal történő érintkezési időt öt részre osztottuk, illetve az egyes merítések között is mostuk és szárítottuk a lemezeket. Végeredményben az ismételt mártással jobban tapadó, vastagabb és homogénebb, kevésbé pórusos réteget sikerült leválasztani, ami bizonyára a diffúziós folyamatokkal összefüggésbe hozható felületi korróziós jelenségek-re is hatással van.

2.3. Ezüstbevonatok korróziós átalakulása

A 2. ábrán a jobb oldalon látható ezüstözött lemezen, szemmel jól láthatóan, sárgás elszíneződés jelent meg a levegőn tárolás közben. Ennek a korróziós jelenségnek a tanulmányozása ugyanakkor hosszabb múltra tekint vissza, és kiváló okai jobbra ismertek [5].

Közismert például az is, hogy a tiszta rézzel ellentétben, szabad levegőn az ezüst elsődlegesen nem a levegő oxigéntartalmával lép kémiai reakcióba, hanem annak kéntartalmú szennyezőivel (hidrogén-szulfid, kén-oxidok, szerves kénvegyületek). Ezt az egyszerű binér oxid-, illetve szulfidképződési termodinamikai szabadentalpia értékek összehasonlítása alapján is igazolhatjuk (3. ábra).

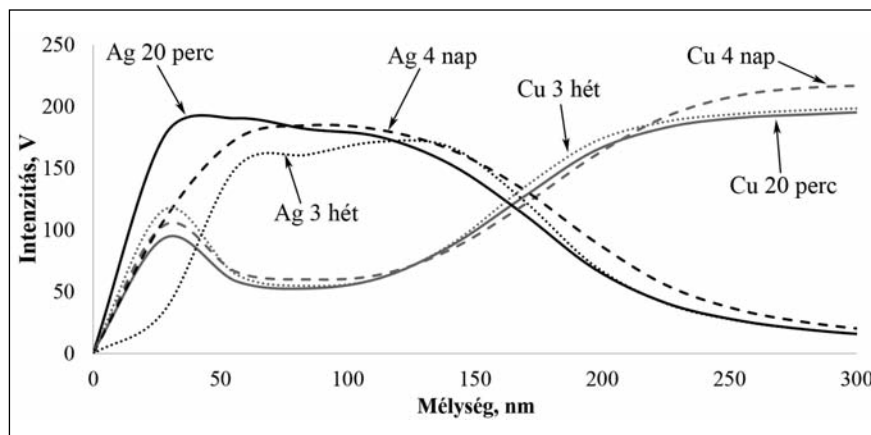
A HSC 5.0 adatbázis és szoftver [6] segítségével számolt termodinamikai egyensúlyi képződési szabadentalpia értékek összehasonlításából

egyértelműen kitűnik, hogy standard körülmények között és a vizsgált hőmérséklet-tartományban az ezüst (II)-oxid képződésének gyakorlatilag zérus, az ezüst(I)-szulfidnak pedig az ezüst(I)-oxidnál jóval nagyobb a képződési termodinamikai valószínűsége. A réz oxidjainak és szulfidjainak számolt standard képződési szabadentalpia értékei pedig azt mutatják, hogy ilyen körülmények között és az itt figyelembe vett tiszta rézvegyületek közül a réz-oxidok (elsődlegesen pedig a réz(I)-oxid) képződésének a legnagyobb a termodinamikai valószínűsége. A fentebb körvonalazott vegyülési hajlamokkal egyébként más kísérleti vizsgálatok is összhangban vannak; például az elektronikai panelgyártásra használt nagytisztaságú réz 10 perces és 260 °C hőmérsékleten, levegőn történt oxidálása után közel 37 nm vastagon Cu_2O réteget, és azon legfeljebb 2 nm vastag CuO réteget tudtak kimu-

tatni [7]. Az ezüstről pedig egyértelműen látszik a vonatkozó adatsorok összehasonlításából, hogy az ezüst-szulfid (Ag_2S) képződési valószínűsége jóval nagyobb, mint az ezüst(I)-oxidé, sőt az Ag_2S képződési szabadentalpia értékei még növekednek is a hőmérséklettel, míg az ezüst(I)-oxidéi csökkennek (nagy hőmérsékleten az ezüst-oxid el is bomlik).

3. Kísérleti eredmények értékelése

Az előzetes laboratóriumi vizsgálatok során számos alkalommal találkoztunk a frissen ezüstözött minták enyhe sárgulásával, ami idővel (néhány óra elteltével) erősödött. Amikor az ezüstözött minták felülete a rézre emlékeztető színű volt, csaknem minden esetben ki is tudtuk mutatni réztartalmú anyag(ok) jelenlétét a leválasztott ezüstréteg felszínén GD-OES analízissel. Később, az eljárás finomításával már kevésbé gyorsan el-



■ 4. ábra. Egyszeri mártással ezüstözött rézfóliák GD-OES mélység profiljai (5 párhuzamos mérés átlaga) változó levegőn tárolási időtartamok esetén

színeződő, tartósabb és fémesebben ezüstös színű bevonatokat kaptunk.

Az ezüstözött rézminták felületállapotának változását három héten keresztül (20 perc, 1 óra, 2 óra, 4 óra, 1 nap, 2 nap, 4 nap, 1 hét, 3 hét) folyamatosan nyomon követtük. A 4. ábra foglalja össze a kísérletek során tapasztaltakat, amelyen az ezüst és a réz elemeloszlásainak változását szemléltetjük a mélység függvényében.

A 4. ábrán látható, hogy réz a mintegy 150-200 nm vastag ezüstbevonatban mindenhol kimutatható, sőt a levegővel érintkező külső (határ)felületen még nagyobb is az intenzitása. Ez egyértelműen arra utal, hogy a vékony ezüstbevonaton keresztül képes a réz kifelé diffundálni, s idővel fokozódik is ennek mennyisége az ezüstbevonaton.

Egy frissen ezüstözött rézlemezről készült SNMS mélységprofilon (5. ábra) még az is szembeűnő, hogy a mártóezüstözött lemezek felülete szerves (C-tartalmú) anyaggal is kissé elszennyeződhetett, sőt az ezüst/réz belső határfelület tartományában is nagyobb jelintenzitással detektáltuk a szenet. Ez arra utal, hogy a minták az elővigyázatos kezelés és tárolás ellenére kis mértékben szennyeződtek.

Kezdetben a réz intenzitása is gyorsan felfut, amiből a nagyon vékony ezüstbevonat pórusosságára lehet következtetni, de legalábbis a réz hordozónak (lemezkének) lehetnek ezüsttel jóval vékonyabban fedett részletei, vagyis a bevonatvastagság valószínűleg nem egyenletes a felületen. Ez összefüggésben van a hordozó felületi érdességével ($R_a \sim 1 \mu\text{m}$) is, de nem kizárható az sem, hogy a kontaktredukciós / Cu (hordozó) + Ag+(aq) Ag (bevonat) + Cu+ / Cu²⁺ (aq) folyamat során az oldatfázisba került rézionok egy része még szorbeáltan a felületen maradt. (A frissen ezüstözött lemezek öblítési módozatainak változtatásával ezt a lehetőséget a későbbiekben ellenőrizni lehet.)

Az oxigén mért jelintenzitása ugyanakkor viszonylag állandó szinten jelentkezett, nem utalva erősebb felületi oxidációra sem, ezen a felvételen.

Az 5. ábrán elsősorban a kén (S) intenzitásának lefutása érdekes, mely jól követi az ezüst intenzitásváltozást,

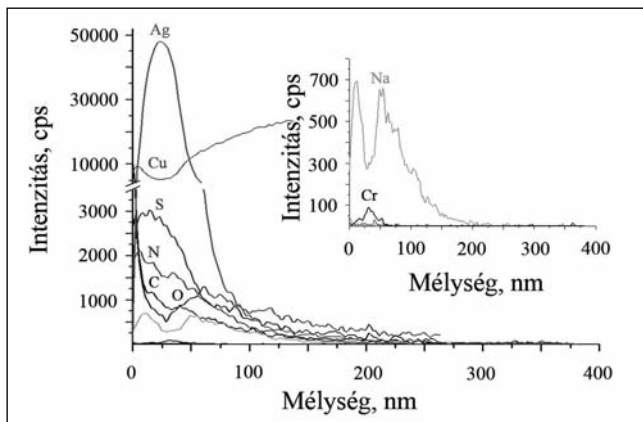
vagyis a tioszulfátos mártóezüstöző-oldatból a redukálódott ezüstbe kis mennyiségben kén is beépült. Ez a későbbi korróziós viselkedésére is kihatással lehet ennek a vékony ezüstfilmnek. A nátrium (Na) jelintenzitása lefutásában a kezdeti maximum részben felületi szennyezésnek, illetve az oldat nátriumtartalmából eredőnek tudható be. Kis mennyiségben a Na egyébként magában a bevonatban is detektálható volt.

Az oxigén kezdeti nagyobb jelintenzitása elsődlegesen a réz (és részben az ezüst) felületi oxidációjának a következménye. Erre utal a felületen megfigyelhető elszíneződés is.

4. Következtetések

Az ezüstdől készült, illetve ezüstözött termékeknél a mindennapi gyakorlatból szinte mindenki által nagyon jól ismert korróziós jelenség az ezüsttárgyak felületi elszíneződése, ún. feketedése. Ennek megelőzésére több évtizedes múltra visszatekintő próbálkozások történtek, és számos felületmódosítási (például ún. passziválási) eljárást, illetve kezelést kísérleteztek ki mind az ezüst ékszerek gyártásában tevékenykedők, mind pedig az ezüstbevonatokat egyre elterjedtebben alkalmazó mikroelektronikai ipari szakemberek, kutatók és anyagfejlesztő mérnökök [8, 9].

A közelmúltban Werner [10] olyan innovatív plazma polimerizációs kísérleti fejlesztési eredményről is beszámolt, amelyben plazmaaktiválással nagyon vékony fluoropolimer filmet sikerült képezniük a nyomtatott áramköri lapok forrasztásra váró fémbevonatos (pl. rézen ezüst vagy csupasz réz) és azokkal határos felületeken. Ez elégséges korrózióvédelmet biztosít a forrasztásra váró fémes felületeknek, és emellett úgy módosítja a környező felületek (solder mask) felületi feszültségét (nedvesít-



■ 5. ábra. Vizes oldatos mártóezüstözéssel bevont rézfólia SNMS mélységprofilja

hetőségét), hogy csökken az ún. kúszó korróziós áthidalások veszélye a fém (Cu) vezetőrétegek között. Másképpen fogalmazva, a zömében szulfidos korróziós termékek, ha keletkeznek is, kevésbé tudják nedvesíteni a fluoropolimeres filmmel bevont kontaktusokkal határos felületeket.

Vékony bevonatoknál, ahogy az ezüst/réz példáján láthattuk, az alap (szubsztrát) kémiai és elektrokémiai vegyülési hajlama és a szilárd külső bevonaton keresztül lehetséges diffúziós transzportja is kedvezőtlen hatással lehet a bevonat korrózióállóságára és adott célú (pl. forrasztással történő) továbbfelhasználására. Rézre leválasztott ezüst vékonybevonatok esetére ezért is szokták javasolni egy közbülső nikkelt (galván-nikkelt vagy kémiai ENP) réteg kialakítását, mely mintegy diffúziós gátként hivatott fékezni a réz és ezüst interdiffúziós keveredését.

5. Összefoglalás

A mikroelektronikai alkalmazások területén és az ólommentes önforgasztási gyakorlatban is fontos vékony fémbevonatok közül elsősorban a rézre mártó kontaktredukciós ezüstözéssel kialakított néhány száz nanométeres vastagságú ezüstbevonatok elemösszetételét és ezzel összefüggésbe hozható felületi korróziós elváltozását vizsgáltuk laboratóriumi körülmények között kialakított ezüstbevonatos réz mintalemezekben. Kompakt és jól tapadó ezüst vékonybevonat képzése szempontjából a tioszulfátos komplexbe vitt ezüst ionok redukációjához a hordozó (Cu) felületét nagyon gondo-

san kell oxidmentesíteni, hogy mindenféle szennyezéstől mentes és aktív fémes felület kerülhessen érintkezésbe az ammóniával lúgosított, tioszulfátos vizes mártóezüstöző oldattal. Kimutattuk, hogy a tioszulfátos oldatból a leválasztott ezüst bevonatba ugyanakkor kevés kén is beépült, ami káros lehet az ezüst felületi korróziós átalakulása szempontjából. Hosszabb tárolási idő után emellett még a hordozó réz atomjai is egyre nagyobb arányban voltak detektálhatók az ezüstbevonat felületén, ami önmagában is okozhat fokozottabb felületi elszíneződést a levegővel érintkező vékony ezüstbevonaton.

Köszönetnyilvánítás

A bemutatott kutatómunka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] D. Takács, L. Sziráki, T. Török, J. Sólyom, Z. Gácsi, K. G-Solyomos: Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electroless Ni-P layers deposited on aluminium AlMg2 alloy. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 4526–4535.
- [2] www.epectec.com/downloads/surface-finishes.pdf 2013.10.28.
- [3] G. Lassú, Á. Radányi, Z. Gácsi, T. Török: Characterisation and GD-OES investigation of thin tin electroplated copper substrates used in the electronics industry. *Materials Science and Engineering* 39(1) (2014) 41–50.
- [4] S. Hirsch, C. Rosenstein: Immersion plating Metal Finishing 100 (Suppl.1) 2002. 423
- [5] Inaba M.: Tarnishing of Silver: A Short Review *Conservation Journal* 18(1) 1996
- [6] HSC Chemistry 5.0 termodinamikai adatbázis és szoftver; A. Roine, Outokumpu Research Oy, (2002)
- [7] M. Ramirez, L. Hennekena, S. Virtanen: Oxidation kinetics of thin copper films and wetting behaviour of copper and Organic Solderability Preservatives (OSP) with lead-free solder. *Applied Surface Science* 267 (2011) 6481–6488.
- [8] Fáth R., Bán Gy., Haskó F.: Ezüstözött felületek szulfidálódás elleni védelme. II. Galván Symposium Előadásai, 1966. XII. 13–14. Budapest, GTE kiadványa, 10 oldal
- [9] T. Biestek: Galvanikusan leválasztott, passzívált ezüst bevonatok összehasonlító korróziós vizsgálata. II. Galván Symposium Előadásai, 1966. XII. 13-14. Budapest, GTE kiadványa, 1. oldal
- [10] T. V. Werner: Inhibition of Creep Corrosion Using Plasma Deposited Fluoropolymer Coating, *PCB Magazine*, Jan. 2012

CSIK ATTILA – TAKÁTS VIKTOR – HAKL JÓZSEF – VAD KÁL MÁN – TÓTH JÓZSEF – KÖVÉR LÁSZLÓ – TÖRÖK TAMÁS – KAPTAY GYÖRGY – LÉVAI GÁBOR – KUN ÉVA – SÓS DÁNIEL – GLODÁN GYÖRGYI – SZABÓ MÁTÉ

Ipari minták felületközeleli összetételének vizsgálata tömegspektrometriával

A másodlagos semleges részecske tömegspektrométer (SNMS – Secondary Neutral Mass Spectrometry) alkalmazási körét az adatfeldolgozási módszer fejlesztésével kiterjesztettük a nagy felületi érdességgel jellemezhető ipari minták vizsgálatára. Méréseinkben kontaktredukciós módszerrel leválasztott és tűzihorganyzással készített színes minták felületi oxidrétegeit, rézlemezekre galvanikusan leválasztott ezüst-rétegeket, valamint vegyi nikkelezéssel és mártó aranyozással (ENIG eljárással) készített ipari mintát vizsgáltunk. Az elemkoncentrációk mélységi eloszlásának meghatározásában néhány nanométer nagyságrendű felbontást sikerült elérnünk a néhány 100 µm-es értéket elérő felületi érdesség mellett. A meghatározott felületközeleli mélységi eloszlások alapvető információt szolgáltattak a minták tulajdonságaival kapcsolatos kérdésekre, a mintagyártás technológiájára, valamint az ipari minta rejtett hibáira.

Bevezetés

A modern technológiákban elért fejlődés egyértelmű kapcsolatot mutat a határfelületi tudományokban elért haladással. Ennek oka a határfelületek speciális szerepéből fakad, ugyanis a határfelületek alkotják azo-

kat a kapcsolódási „pontokat”, amelyek az anyag tulajdonságait talán a legdöntőbb mértékben meghatározzák. Így a határfelületek atomi skálájú tulajdonságai határoznak meg számos makroszkópikus jelenséget, mint például az abszorpció, oxidáció, korrózió, tartósság (pl. felületkeményítő

bevonatok), törési mechanizmusok, de említhetnénk akár a mikroelektronikai és orvosi eszközök megbízhatóságát, védőbevonatok tartósságát is [1–3].

A méretek csökkenésével és a vizsgálatok komplexitásának növekedésével a kémiai és fizikai jellemzés-

re szolgáló tradicionális technikákat a fizika legmodernebb eszközei váltották fel. A vizsgált szerkezetek és felületi rétegek, határfelületek összetételének nyomelem szintű mennyiségi leírása alapvető a termékek minősége szempontjából. A részletes ismeret a gyártástechnológia szempontjából döntő jelentőségű előnyt jelent(het) a versenytársakkal szemben.

A határfelületek vizsgálatára számos új módszer alakult ki. Ezek közül talán az egyik legfontosabb csoportot képezik a porlasztáson alapuló módszerek, mivel gyakorlatilag bármilyen szilárd anyag vizsgálatára és akár atomi szintű felbontásra is alkalmasak. A porlasztásos módszerek egyik nagy előnye, hogy lehetővé teszik a minta mélységi szerkezetének vizsgálatát is. Ezt az előnyt azonban hamar elveszíthetjük a felülettől befelé haladva, mivel a felület közelében meglévő mélységi felbontás a porlasztási beállítások és a vizsgált minta tulajdonságaitól függően (elsősorban a kiindulási felület érdességétől függően) fokozatosan romlik.

A következőkben beszámolunk azokról az eredményekről, amelyekben kiterjesztettük az egyik legmodernebb, porlasztáson alapuló ún. másodlagos semleges részecske tömegspektrometria vizsgálati módszert ipari, nagy felületi érdességgel jellemezhető minták mélységi elemeloszlásainak a mérésére [4–5]. A mérések három különböző típusú mintán történtek: tűzihorganyzással bevont vas lemezeken, réz lemezekre galvanikusan leválasztott ezüst rétegekben, nyomtatott áramköri lapkára készített vezető rétegszerkezeten.

Kísérleti eszközök és módszerek

A minták összetételének mélységi analizését az MTA Atommagkutató Intézet Anyagtudományi Laboratóriumában található INA-X típusú másodlagos semleges részecske tömegspektrométerrel (SNMS – Secondary Neutral Mass Spectrometry) vizsgáltuk. Más típusú porlasztáson alapuló módszerekkel szemben, mint például a másodlagos ion tömegspektrometria (SIMS) vagy a ködfénykissüléses optikai emissziós spektrometria (GD-OES), ezzel a technikával extrém alacsony (~0,1 nm/sec) porlasztási

sebesség érhető el, mely lehetővé teszi, hogy a néhány nanométeres vastagságú felszíni rétegeket nagy mélységi felbontással vizsgáljuk. A vizsgálatokat egy kvadrupól típusú tömegspektrométerrel 340 atomi tömeg egységig lehet elvégezni. A felület bombázása és a porlasztott részecskék utólagos ionizációja alacsony nyomású elektron ciklotron hullámrezonanciájú (ECWR) argon plazmával történt. A felszíni oxidrétegek miatt az SNMS-t nagyfrekvenciás üzemmódban használtuk. 350 V-os, 100 kHz frekvenciájú porlasztási feszültséget használtunk 80%-os kitöltési tényezővel. A kör alakú vizsgált terület átmérője 3 mm volt, a minta többi részét Ta-maszkkal takartuk ki.

Az SNMS ideálisan alkalmas bármilyen típusú anyag mennyiségi elemvizsgálatára és az elemkoncentrációk mélységi eloszlásának meghatározására, a szennyezők és adalék-komponensek mélységi eloszlásának feltérképezésére [6]. A megfelelő beállítások mellett (porlasztási paraméterek, minta, tömegspektrométer) a berendezés a vizsgált atomi tömegekre jellemző intenzitásadatokat szolgáltat a porlasztási idő függvényében. Ez a függvény azonban a porlasztási folyamat során lejátszódó jelenségek miatt nem felel meg egy az egyben az elemek eredeti mélységi eloszlásának [7]. A mért intenzitás az eredeti eloszlásnak torzított függvénye lesz, a Δz mélységi felbontás a porlasztási folyamat előrehaladtával kisebb vagy nagyobb mértékben romlik. Ha a porlasztás során lejátszódó fizikai jelenségek egymástól függetlenek, akkor a legegyszerűbb Gauss-közelítést alkalmazva, az egyes jelenségekhez tartozó Δz_i szórások négyzetesen összegződnek, azaz

$$\Delta z = \left(\sum \Delta z_i^2 \right)^{1/2}.$$

A sima, néhány nm-es felületi durvasággal jellemezhető minták esetében az utóbbi összefüggés tipikusan két legfontosabb tagja tapasztalataink szerint az eredeti minta mélységi eloszlásának laterális inhomogenitása és a felszín porlasztási statisztika miatti változása. Ezekre a tapasztalatokra alapozva a porlasztási folyamat egyes lépéseit modellezve kifejlesztettünk és programkeretbe foglaltunk

egy új adatkiértékelési rendszert, amelyet a durvább felületű mintákon kapott adatok értékelésére használtunk. Az értékelés előrefutó (forward calculus) módon zajlik, mely az irodalomban szokásos paramétereken túl figyelembe veszi a porlasztási folyamat során kialakuló kráter alakját, a felületi durvaságot és a porlasztási folyamat alatti felületi topográfia- és összetétel-változást is.

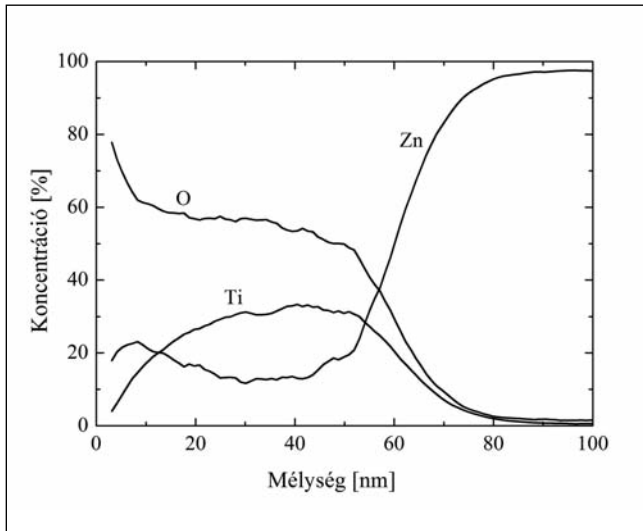
A kiértékeléshez bemenő paraméterként a felületi topográfia adatainak felvételére egy AMBIO XP-I típusú profilométert (felületi érdességmérőt) használtunk, mely lehetővé teszi a felületek érdességének nanométeres mélységi feloldással történő elemzését és a kiporlasztott kráter mélységének a meghatározását. A profilométert a porlasztási sebesség meghatározására is használtuk.

A tűzihorganyzott minták esetében az átporlasztott felületi réteg vastagságát optikai reflexiós módszerrel határoztuk meg. A reflexiós spektrumokat egy üvegszálal OceanOptics spektrofotométerrel mértük. A forrás és a spektrofotométer 45 fokos szöveget zárt be a minta normálisával, a mért terület 5 mm átmérőjű volt.

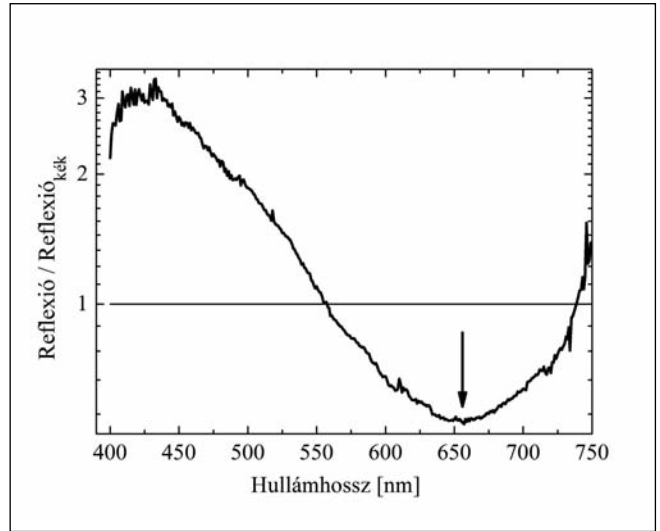
A felületi rétegben mért összetevők kémiai állapotának vizsgálatára röntgen fotoelektron spektroszkópiát (XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy) használtunk. Az XPS-mérés előtt a felületi réteget néhány másodpercig előporlasztottuk, hogy egy kb. 15-20 nm vastagságú részt eltávolítsunk. Ezzel elérhetővé vált a levegőtől származó, leginkább szénrel szennyezett réteg alatti tiszta oxidréteg vizsgálata. A tisztítási folyamat után ezt a tiszta réteget elemeztük. A mintát az SNMS és XPS berendezés között a közös vákuumtérben mozgattuk, megvédve a már letisztított felületet az esetleges nemkívánatos szennyeződéstől.

Tűzihorganyzott minták vizsgálata

A színesre tűzihorganyzott lemezeket egy laboratóriumi skálájú kísérletsozrotban állítottuk elő [8–10]. A galvanizáláshoz 99,995% nagy tisztaságú SHG minőségű cinket használtunk, ahol a Pb, Cd, Fe, Cu és Al szennyezőkre vonatkozó szennyezési szint szennyezőnként kisebb, mint 10 ppm.



■ 1. ábra. Az oxigén, titán és cink koncentrációinak mélyégi eloszlása a kék mintában



■ 2. ábra. A kék színű minta normált reflexió spektruma. A nyíl a visszavert spektrumban található minimum helyre mutat

Az ötvözéshez 97,5% tisztaságú titánt használtunk, melynek fő szennyező komponensei: 1,95% Si, 0,21% Al és 0,046% Fe. A Ti ötvözése 600 °C-on történt. Az ötvözés eredményeként 0,15 tömeg%-os Ti-tartalmú horganyt állítottunk elő. A galvanizáláshoz acél hordozónak hidegen hengerelt, alacsony ötvöztartalmú DC01 (EN 1013:2006) lemezt használtunk. A lemeztáblát 80×100 mm-es darabokra vágtuk, és horganyzás előtt megfelelően előkészítettük (zsírtalanítás, öblítés, pácolás, öblítés, fluxolás). Az így előkészített lemezeket 30 másodperces mártási és 10 mm/s kihúzási idővel négy különböző hőmérsékleten galvanizáltuk. A hűtés szobahőmérsékletű levegőn történt. Az eljárás eredményeként a titánnal ötvözött horganyfürdőben a horganyfürdő hőmérséklete függvényében négyfajta színes acélemezt sikerült előállítani. A fémes ezüst a 488±30 °C hőmérséklet-tartományban, a sárga az 541±22 °C hőmérséklet-tartományban, a lila az 574±10 °C hőmérséklet-tartományban és a kék a 600±15 °C hőmérséklet-tartományban alakult ki.

Az 1. ábrán feltüntetettük a kék mintára kapott Ti, O és Zn-re vonatkozó mélyégi elemeloszlás SNMS-profilokat. Az elemek eloszlásából látható, hogy az oxigénkoncentráció a külső felület közelében magas értékről indul. Nagyobb mélységeknél az oxigénkoncentráció értéke meredeken esik, majd beáll egy, az oxidréteget jellemző enyhén csökkenő trendre.

Ez a mintán belüli koncentráció trend a levegőn való hűtés és tárolás alatt állandóan ható oxidáció miatt alakult ki. Az is látható, hogy a titántartalmú oxidos rétegben jelentős mennyiségű cink is található, sőt közvetlenül a felszínen a cink mennyisége meghaladja a titánét. Ez a jelenség arra utal, hogy a minta hűlése és a Ti-eloszlás stabilizálódása alatt és után a cink diffúziós mozgása eredményeként szegregálódhat a felületen.

A mélyégi elemeloszlások felvételéből arra következtethetünk, hogy a tűzhorganyzás hűlési periódusa alatt a titán dúsul a felületen, ahol titán-oxid réteget képez, és ezzel párhuzamosan a felszíni cinkben dúsabb réteg is kialakul. Az 1. ábrán feltüntetett görbékhez hasonló lefutású görbék kaptunk a lila, sárga és szürke minták esetében is.

A minták felülete nagy érdeségű, gyűrött volt. Emiatt a leporlasztott réteg vastagságát, sőt magát az eredeti felület topológiáját sem tudtuk megvizsgálni profilométerrel. Ugyanakkor, mivel a felületi oxidréteg átlátszó, ezért a réteg vastagságát optikai visszaverődési spektrum

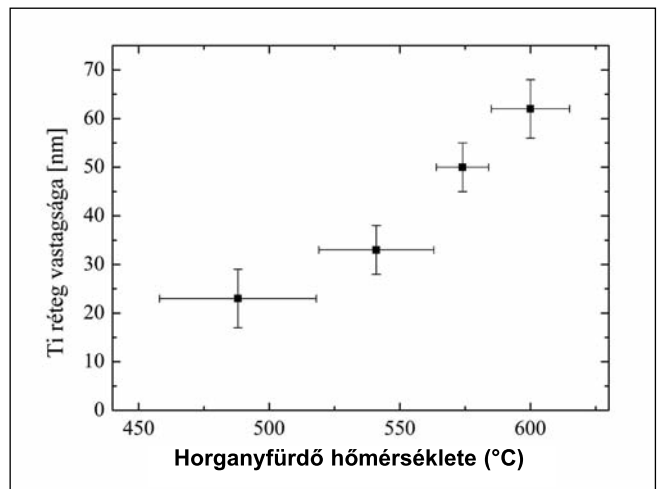
mérése alapján meg lehetett határozni [11]. Egy fém/oxid rétegszerkezet esetében az oxid tetejéről és a fedett fém felszínéről visszaverődő fénynyalábok között destruktív interferencia alakul ki, melynek a minimumhelyeit a fény merőleges beesésénél a következő feltételek írják le:

$$nd = \lambda/4, 3\lambda/4, 5\lambda/4, \dots$$

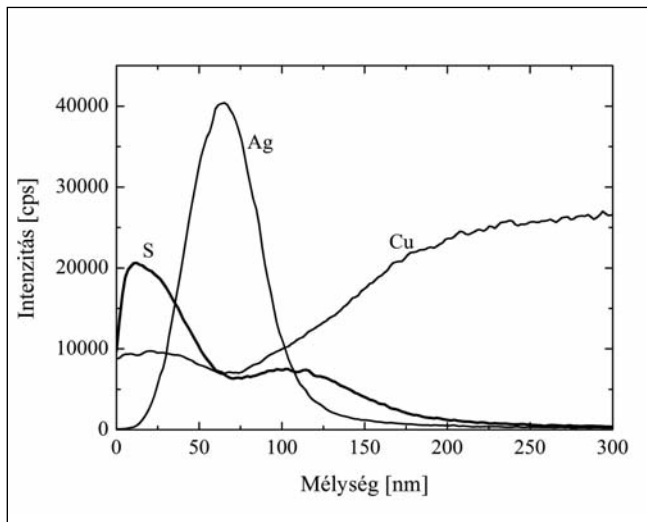
ahol n a törésmutató, d a minta vastagsága és λ a hullámhossz.

Mind a négy minta esetében felvettük a fényreflexió spektrumot. A zaj csökkentése végett a rögzített spektrumokat az ezüst színű minta adataira normáltuk. A kék minta esetén kapott reflexió görbét mutatja a 2. ábra.

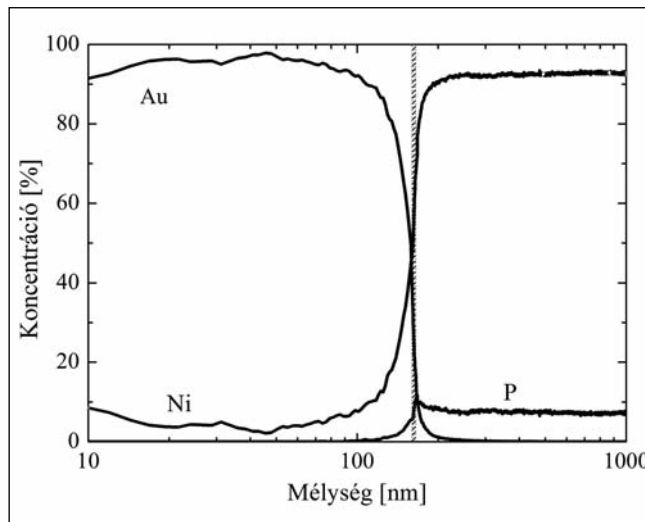
A kék mintára vonatkozó optikai visszaverődési spektrumban a minimum hely a 2. ábráról leolvasható módon 655 nm hullámhosszra esik.



■ 3. ábra. A felszínen kialakuló titánban dús réteg vastagsága a horganyfürdő hőmérséklete függvényében



■ 4. ábra. Galvanizált rézlemez felületén mérhető főbb komponensek mélységi eloszlása



■ 5. ábra. Az Au, Ni és P mélységi eloszlása az ENIG réteg szerkezetében

Mivel a TiO_2 refrakciós indexe $n=2,483-2,57$ közé esik, ezért a legkisebb optikai hossz, ami interferencia révén gyengíti a 655 nm hullámhosszúságú fényt, 126–132 nm (a 6 nm-es bizonytalanság a refrakciós index bemeneti bizonytalanságából adódik). Tekintve a 45 fokos beesési szöveget, ez 60,5-63,5 nm a kék minta oxidréteg-vastagságának felel meg. Az adat jól egyezik az irodalmi adatokkal. Az SNMS spektrumok porlasztási idő/mélység konverzióját az így kapott rétegvastagsági értékkel számoltuk. Az optikai mérés jóságát mutatja, hogy a kapott porlasztási sebességek jól egybeestek a más, hasonló összetételű minták esetében tapasztalt porlasztási sebességekkel.

Az oxidrétegben található titán kémiai állapotát röntgen fotoelektron spektroszkópiával szűrőpróbaszerűen vizsgáltuk két esetben úgy, hogy a mérés előtt egy kb. 15-20 nm vastag felszíni réteget leporlasztottunk. A mérések alapján a titán-oxidban négyértékű a titán, azaz a titán TiO_2 sztöchiometriai állapotban van.

A négy különböző színű mintánál mért titán-rétegvastagságokat foglaltuk össze a 3. ábrán. Látható, hogy a horganyfürdő hőmérsékletének emelkedésével a felszínen a hűlés közben kialakuló Ti-réteg vastagsága a horganyfürdő hőmérsékletének emelkedésével gyorsuló ütemben nő.

Az SNMS-mérések eredményeként megállapítható, hogy a titánnal ötvözött tűzhorgany felületén hármassztruktúra alakul ki: a felszíni,

néhány nm vastag titánt is tartalmazó, de Zn-ben enyhén dúsult oxidréteg, a 20-60 nm vastag titánban dús oxidréteg és a Zn-ben gazdag alapréteg.

Fontos kiemelni, hogy látványosan tükrözik ugyanezt a rétegszerkezetet az alapanyagokban meglévő Al, Si és Fe szennyező elemek a magas hőmérsékleten horganyzott minták esetében. A 0,15%-os Ti ötvözési koncentráció ellenére a mérések eredményei szerint ezek a szennyezők kimutathatók. A kék minta esetében pl. a Si 0,3%-ra, míg az Al 0,2%-ra dúsul a Ti/Zn réteghatáron, miközben az Al koncentrációja kb. 0,1% volt a Ti-ban. Az adatok azt mutatják, hogy a szennyező elemek a titánnal együtt kiválnak a horganyból, de eközben részben elválnak a titántól is. A szilícium elválik magától az alumíniumtól is, így a Ti/Zn réteghatár tulajdonképpen kettős szerkezetű. Maga a vas, koncentrációjának a mélység függvényében történő folyamatos emelkedése alapján az acélhordozóból származik. Ezt az eredetet támasztják alá a mintákon elvégzett GD-OES-mérések eredményei is.

Ezüstözött rézfóliák vizsgálata

Az ezüstözött rézmintákat egy töltéscserés, kontaktredukciós leválasztással állítottuk elő [12]. A kutatás célja ennek az ún. mártóezüstöző technikának a fejlesztésén keresztül az ezüst elszíneződését okozó folyamatok, a felület előkészítése és a kezelés közti kapcsolatok tanulmányozása

a mélységi elemeloszlás profilok nano- és mikroskálájú vizsgálatán keresztül. A vizsgálatok során használt minták elkészítéséhez mikroelektronikai tisztaságú rézfóliákat használtunk.

A minták felületi durvasága a 250 nm tartományba esett. A mártóezüstözéssel létrehozott rétegekben magas volt a kén- és a réztartalom, sőt egyes mintáknál a felszínt vastag kén-tartalmú réteg borította. A mintákon a vizsgált ezüst vastagsága különböző volt. A vastag ezüstréteg hosszabb mártási időhöz tartozott. SNMS-mérések alapján megállapítható volt, hogy a minták tipikusan kettős, de helyenként hármassztruktúrát is mutatnak, sőt esetenként egy kén/réz/ezüst/réz rétegszerkezet kialakulása is megfigyelhető volt.

A 4. ábrán egy olyan rétegszerkezetre mutatunk példát, ahol a réz már kezd betüremkedni a S/Ag közé, az Ag/Cu határon a kén is nagyobb koncentrációban fordul elő.

Nyomatott áramkörök vizsgálata

Megvizsgáltuk egy nyomtatott áramköri lapka ENIG (Electroless Nickel Immersion Gold) technológiával készített vezető rétegszerkezetét is. Az ENIG ólommentes technológia, sima felületeket ad, nem oxidálódik, jól nedvesíthető, hosszú ideig tárolható és több hőszokkot is kibír. Az ENIG folyamatban a nikkelt az alkatrész és a rézfólia között helyezkedik el. A nikkelréteg jelentős szerepet játszik a

forrasztásos kötés erősségében. Mivel a konkrét áramköri lemezen a felhasználás során nedvesítési problémák léptek fel, ezért a kérdés az volt, hogy utólagos vizsgálattal tudjuk-e lokalizálni a hibaforrást.

A vizsgálat során felvettük az Au, Ni, P, Cu és O elemek mélységi elemeloszlását. Az Au, Ni, P adatsorból kiderült, hogy a nikkelt kibújik a felületre, az aranyhoz viszonyítva 5-10% koncentrációban van jelen (5. ábra).

A Cu és O elemek mélységi eloszlásából az arany és nikkelt rétegek kompaktságára vonatkozó következtetéseket vonhattunk le. A ~150 nm vastag felületi aranyrétegben a Cu 0,1% koncentrációban volt jelen, emellett egyenletesen nagy oxigénkoncentrációt mértünk. Míg a Cu jelenléte az aranyfürdő tisztaságán keresztül a Ni-réteg kompaktságát kérdőjelezte meg, addig az O jelenléte az arany porózus, gázok által átjárható szerkezetére utalt. Ezzel a következtetéssel összhangban az Au/Ni réteghatárnál – azaz a nikkelt réteg felszínén – több oxigén volt található, mint nikkelt. A nikkelt felületén oxidréteg alakult ki, ami miatt az a továbbiakban nem volt nedvesíthető. Az oxigén a nikkelt réteg mélyebb részeibe is eljutott. A levont következtetéseket az elektronmikroszkópos csiszolati vizsgálatok eredményei is megerősítették.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutatómunka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Holeck, H.: Material selection for hard coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4 (1986) 2661–2672.
- [2] Ye, T. – Suo, Z. – Evans, A. G.: Thin film cracking and the roles of substrate and interface. *International Journal of Solids and Structures* 29 (1992) 2639–648.
- [3] Ajayan, P. M. – Schadler, L. S. – Braun, P. V.: *Nanocomposite Science and Technology*. (2003) Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [4] Oechsner, H.: Recent instrumental developments in surface and thin-film analysis by electron and mass spectrometric techniques. *Applied Surface Science* 70–71 (1993) 250–260.
- [5] Vad, K. – Csik, A. – Langer, G. A.: Secondary neutral mass spectrometry – a powerful technique for quantitative elemental and depth profiling analyses of nanostructures. *Spectroscopy Europe* 21 (2009) 13–16.

- [6] Hoffman, S.: Sputter depth profile analysis of interfaces. *Reports on Progress in Physics* 61 (1998) 827–888.
- [7] Riviere, J. C. – Myhra, S.: *Handbook of Surface and Interface Analysis: Methods for Problem-Solving*. (2009) 2nd ed., Taylor & Francis Groups, LLC
- [8] Lévai G.: Acéllemezek színező tűzhorganyzása cink-titán fémolvadékkal. PhD-értekezés, Miskolci Egyetem, Miskolc, 2013
- [9] Le, Q. C. – Cui, J. Z.: Investigation on colourisation regularity of colouring hot dip galvanisation processing. *Surface Engineering* 24/1 (2008) 57–62.
- [10] Perez del Pino, A. – Fernandez-Pradas, J. M. – Serra, P. – Morzenza, J. L.: Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing. *Surface and Coatings Technology* 187 (2004) 106–112.
- [11] Van Gils, A. – Mast, P. – Stijns, E. – Terryn, H.: Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry. *Surface and Coatings Technology* 185 (2004) 303–310.
- [12] Kun, É. – Török, T. – Sós, D. – Szabó, M. – Csik, A. – Haki, J. – Vad, K.: Investigation of immersion silver coatings developed on microelectronic-grade copper foils. Kézirat, MultiScience-MicroCAD 2014, Miskolc

SZIRMAI GEORGINA – TÓTH JÓZSEF – TÖRÖK TAMÁS

Alumínium felületállapotának módosítása és XPS-vizsgálata hipofoszfites előkezelés és kémiai nikkelt-foszfor bevonatképzés után

1. Bevezetés

A legtöbb esetben a fémréteg leválasztása előtt a passzív állapotú fémek felületét aktívvá kell tenni, ezt igényli a kémiai nikkelt réteg leválasztásának technikája is [1]. Ehhez kapcsolódóan, gyakran egy megfelelő előkezelési folyamat is szükséges lehet azért, hogy a bevonatrétegek jó adhézióját biztosíthassuk. Az alumí-

nium felületén vékony passzíváló hatású oxidréteg levegőn mindig kialakul. Ilyen passzív réteg eltávolítása után az aktivált felületet gondosan elő kell készíteni a nikkelt-foszfor csírák redukciós leválasztásának/nukleációjának kiváltása érdekében. A kémiai nikkelezés során nátrium-hipofoszfitet alkalmazunk vízdoldható, redukáló adalékként. A felület előkészítése megvalósítható különböző

előkezelő technikák segítségével, amelyek közül egy, az úgynevezett „cinkázás” széleskörűen alkalmazott az iparban. Az előbb említett eljárás során a fémes felületet fedő oxidréteg feloldódik a lúgos cinkátos fürdő hatására, majd egy vékony cinkfilm képződik a felületen, amely megvédi az alumíniumot az újraoxidálódástól. Kémiai nikkelezés során ez a cinkréteg, aktívabb fémes felüle-

Munkánk során egy új felület-előkezelési eljárást fejlesztettünk ki. Az eljárás alumínium felületének hatékony és környezetvédelmi szempontból előnyös előkezelését biztosítja erős és kiváló felületi minőségű, jó adhéziójú kémiai nikkelbevonat leválasztásához. A felületkezelés során alumínium szubsztrátot merítettünk enyhén savas (tejsavas) nátrium-hipofoszfitos oldatba azért, hogy módosítsuk a passzív felületet, és alkalmassá tegyük nikkel-foszfor csírák redukzív kémiai leválasztására, elektromos áramot nem alkalmazó nikkel fürdőből. Az újszerűnek tekinthető előkezelési technika alkalmazása folyamán a hipofoszfít anionok felületi adszorpciója fontos szerepet játszik. Annak érdekében, hogy figyelemmel kísérjük és jellemezzük azokat a felületi reakciókat és adszorpció jelenségeket, amelyek az előkezelés során lejátszódnak, különböző felületi vizsgálo és elemző technikát (pásztázó elektron-mikroszkópia – SEM, transzmissziós elektron-mikroszkópia – TEM, energia diszperzív röntgen spektrometria – EDX, röntgen fotoelektron spektroszkópia – XPS) alkalmaztunk.

Az Al K α gerjesztésű fotoelektron spektrumok (XPS) P 2p, O 1s, C 1s, Al 2p, Ni 2p színképi sávjait részletesen elemeztük, amelyeknek a segítségével a Ni-P felületek alkotóit kémiailag is azonosítottuk, és meghatároztuk azt is, hogy a szóbanforgó elemek milyen kémiai kötésben vannak jelen a Ni-P felületeken.

vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a választott vizsgálati eljárások alkalmasak a foszfor kimutatására a felületi vékonyrétegben.

2. Kísérletek

A hipofoszfitos előkezelés

Kísérleteink során alumínium bázisú (AlMg₂), a fent említett vizsgálo eljárások elvégzéséhez alkalmas méretű hengerelt lemezeket alkalmaztunk. Megfelelő tisztítást követően az AlMg₂ mintákat a tejsavat és hipofoszfítot (NaH₂PO₂·H₂O) tartalmazó fürdőbe mártottuk. A fürdő hőmérsékletét 85 °C-on tartottuk, és laboratóriumi mágneses keverővel kevertük. A teljes folyamat főbb lépéseit az 1. ábrán mutatjuk be. A kezelési idők az egyes lépéseknél változhatnak, a kémiai nikkelréteg leválasztásának időtartama az elérni kívánt rétegvastagság függvénye.

Vizsgálati módszerek

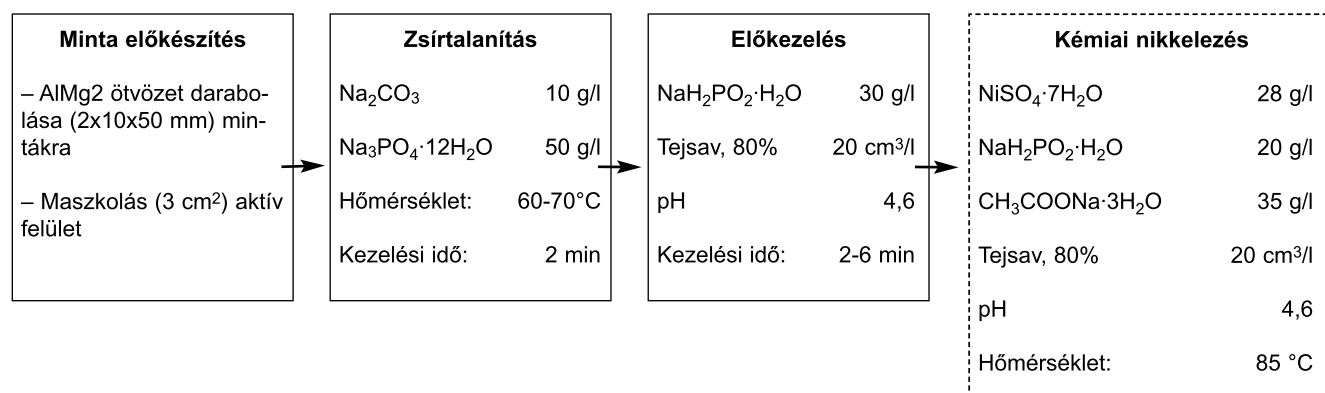
Az XPS-vizsgálat során a minta atomjai röntgensugárzás hatására ionizálódnak és gerjesztődnek. A röntgen gerjesztés hatására a szilárd minták felületi atomjaiból kilépő elektronok energiáját és intenzitását mérjük. Ilyen módon az elemek kémiai állapotáról és relatív koncentrációjukról információ nyerhető. Az eljárás nagy felületi érzékenységgel rendelkezik, alkalmas vékonyrétegek vizsgálatára, nemcsak az elemi összetételük, a kémiai állapotuk és a koncentrációjuk, hanem a vastagságuk meghatározására is. Alumínium K α gerjesztéssel XPS-méréseket végeztünk, nagy energiafelbontással, az ATOMKI saját fejlesztésű XPS-beren-

téből adódóan elősegíti a kémiai nikelfürdőben a Ni-P réteg leválasztását.

Másik hagyományos előkezelési eljárás az úgynevezett elő-nikkelezéses leválasztás. Ezen folyamat során az alumínium mintákat nikkelsót és hidrogén-fluoridot tartalmazó előkezelő oldatba mártják, ahol a felületen nikkelfilm alakul ki kontakt-redukciós reakció során. Ennek az előkezelésnek, azaz a vékony nikkelréteg létrehozásának a fő célja az, hogy elősegítse a nikkel „embriók” kialakulását, kémiai nikkelréteg leválasztása során [2, 3].

Egy harmadik féle előkezelési eljárás a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Intézetében került kifejlesztésre. Az eljárás fő célja egy olyan adszorbeálódott hipofoszfitos

réteg létrehozása az alumínium szubsztrát felületére, amely a kémiai redukciós reakció kezdeti fázisában elősegíti a Ni-P réteg leválását. Az előkezelendő mintákat egy enyhén savas, nátrium-hipofoszfítot és tejsavat tartalmazó fürdőbe merítjük, ahol egy adszorbeálódott hipofoszfít réteg alakul ki a felületen [2, 3]. Jelen munkánk során részletesen vizsgáltuk az adszorbeálódott foszfort tartalmazó réteg nukleációjának és adhéziójának eredményeit, valamint a leválasztott Ni-P réteg kémiai kötését. SEM-, TEM-, EDX- (BAY-NANO, Miskolc) és XPS- (ATOMKI, Debrecen) vizsgálatokat végeztünk annak érdekében, hogy megválaszoljuk: kimutatható-e a foszfor bármilyen kémiai kötésben az alumínium szubsztrát felületén hipofoszfitos-tejsavas előkezelés után? A



■ 1. ábra. Kémiai nikkel-foszfor bevonat leválasztásának műveleti lépései

dezésén (ESA-31) [4–6] a hipofoszfites előkezeléssel módosított alumíniumötvözet felületén. A P 2p, P 2s, C 1s és O 1s elektronpályák részletes XPS-spektruma került elemzésre a mélység függvényében. A Vacuum Generators által gyártott VG21-típusú hideg kisüléssel ionágyúval végeztük az ionporlasztásokat, az ionporlasztási lépések által a felületi réteget különböző mélységekben tudtuk elemezni nanométer skálán. Az egyes ionporlasztások során az Ar⁺ ionok energiája 2 keV, az Ar⁺ ion áramsűrűség 15–20 μA/cm², az ionnyaláb beesési szöge a mintafelület felületi merőlegeséhez képest 40 fok volt. Az EWA számítógépes program [5] segítségével az említett atomi belső héjak elektroncsúcsai (elektron színképvonalai, még szabatosabban színképi sávjai) elemzésre kerültek. A vonalak helyzetéből a belső héjak kötési energiáját határoztuk meg, ebből a kémiai állapotra következtetünk. Az elektronvonalak területarányaiból pedig a relatív atomi koncentrációkat határoztuk meg. A kötési energia skála hitelesítésére az alumínium fém kötési energiáját 72,9 ± 0,1 eV-nak fogadtuk el, amelyet az ESA-31-gyel korábbi mérésekben is tapasztaltak, és a nemzetközi szakirodalomban is elfogadott érték. A kémiai állapotok azonosításához a NIST adatbázisát használtuk [7]. A BAY-NANO Kutató Intézetben SEM (Hitachi 4800) és TEM (FEI TECNAI G220 X-TWIN) vizsgálatokat végez-

1. táblázat. A NiP bevonatos minták XPS-vonalai közvetlenül a bevonatképzés utáni állapotban (ionmarás előtt), és Ar⁺ ionokkal történt felületi maratás után

NiP bevonat (30 min) ionmarás előtt		NiP bevonat (30 min) ionmarás után	
	Ekötési (eV)		Ekötési (eV)
Ni 2p 3/2 "shake up"	857,0	Ni 2p 3/2	853,3
Ni 2p 3/2	852,9	P 2s-foszfid	188
O 1s	532,4	P 2p-foszfát	130,2
C 1s, (C=C)	287,9	Ni "shake up"	115,3
C 1s (C-H, C-C)	285,3	Ni 3s	111
P 2s foszfat	190,3	O 1s	533,5
P 2s foszfid	187,6	O 1s	531,3
P 2p-foszfát	132,9	C 1s	285,0
P 2p-foszfid	130,0		
Ni 3s "shake up"	115,2		
Ni 3s	111,0		

tünk a felületen adszorbeálódott foszfor laterális eloszlásának (SEM-kép felvétele pásztázással) és az elemi koncentráció arányának (röntgen színkép mérése: EDX) a meghatározása céljából.

3. Eredmények és tárgyalásuk

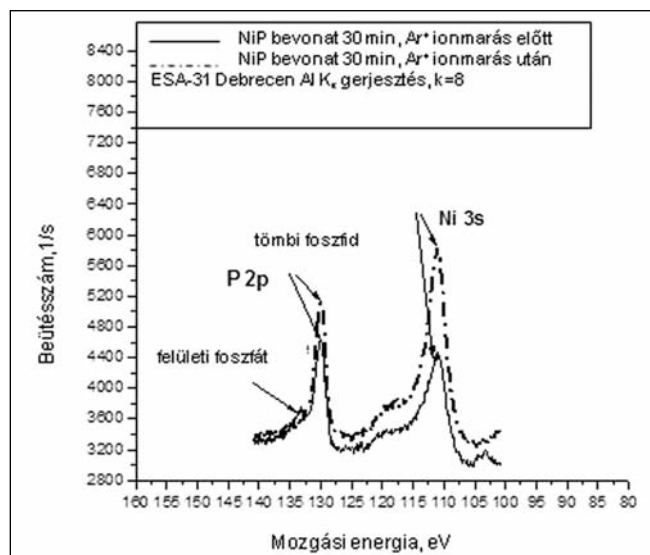
Az XPS-vizsgálatokhoz az AlMg2 mintákat alkalmas méretűre vágtuk (10 mm × 10 mm). A mintákat polietilén edénybe helyeztük, és acetonnal töltöttük fel, majd ultrahangos fürdőbe tettük. Öblítést követően az 1. ábrán szereplő összetételű, saját készítésű zsirtalanító oldatot használtunk. Zsirtalanítás és öblítés után a mintákat tejsavas és hipofoszfites kezel-

nikkelező fürdőben tartottuk a Ni-P jelzésű mintákat. A Ni-P bevonatolt mintákat argon ionokkal bombáztuk (a fentebb említett ionmarási paraméterekkel). Az XPS-vonalak kötési energiáit listázva, Ar⁺ ionbombázás előtt és után az 1. táblázatban mutatjuk be.

A felületi foszfát réteg P 2s és 2 p csúcsainak kötési energiái hasonlóak a szakirodalomban leírtakkal. A Ni 2p és a Ni 3s „shake up” mellécsúcsok energiái a főcsúcsokhoz képest, rendre 4,1 eV és 4,2 eV, szintén jól egyeznek a szakirodalomban található értékekkel [7–8]. Az O 1s kisebb kötési energiájú összetevője oxidra utal, a magasabb kötési energiájú összetevője szerves oxigén vagy hidroxid jelenlétét mutatja.

A 2. ábra bemutatja a P 2p és Ni 3s csúcsokat az XPS-spektrumon. Az ábrán látható spektrumok a kémiai módszerrel nikkelezett Ni-P bevonatról készültek, Ar⁺ ionporlasztás után. A csúcsok sztöchiometriai értékelésével az atomi koncentrációarányokat meghatároztuk. A felületen a foszforoxid is megjelent, mint korróziós termék. A kémiai nikkelezett minták felületének 1-3 nm-ig történő ionmaratása után a korróziós terméket jelző csúcs komponens, amely egy vállként jelent meg a P 2p XPS-vonalban, eltűnt. A korróziós termék a minta felületén a szabad levegővel való tartós érintkezés következménye.

A P/Ni atomi koncentrációarányokat a következő egyenletből határoztuk meg [8]:



2. ábra. A kémiai nikkelezett Ni-P bevonat P 2p és Ni 3s XPS-spektruma (bevonatképzés ideje: 30 min), Ar⁺ ionmaratás előtt és után (2keV, 15-20 μA/cm², 1 min)

2. táblázat. Az AlMg2 minták felületén található elemek kémiai állapota a kezeletlen és előkezelt (öblített és öblítés nélküli) mintákon

kezeletlen minta (Ar ⁺ ionporlasztás előtt)		kezeletlen minta (Ar ⁺ ionporlasztás után)		előkezelt és öblítés nélküli minta		előkezelt és öblített minta	
kémiai komponensek	E _{kötési} (eV)	kémiai komponensek	E _{kötési} (eV)	kémiai komponensek	E _{kötési} (eV)	kémiai komponensek	E _{kötési} (eV)
O 1s	532,3	O 1s	532,6	O 1s	532,5	O 1s	533,4
C 1s	289,8	Al 2p oxid	75,8	C 1s	287,7	C 1s	289,0
Al 2p oxid	76,0	Al 2p fém	72,9	C 1s	285,8	C 1s	286,4
Al 2p fém	72,9	Mg 2p	51,9	P 2s	191,6	P 2s	192,6
Mg 2p	51,9			P 2p	134,5	Al 2p oxid	75,9
				Al 2p oxid	75,9		
				Na 2s	64,3		

$$\frac{I_{P2p}}{I_{Ni3s}} = \frac{n_P}{n_{Ni}} * \frac{\sigma_{P2p}}{\sigma_{Ni3s}} * \left(\frac{E_{kin}(P2p)}{E_{kin}(Ni3s)} \right)^{1.75}$$

ahol I = csúcs terület, σ = fotoionizációs hatáskeresztmetszet, E_{kin} = kinetikus energia, n = atomi koncentráció.

A Ni-P bevonatra kiszámolt eredmény a következő: P = 9,9 at%, Ni = 90,1 at%, bevonatképzés ideje: 30 min.

Kétféle szempont szerint vizsgáltuk a mintákat XPS-berendezés segítségével, annak érdekében, hogy megállapítsuk az öblítés hatását a hipofoszfitos-tejsavas előkezelést kapott mintákon. A 2. táblázat bal szegmense az alumínium szubsztrát XPS-adatait tartalmazza, melyet a kezeletlen AlMg2 minta ionmaratás előtti és utáni felületállapotának vizsgálata céljából készítettünk (2 keV, Ar⁺, ion áram sűrűség 15-20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Az XPS-adatok kiértékelésénél a kötési energiákat az Al 2p színekpvo-

nal fém (72,9 eV) és oxid (75,9 eV) összetevőikhez képest, mint hitelesítési pontokhoz viszonyítottuk

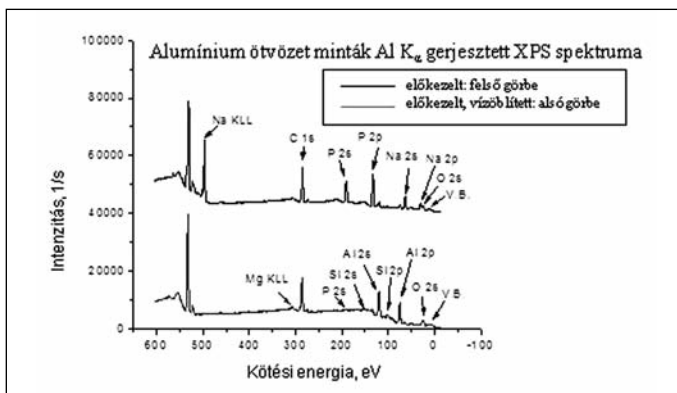
A 3. ábrán jól látható, hogy a jelentős P 2p csúcs a hipofoszfitos előkezelést kapott mintán, vizes öblítés követően gyakorlatilag eltűnt a spektrumból, legalábbis nem jelentkezik számottevő intenzitással. Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy az alumínium felületére adszorbeálódott foszforkomponensek nagy része lemosódott a felületről.

Miután az összes eredményt összevetettük, amelyek a különböző előkezelési idejű mintákra vonatkoztak, arra a következtetésre jutottunk, hogy a 2 percig kezelt minta bizonyult optimálisnak, ezért a 4. és 5. ábrán erről a mintáról készült SEM- és TEM-képek láthatóak. A felület öblítése nem javasolt, mivel a felület foszfortartalmú vegyületek borítják, helyenként nagyobb csoportosulásokban, mint ahogy ez a 4. ábrán is

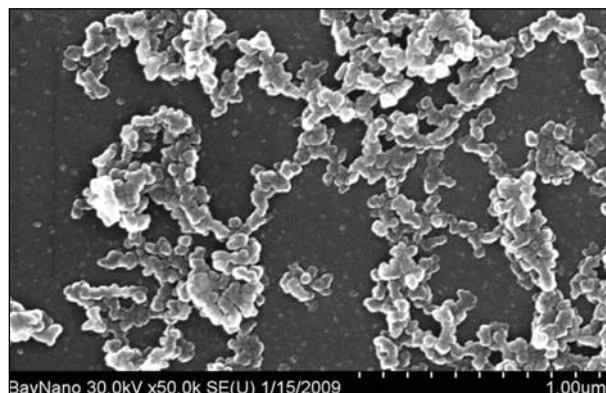
megfigyelhető. Az 5. ábra mutatja a 2 percig előkezelt és öblítés utáni minták TEM-képét és EDS karakterisztikus röntgen színekpvo-nalait, amelyek között a vékonyítási eljárás ellenére (amely a TEM-méréshez szükséges) is megmaradt a foszfor összetevőre jellemző vonal is, és az EDS-sel jól azonosítható volt, köszönhetően a TEM-EDS egyetlen átvilágítási pontra vonatkozó, lokálisan igen nagy elemzési érzékenységének.

4. Összefoglalás és következtetések

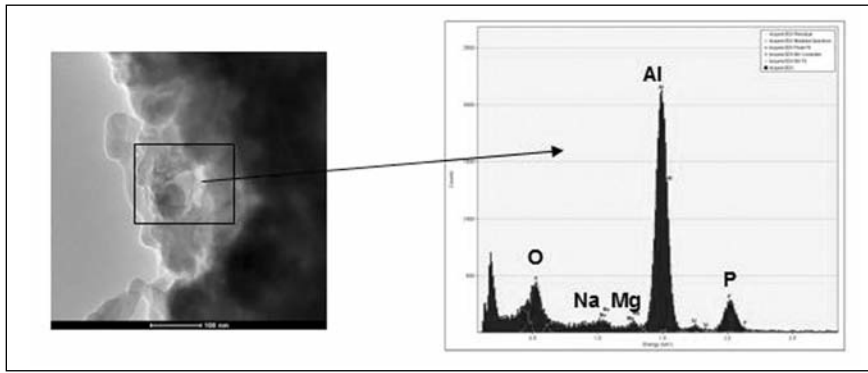
A hipofoszfitos és tejsavas oldatban (környezetkímélő technológia) előkezelt alumínium ötvözet (AlMg2) felületén adszorbeálódott foszforvegyületek megjelenését és formáját (fedettség, eloszlás, kémiai állapot) tanulmányoztuk különleges felületelemzési technikák segítségével (SEM, XPS, TEM, EDX).



3. ábra. Az előkezelt (felül), illetve az előkezelt, majd öblített (alul) AlMg2 minták felületéről készült áttekintő XPS-spektrumok



4. ábra. A hipofoszfitos és tejsavas oldattal 2 percig előkezelt AlMg2 minta (öblítés nélküli) SEM-képe



■ 5. ábra. Az AlMg₂ minta TEM-képe (bal) és EDS-spektruma (jobb) 2 perces hipofoszfitos és tejsavas előkezelést követően (öblítés utáni)

Az újszerű felület-előkezelő eljárás hatékonyságát mutattuk be a jelen tanulmányban. A felületvizsgálati módszerekkel sikerült bizonyítani, hogy az előkezelést követő vizes öblítés alkalmazása nem előnyös, mivel a felületre adszorbeálódott foszfor nagy része az öblítéssel lemosódik a felületről.

A kémiai nikkelfoszfor bevonatképzés megkezdése közvetlenül az adott előkezelés után nem befolyásolja károsan a kémiai nikkelfürdő élettartamát és hatékonyságát, mivel az utóbbi az előkezelő fürdő vegyi összetevőit oldott formában tartalmazza, és ezeken kívül még egyéb adalékokat is tartalmaz.

Az XPS-vizsgálatok során foszforvegyületeket azonosítottunk a Ni-P bevonat tömbi rétegeiben (elemi foszfor és foszfidok) és a legkülső felületén,

ahol a Ni-P bevonat foszfortartalma kis mértékben korrodált (foszfor-oxid, foszfát) a levegőn tartózkodás alatt.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Ezúton szeretnénk megköszönni dr. Hegman Norbertnek az elvégzett TEM-, SEM-, EDX-vizsgálatokat.

Irodalom

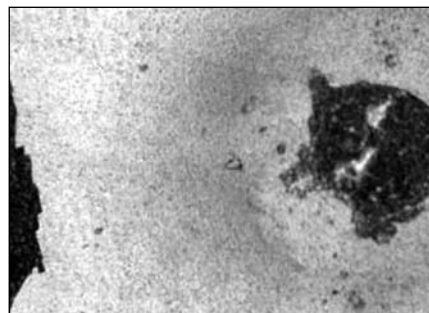
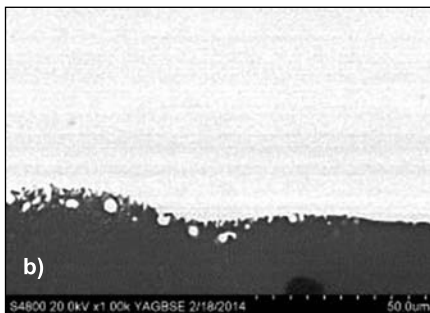
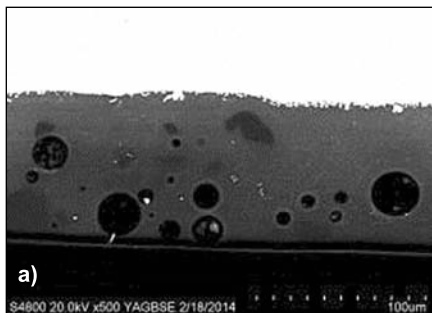
[1] B. W. Donald (revised): ASM Handbook, Vol. 5., Surface Engineering,

- ASM International (1994) p. 290–30-8.
- [2] Takács D., Sziráki L., Török T. I., Korrosziós figyelő, XLV./3., 2005. p.11–19.
- [3] Török T. I., Surface treatment and modification, Department of Metallurgical and Foundry Engineering, Miskolc, 2007.
- [4] Kövér L., Varga D., Cseryny I., Tóth J., Tókesi K.: Surface and Interface Analysis 19 (1992/ 9)
- [5] J. Vegh: EWA: The spectrum evaluation program for XPS/UPS, ECASIA 95. 6th Eur. Conf. on Appl. of Surf. Interface Anal., Montreux, Switzerland, October 9–13, 1995. eds.: H. J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs., Chichester, etc., John Wiley and Sons (1996) p. 679–682.
- [6] J. Tóth, Gy. Molnár, D. Varga, I. Cseryny, L. Kövér, J. Kiss, I. Gál, A. Nagy, A. Domonyi, Zs. Kertész, J. Mosolygó, G. Tarr, G. Pető, I. Szabó, Y. Ould-Metidji, B. Gruzza, L. Bideux, V. Matolin, A. Sulyok, M. Menyhárd: 9th Eur. Conf. on Appl. of Surf. and Interface Anal. (ECASIA-2001), Avignon, France, 30 Sept.–5 Oct., 2001
- [7] C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, Jr. J. R. Rumble: Nist X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 2003; <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [8] Practical Surface Analysis 2nd ed., Vol. 1, AES and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Eds.: D. Briggs, M. P. Seah; John Wiley & Sons Ltd. Chichester, etc. (1990)

LASSÚ GÁBOR – SVÉDA MÁRIA – TÖRÖK TAMÁS

Az acél-tűzzománc kötéseösség és az átmeneti réteg vizsgálata változó égetési idő függvényében

A zománc-acél határfelület vizsgálatára, jellemzésére használt technikák hagyományosan a pásztázó (SEM: Scanning Electron Microscope) és a transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM: Transmission Electron Microscope) vizsgálatok, valamint az ezekhez kapcsolt röntgen elemanalitikai eszközök. A minta előkészítése nehézkes, valamint az elemanalízis ezeknél a módszereknél nem terjed ki a könnyű elemekre. Ezért jelen cikkben az említett technikákon kívül a ködfénykisüléses gerjesztést alkalmazó optikai emissziós spektrometriás (GD-OES: Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) mélységprofil-elemzési technikát is használjuk a korlátok kiküszöbölésére. Tesszük ezt azért, hogy a könnyű elemek viselkedését és azok hatását a kötésre is tanulmányozni tudjuk. Tapadás /mikrostruktúra/ minőségi mélységprofil eredményeket mutatunk be párhuzamosan, és értelmezzük azokat a változó égetési idők függvényében, a folyamatok mélyebb megértése céljából. Az eddigi zománc-acél határfelületi vizsgálatokat folytatjuk, kibővítjük a rendelkezésünkre álló vizsgálótechnika lehetőségeinek felhasználásával.



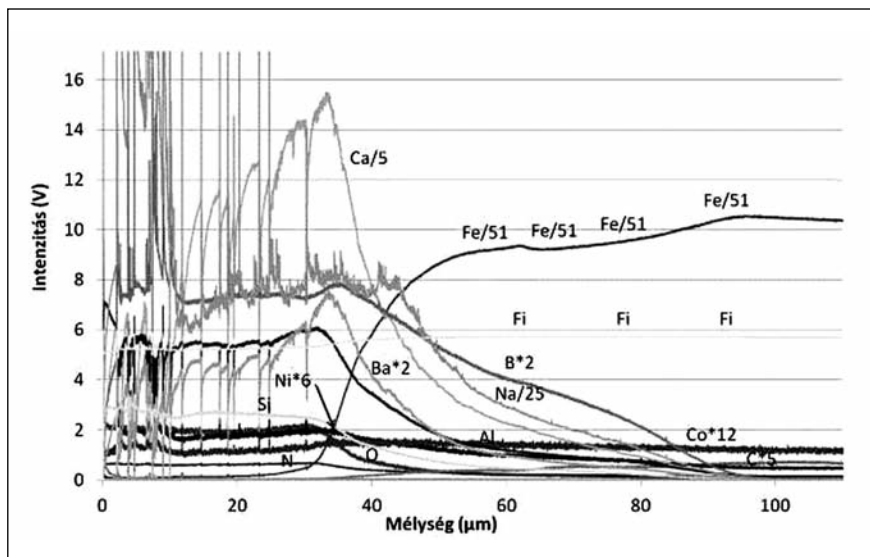
■ **2. ábra.** SEM keresztmetszeti felvételek az 1. minta átmeneti rétegéről
a: 500× BSE, b: 1000× BSE

■ **3. ábra.** Az 1 percig égetett minta tapadása: 5-ös fokozat

sok információ. Ezt a hiányt próbáljuk pótolni az alábbi mérési eredményekkel a GD-OES-technika segítségével, kibővítvé keresztcsiszolatokról készült SEM-felvételekkel és tapadásvizsgálati eredményekkel, hogy a morfológia, elemi összetétel-változások a mélység függvényében, és ezek hatása a tapadóképességre egy helyen komplexen tanulmányozhatóvá váljon.

A 2 a és b ábrán látható, hogy a tipikus, átmeneti rétegre jellemző fogazott struktúra itt nem figyelhető meg olyan módon és mértékben, mint azt mások dokumentálták a teljesen kiegészített mintáknál [3]. A szubsztrát felületének durvulása sem számottevő mértékű. De a beoldódott „szigetek” jól láthatóak, ezek a szigetek az szubsztráttól teljesen elvált anyagrészek, az árnyalatuk hasonló, tehát az összetételük is hasonló kell hogy legyen.

A 3. ábrán látható az 1 percig égetett minta tapadásvizsgálati eredménye, ami az 5 fokozatú skálából 5-tel, a legrosszabb fokozattal értékelhető [2]. A deformálódott területekről, a konkrét behatolási területen kívül, teljesen levált a bevonat. A felület szürkés, matt színű lett, mivel teljesen



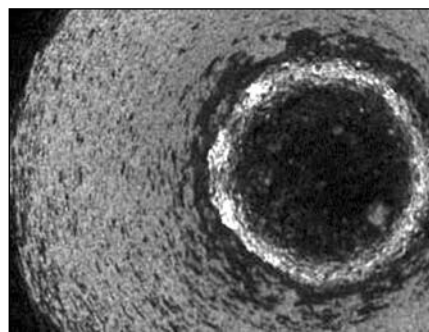
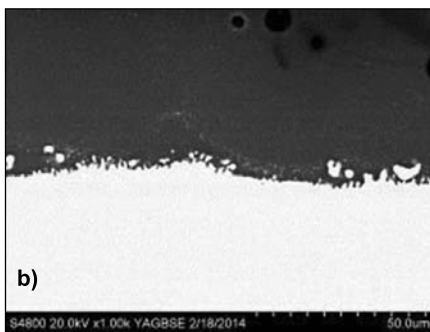
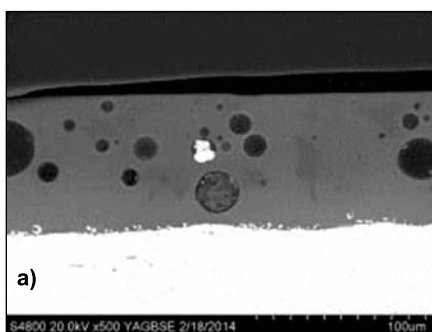
■ **4. ábra.** GD-OES minőségi mélységprofil az 1. mintáról, a zománc felől az alaplmezbe haladva

előtűnik az oxidálódott, kissé érde-
sebbé vált alapfém.

Egy GD-OES minőségi mélységprofil esetében a vízszintes tengelyen a krátermélység (esetleg a mérési idő) a függőleges tengelyen pedig az intenzitás értékek olvashatóak. Az ábrákon az X/5 és X*5 jelölések azt jelentik, hogy a mért intenzitások a *-jel utáni számmal való szorzásával, illetve a /-jel mögött álló számmal

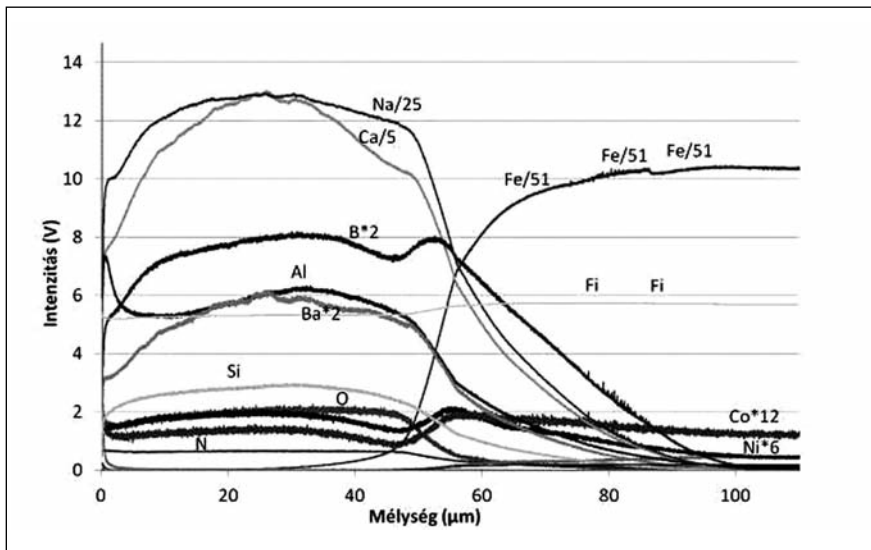
való osztásával manipuláltuk az eredményeket a könnyebb áttekinthetőség érdekében (4. ábra).

A GD-OES vizsgálat eredmények kiértékelését zavarja, hogy a mért intenzitások ennél a mintánál a zománc oldalán nagymértékben ingadoznak. Ennek oka lehet a sok gázbuborék, a túlságosan pórusos szerkezet. Ettől a zavaró tényezőtől függetlenül az elemek intenzitás-lefutásuk

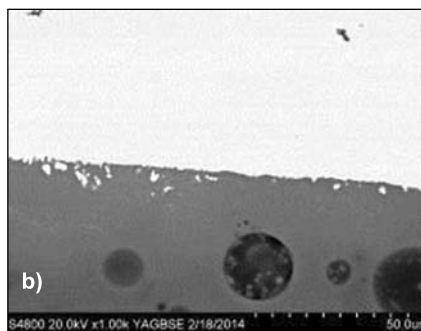
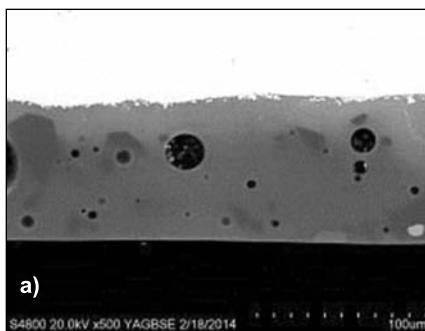


■ **5. ábra.** SEM keresztmetszeti felvételek a 2. minta átmeneti rétegéről
a: 500× BSE, b: 1000× BSE

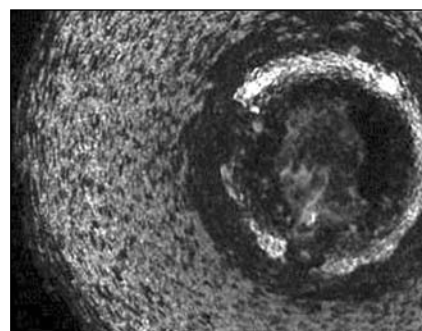
■ **6. ábra.** A 2 percig égetett minta tapadása: 4-es fokozat



■ 7. ábra. GD-OES minőségi mélységprofil a 2 percig égetett mintáról, a zománc felől az alaplemezbe haladva



■ 8. ábra. SEM keresztmetszeti felvételek a 3 percig égetett minta átmeneti rétegről a: 500× BSE, b: 1000× BSE

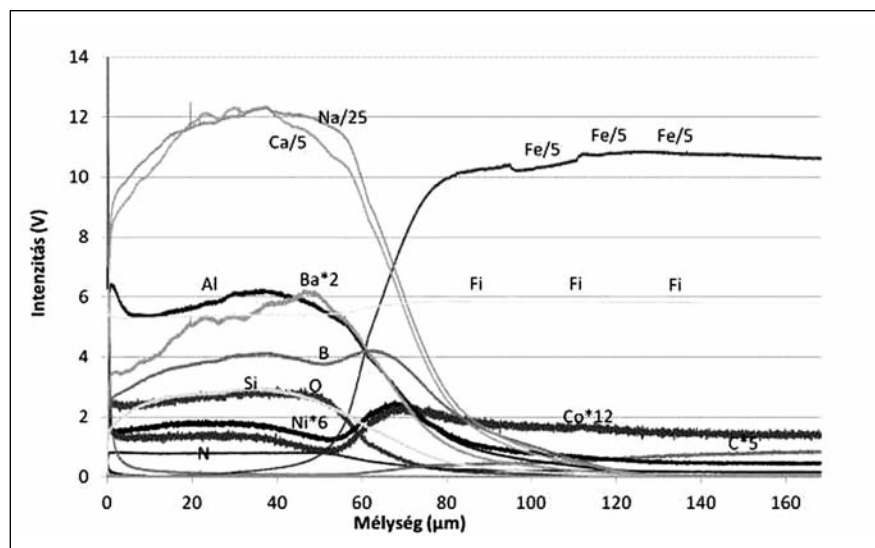


■ 9. ábra. A 3 percig égetett minta tapadása: 3-as fokozat

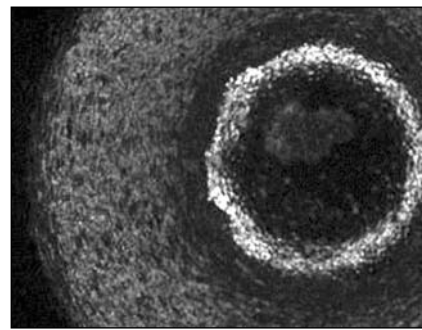
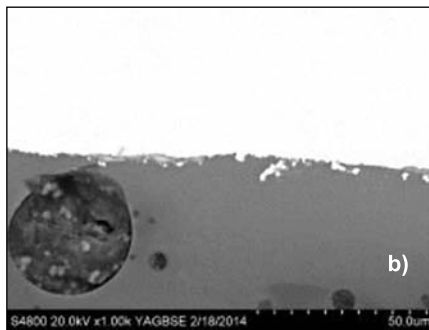
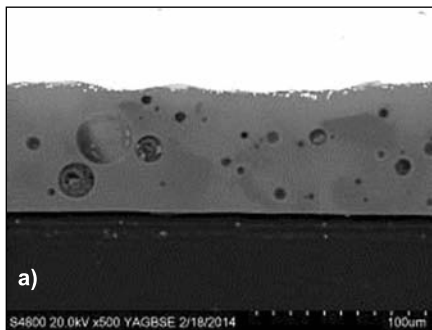
szerint csoportosíthatóak. A Ca, Ba, B intenzitásában a határfelület közelében helyi maximum észlelhető, és ezen elemek a hordozó acél (szubsztrát) anyagával együtt kiporlasztódva, befe-

lé haladva, széles mélységtartományban érik el a minimális értéket a többi zománcalkotóval együtt. A zománcalkotók intenzitás-csökkenésének kezdeti pontja és a teljes lecsengés között-

részre bontható: az acél szubsztráthoz közeli részben többségében amorf fém (néhol tűszerű dendritek is észlelhetőek) és üvegesedett kerámia található; a zománc felőli rész pedig ennek ellenkezője: többségében üvegesedett kerámia, de emellett amorf fém részek is észlelhetők benne. A beoldódás elkezdődött (szigetek megjelenése), de az ötvöződé, vegyületképződés nem. Ezt az is jelzi, hogy az ún. kötőoxidok nem jelentkeznek eltérő mennyiségben a határfelület közelében (lásd a Ni és Co intenzitás-lefutásokat a 4. ábrán). A lokális maximumok (Ca, Ba, B), az oxigén- és a Si-jel magas szintje mellett képződnek, következésképpen oxidos, szilikát kerámia struktúrájú a határfelületi kapcsolódó réteg.



■ 10. ábra. GD-OES minőségi mélységprofil a 3 percig égetett mintáról, a zománc felől az alaplemezbe haladva



■ 11. ábra. SEM keresztmetszeti felvételek a 4 percig égetett minta átmeneti rétegéről a: 500× BSE, b: 1000× BSE

■ 12. ábra. A 4 percig égetett minta tapadása: 2-es fokozat

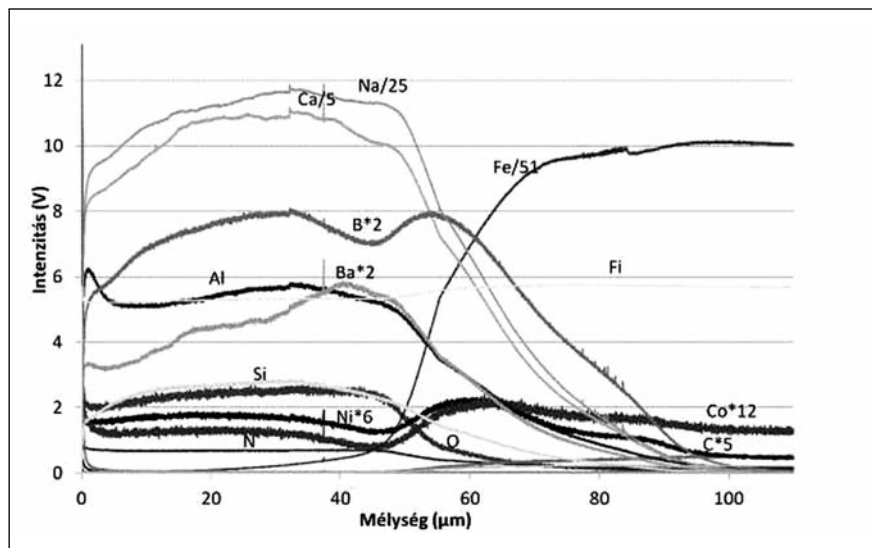
láthatóak, méretük és számuk is közel azonos, mint az 1 percig égetett mintánál.

A 2 percig égetett minta tapadásvizsgálati eredménye egy fokozattal jobb, mint az 1 percig égetett mintáé (6. ábra). A deformálódott területen néhány ponton már ottmaradt a bevonat, a szürkés alapfém felület csak mérsékeltebben látható.

A zománcalkotók közül itt is megfigyelhetők olyan elemek, amelyek detektált intenzitásának a határfelület közelében helyi maximuma van: B, Co, Ni. Ezek az intenzitásmaximumok az O- és a Si-jel csökkenése után alakulnak ki. Az átmeneti / átalakult réteg kiterjedése szintén 50 μm körüli. A teljes bevonatvastagság szintén 80-100 μm közelébe esik (7. ábra).

Itt a tapadásvizsgálati eredmények javulása azt mutatja, hogy a korábban emlegetett kötődésért felelős kémiai reakciók már nagyobb mértékben lejátszódtak, de az eredmény messze nem optimális. A SEM-felvételek alapján nincs nagy különbség a határfelületek mikrostruktúrájában. Két dolog viszont jelzi a belső változásokat: egyrészt a buborékokban megjelentek a „világos”, magas rendszámú kiválások, valamint a teljes bevonat színe is világosabb lett. Ez a BSE képalkotásnál azt jelenti, hogy a szóban forgó terület átlag rendszáma megnövekedett. Ez pedig csakis úgy történhetett, hogy a hosszabb távú diffúzió lehetőségének, valamint a bevonat oldóképessége következtében az acélalkotók „ötvöződtek” a zománc bevonatba. Az előző pontban jellemzett kettős struktúra részben kialakulhatott.

Ebből következően a GD-OES felvételeken is látnunk kell különbségeket, és ez valóban így is van. Lokális



■ 13. ábra. GD-OES minőségi mélységprofil a 4 percig égetett mintáról, a zománc felől az alaplemezbe haladva

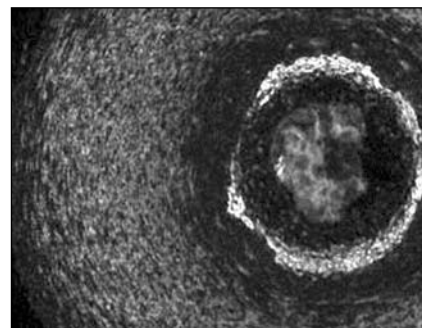
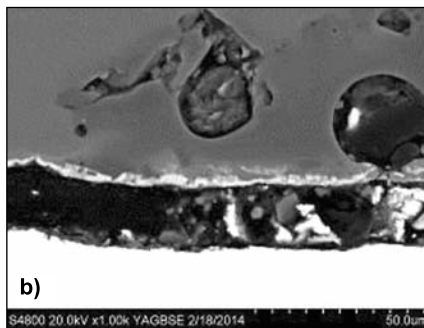
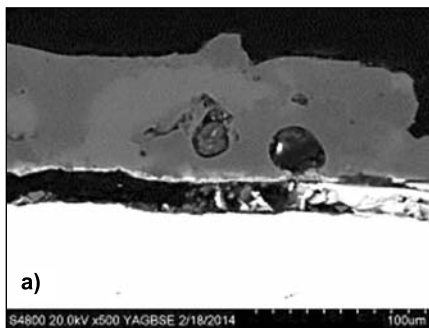
maximum található az ún. kötőoxidok intenzitásában (Ni, Co), valamint a B intenzitásában is. Ezek a lokális maximumok az O- és a Si-jel csökkenése után jelentkeznek, az előbbi ponttal ellentétben, ahol a két elem intenzitáscsökkenése éppen a lokális maximumokkal egyszerre kezdődött meg. Tehát a határfelületi kapcsolódó réteg nem oxidos szilikát kerámia szerkezetű, hanem valamilyen másféle kevert (amorf-kerámia átmeneti) szerkezetű. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a beoldódás, nedvesítés, és részben a vegyületképződés is elkezdődött ennél a mintánál.

A 3 percig égetett minták határfelületi szerkezete kissé eltérő az eddig jellemzett 1, ill. 2 percig égetett mintáktól. A határfelület tagoltsága kisebb mértékű, és a „szigetek” száma és mérete is kisebb az előbbiekkal összehasonlítva (8. ábra).

A bevonat tapadása a teszt alapján egy fokozattal jobb az előző mintánál (9. ábra).

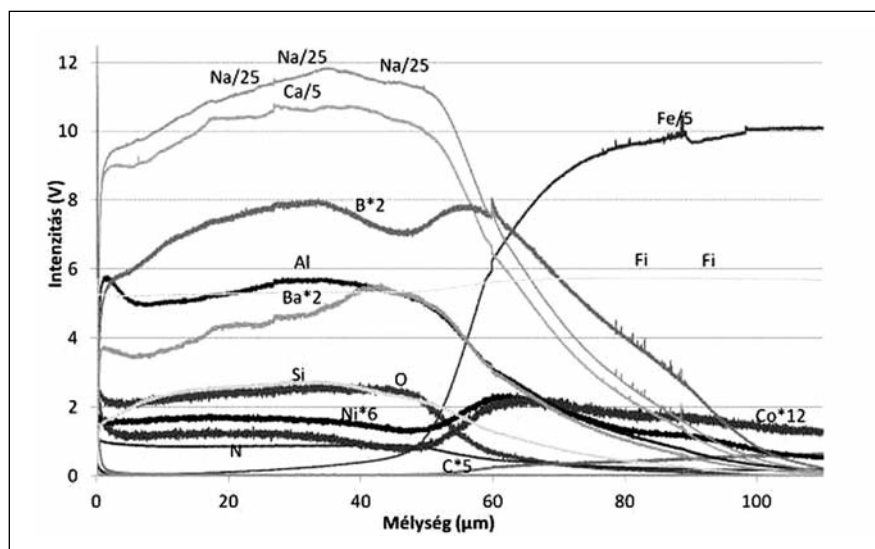
A vizsgálati sorban előző, 2 percig égetett mintával analóg módon, az eredményekből kitűnnek a B, Co, Ni határfelületi csúcsai, amelyek itt is a Si- és O-jel csökkenése után jelentkeznek. Ezek mellett a Ba-jel helyi maximuma is megfigyelhető a határfelület közelében. Az átmeneti / átalakult réteg kiterjedése kb. 60 μm. A teljes bevonat vastagsága szintén 80-100 μm közelébe esik (10. ábra).

A tapadási vizsgálat szintén javulást mutat az előző mintához képest, ez itt is a teljesebb kötési / kémiai reakció lejátszódására utalhat. A bevonat színe hasonló, ezért az összetétel változása nem számottevő az előző mintával összehasonlítva. A határfelület mikroszerkezete éppenhogy a rosszabb tulajdonságokat predesztinálná, mivel kevésbé durvult, mint az előző mintánál. A GD-OES-mérésekből kiolvasható különbségek az előző mintához képest: a Ba-jel maximumot ad az oxidos oldalon, a B-jel kisebb intenzitással, de szintén maximumot



■ 14. ábra. SEM keresztmetszeti felvételek az 5 percig égetett minta átmeneti rétegéről a: 500× BSE, b: 1000× BSE

■ 15. ábra. Az 5 percig égetett minta tapadása: 3-as fokozat



■ 16. ábra. GD-OES minőségi mélységprofil az 5 percig égetett mintáról, a zománc felől az alaplemezbe haladva

vonat elvált a szubsztráttól. A buborékok szabályos kör / gömb alakja is torzult (14. ábra).

A SEM-felvételekből levonható következtetésekkel szemben a tapadás csak kissé romlott, egy fokozattal rosszabb az előző mintánál (15. ábra).

Az előző mintával teljesen megegyező képet mutatnak a GD-OES eredmények: itt is helyi maximumot képeznek a B, Ni, Co elemek, valamint a Ba a zománcoldalon. Az átmeneti réteg kiterjedés kb. 40 μm, a teljes bevonat vastagsága szintén 80-100 μm (16. ábra).

A kötési reakciók lejátszódásának mértékében már nem lehet különbség, ez a GD-OES-felvételekből kitűnik, a határfelületi mikrostruktúra nem indokolja a tapadási vizsgálatot. A jelenség azzal magyarázható, hogy a tapadni képes átmeneti réteg (a konkrét határfelületi kapcsolódó réteg) a bevonat elválása után is a felületen maradt (ezt látjuk a 14. ábrán). Nem a bevonat szakadhatott le a szubsztrátról, hanem a hosszú égetési idő miatt a bevonat kapcsolódó rétegének és felsőbb rétegeinek elválása történhetett meg. Ez magyarázható az összetételbeli / szerkezetbeli különbségekkel, amelyek belső feszültséget kelthettek az adott körülmények között.

Következtetések

A mérési eredményekből levonható következtetések:

1. Növekvő égetési idővel a zománc tapadóképessége is javult a 4 percig égetett mintáig, tehát az optimum ennél a tulajdonságeggyüttesnél 3-4 perc között található.
2. Az 1 percig égetett minta kivételével mindenhol jól kivehető a Co, Ni

mutat a nem oxidos oldalon, a Ni- és Co-jel kissé nagyobb intenzitású csúcsa látható a határfelületen, a nem oxidos oldalon. A kötés kialakulásában – ezek alapján – a Ba-nak is van szerepe a zománc oldalról, a B-jel csökkenése nem okozott tapadásromlást, tehát a B nem befolyásolhatja azt közvetlenül. A kötőoxidok mennyiségének növekedése a tapadási tulajdonságokban is észlelhető. A határfelületi kapcsolódó réteg hasonló szerkezetű mint az előző mintánál. A kémiai / kötési reakciókba a 3 perces égetési idő mellett a Ba is bekapcsolódott, a kötőoxidoktól származó nagyobb csúcsintenzitás pedig teljesebb kötési reakciókat mutat.

A 4 percig égetett minták határfelületi mikrostruktúrája nagyon hasonlít a 3 percig égetett mintákéhoz. A tagoltság és a „szigetek” alakja, mérete közel azonos (11. ábra).

A mikrostruktúra hasonlóságán kívül a tapadási eredménynek hasonlósága is egyértelmű, talán minimálisan

jobb a 4 percig égetett minta eredménye (12. ábra).

Az előző mintához hasonlóan itt is helyi maximumot képez a B, Ni, Co, valamint a Ba a zománcoldalon. Az átmeneti réteg kiterjedés kb. 50 μm, a teljes bevonat vastagsága szintén 80-100 μm (13. ábra).

A tapadási vizsgálatból újra javulás figyelhető meg, de már nem akkora mértékű, mint az előző mintánál. Ez is azt jelzi, hogy az optimális eset közelébe kerültünk. A szín hasonló, és a mikrostruktúra is hasonló jellegű, mint az előző mintánál. A mikrostruktúra és a bevonat összetételének változása nem indokolja a tapadási tulajdonságok javulását. A GD-OES felvételeken megfigyelhető egy különbség: a B intenzitása és lokális maximuma a 2 perces mintának megfelelő szintre tért vissza. Ebben az esetben egyedül ez magyarázhatja a tapadási tulajdonságok javulását.

Az 5 percig égetett mintánál a be-

- beépülése a kapcsolódó rétegbe, ezen elemek direkt hatása a kötésre itt bebizonyosodott.
3. A bór szerepe a kötőrétegben nem volt ismert eddig, de vizsgálataink azt mutatják, hogy hasonló hatású, mint a jól ismert kötőoxidok elemei (Ni, Co).
 4. A bárium a 3 percig égetett mintától kezdődően dúsul a határfelületen a zománcoldalon, hatása nem egyértelmű. Lehetséges, hogy a zománcoldalról szintén segítheti a kötetést.
 5. A tapadásvizsgálat nincs összhangban a SEM-felvételekkel az 5 percig égetett mintánál. Ezt az magyarázhatja, hogy a bevonat belső összetételi / szerkezeti különbségei – egy adott égetési időn túl – a feszültségek miatt kettéválást okozhatnak, a tapadó réteg érintetlensége mellett.
 6. Míg az 1 percig égetett mintánál még nem voltak kötési reakciók, csak nedvesítés, addig az 5 percig égetett mintánál a kötési reakciók túlzott mértéke már roncsolhatta a bevonat belső szerkezetét.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Külön köszönet illeti a TOBIZO Kft.-t a mintadarabok legyártásáért (*Biri József és Víz Józsefné* közreműködésével), valamint *Bodnárné Nyári Napsugarat* a minták előkészítéséért.

Irodalom

- [1] *Barta E. – Török T. – Lassú G.*: Az acél és a tűzománc bevonat közötti kötésről, *Anyagok Világa (Materials World)* 10 (3) (2012) pp. 14–28.
- [2] *Pemco Brugge bvba*: *Pemco Enamel Manual*, 2008, pp. 193–194.
- [3] *Samiee, L. – Sarpoolaky H. – Mirhabibi, A.*: Microstructure and adherence of cobalt containing and cobalt free enamels to low carbon steel: *Materials Science and Engineering A* 458 (2007) pp. 88–95.
- [4] *Barcova, K. – Mashlan, M. – Zboril,*

R. – Filip, J. – Podjuklova, J. – Hrabovska, K. – P. Schaaf: Phase composition of steel–enamel interfaces: Effects of chemical pre-treatment, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) pp. 1836–1844.

- [5] *X. Yang – A. Jha – R. Brydson – R. C. Cochrane*: The effects of a nickel oxide precoat on the gas bubble structures and fish-scaling resistance in vitreous enamels., *Materials Science and Engineering A366* (2004) pp. 254–261.
- [6] *Zucchelli, A. – Minak, G. – Ghelli, D.*: Low-velocity impact behavior of vitreous-enamelled steel plates, *International Journal of Impact Engineering* 37 (2010) pp. 673–684.
- [7] *X. Yang – A. Jha – R. Brydson – R. C. Cochrane*: An analysis of the microstructure and interfacial chemistry of steel–enamel interface: *Thin Solid Films* 443 (2003) pp. 33–45.
- [8] *Silvano Pagliuca*: Project and Design of the Porcelain Enamelled Steel Composites: Turkish Ceramic Society (TDS) Porcelain (Vitreous) Enamels course, Anadolu University, 2011.
- [9] *Dr. M. Leveaux*: Research Report, Thin organic coated steel simplifies the enamelling process: 2011.
- [10] EN 10209-Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enamelling Technical delivery conditions (annex D)

KULCSÁR TIBOR – KÉKESI TAMÁS

Az elektrolitos ónraffinálás kísérleti vizsgálata és az elektródfolyamatok értékelése

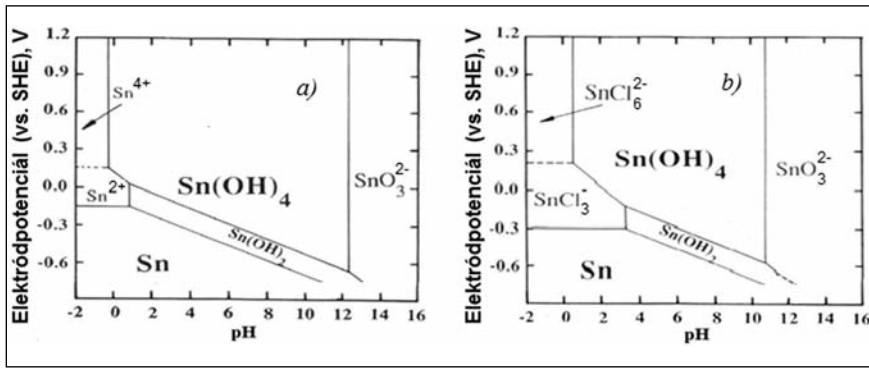
Az elektronikai forrasztás során nagy fémtartalmú oxidos hulladék, ónsalak keletkezik. A fejlesztett technológiával a salakból nagy tisztaságú ón nyerhető ki. Az elektrolízis során alkalmazott híg sósavas oldatok megfelelőnek bizonyultak, azonban a működés közben fellépő nehézségek, a romló áramhatásfok, az oldat instabilitása és a rendezetlen katódos leválási szerkezet elkerülése érdekében szükséges az elektródfolyamatok megértése. Ezért egy új mérőrendszert fejlesztettünk ki, mely képes nagy pontossággal regisztrálni az elektródok tömegváltozását a folyamat megszakítása nélkül. Az in situ tömegmérés mellett folyamatosan rögzítettük a cellafeszültséget, az elektródok potenciálját, valamint az áramot és az oldat összetételét klasszikus és műszeres analitikával követtük. A kapott eredmények megmutatták, hogy 1000 A/m² feletti anódos áramsűrűség esetén megnövekedő anódpotenciál miatt az Sn(IV) forma koncentrációja növekszik, ami kedvezőtlen kémiai reakciókhoz vezet. A folyamatokra gyakorlatilag nincs zavaró hatással az anód néhány százalékos ötvöztartalma. Az oldat ónkoncentrációja azonban a katódos folyamatokat erősen befolyásolja. A katód működésében a leváló hidrogén zavaró hatása is kimutatható volt. A hosszú távú mérések során az elérhető legnagyobb tisztaság 99,99% fölötti értékűnek adódott.

1. Bevezetés

Az ólomtartalmú forrasztanyagokat kiváltó új ónalapú ötvözetek főleg Ag,

Cu, Bi, Sb, Ni ötvözőelemeket tartalmaznak. [1] Az összetétel beállítása igen fontos, hiszen számos minőségi elvárásnak kell megfelelnie az új

anyagoknak (kis likvidusz hőmérséklet, jó hő- és elektromos vezetés, jó mechanikai tulajdonságok és nedvesítés). Az új forrasztanyagok kellemet-



■ 1. ábra. Potenciál–pH diagram az Sn–H₂O (a) és az Sn–H₂O–Cl (b) rendszerekben [6]

len tulajdonsága a rézzel szembeni agresszivitás. Felhasználásuk során az olvadék érintkezik a réz alkatrészekkel, ennek következtében az ötvözet rézkoncentrációja folyamatosan növekszik. Az összetételi korrekció, valamint a fürdő felszínén az oxidáció következtében folyamatosan képződő jelentős mennyiségű felzék az ötvözet rendszeres hígítását, végső esetben a fürdő eltávolítását igényli a forrasztó kádakból. Az értékes alkotókat tartalmazó forrasztási hulladékok szelektív feldolgozására nincs közvetlen technológia. A nagy fémtartalmú ónsalagból – átolvasztás és az oxidos felzék eltávolítása után – anódokat lehet önteni, melyek vizes oldatokban tiszta ónra dolgozhatóak fel raffináló elektrolízissel. Az ónnál negatívabb elektródpotenciálú szennyező fémek az oldatban dúsulnak, míg az ónnál nemesebb elemek az anódon képződő iszapban összegyűjthetők. A pirometallurgiai eljárásokkal [1] szemben számos előnnyel rendelkezik ez a hidro-elektrometallurgiára épülő módszer. Egy lépésben képes kinyerni az alapfémeket, kis beruházási költség és jó hatásfok jellemzi, kis méretekben is gazdaságos lehet, valamint a nyersanyaggal szemben rugalmas.

Korábbi vizsgálatok [2, 3] már bizonyították a viszonylag híg és adalékmentes SnCl₂–HCl elektrolitoldatok alkalmazhatóságát, valamint az ultranagy tisztaságú ón előállításának lehetőségét. A fő problémát az erősen dendrites katódfelem, valamint az Sn(IV)-es forma megjelenésekor bekövetkező katódkorrózió és precipitáció jelenti. A magasabb oxidációs fokozatú ónionok jelenléte a levegővel való érintkezés, valamint az anód túlzott polarizációjából eredhet. Vég-

letes esetben az Sn(IV) hidrolízisével ónsav képződhet, mely az elektrolitoldat teljes szétesését is okozhatja. Ugyanakkor, a nagyobb Cl⁻ ion koncentráció növeli az oldat stabilitását, mivel [SnCl_x]^{y-} komplexek képződnek [4]. Az 1. ábra Pourbaix-diagramjai mutatják, hogy a kloridionok jelenlétében nő az oldott ón stabilitása.

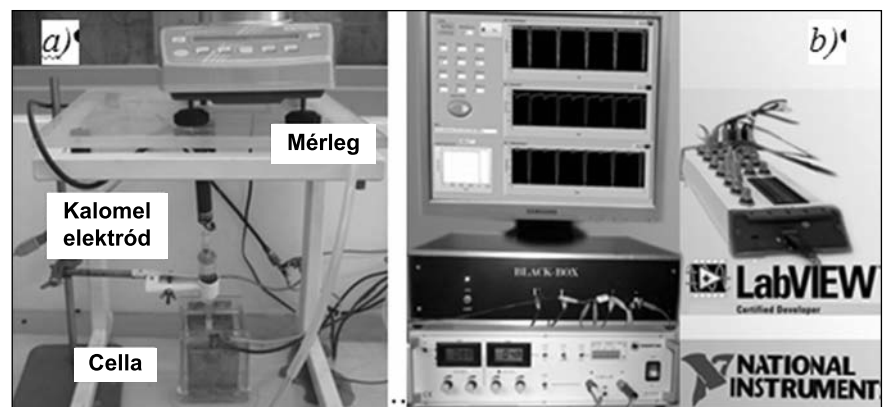
A léghő oxidáció viszonylag lassú folyamat az oldat kis fajlagos felülete miatt, [2, 3] az anódos potenciál szabályozásával pedig elvileg elkerülhető az Sn(IV) ionok képződése, valamint az anód passziválódása.

A termelt fém tisztasága függ a kiinduló anód és az elektrolitoldat összetételétől, különböző elemek oldatbeli koncentrációjától. A kiinduló ötvözetből a negatívabb elektródpotenciálú elemek (pl. Fe, Zn, Ni, Al, As, Co) oldódhatnak, de az ónnal együttes leválásuk a kritikus aktivitás ($a_{i,cr}$) eléréséig nem szennyezi a katódfeleket.

$$\alpha_{i,cr} = \exp\left(\frac{\nu_i F}{RT} [E_{Sn}^0 - E_i^0] + \frac{\nu_i}{2} \ln \alpha_{Sn(II)}\right) \quad (1)$$

ahol az E_{Sn}^0 az ón standard elektród-

potenciálja, E_i^0 a szennyező elem standard elektródpotenciálja, ν_i az adott ion töltésszáma, F a Faraday szám, R az általános gázállandó, T a hőmérséklet, és az $\alpha_{Sn(II)}$ a katódfelületen lévő Sn(II) ionok aktivitása. Az oldatban lévő szennyező ionok leválása elkerülhető nagyobb ónkoncentrációjú elektrolitoldat alkalmazásával, ez különösen fontos, ha a szennyező fém standard elektródpotenciálja közel van az ónéhoz. Az oldatban a szennyező elemek koncentrációjának folyamatos növekedése keringetéssel és külső cellában történő kezeléssel ellensúlyozható. Modern forrasztanyagokban a forrasztás közben jelentős intenzitással oldódó réz mellett olyan kémiaileg nemesebb ötvözőelem is előfordul, amely elektródpotenciálja az óné fölött található. Ezek az elemek a szabályosan működő anód esetén nem oldódnak be az elektrolitoldatba, hanem az anód felületén lazán megragadó iszaprétegbe kerülnek. Ez a melléktermék a nemesebb szennyezők mellett az alapfém részecskéit, intermetallikus vegyületeket, sőt ón-dioxidot is tartalmazhat [4, 5]. Alapvetően az anód oldódási jellemzői, valamint a katódok felületén kialakuló ionmegoszlási és koncentrációviszonyok határozzák meg a termelt fém tisztaságát. A töltésslépés az ón esetében gyors, azonban a diffúzió nagyon lassú, aminek következtében a katodon leváló fém hosszú dendritek formájában jelenik meg [6, 7]. Ez a hosszú távú működtetés szempontjából technikai nehézséget jelent. A tisztaságot két módon befolyásolja. A nagy felületű dendrites kristályokból álló termelt fém kiemelése során



■ 2. ábra. A folyamatos tömegmérés (a) és adatgyűjtés (b) biztosító rendszer

1. táblázat. Az alkalmazott anódok kémiai összetétele

Azonosító	Ag	Al	As	Bi	Cd	Cu	Fe	In	Ni	Pb	Sb	Zn	Sn
Sn 999	0,0097	<0,01	<0,0004	<0,005	<0,0001	0,0030	0,0040	0,0037	<0,0005	0,0017	0,0025	0,0034	99,972
SnCu1	0,0288	0,2460	0,0004	<0,005	0,0001	1,061	0,0183	0,0042	0,0010	0,0022	0,0011	0,0021	98,627
SnAg3	3,34	0,2050	0,0003	<0,005	0,0001	0,1520	0,0208	0,0033	0,0014	<0,002	0,0054	0,0077	96,257
SnPb9	0,0210	0,0030	0,0011	0,0270	0,0004	0,6400	0,0028	-	0,0024	9,72	0,0370	0,0024	89,543

nehéz a szennyezett elektrolitoldat maradványait teljesen eltávolítani, így az olvasztással tömbösített termék tisztasága romolhat. Ugyanakkor az ónionok katódfeületi koncentrációja gyakorlatilag nem csökken, hiszen a kristályok kinőnek az oldat belső terébe. Mindez jelzi, hogy az ón elektrolitos raffinálása egy összetett és még kevésbé ismert feltételek mellett optimalizálható rendszer.

2. A kísérleti berendezés és eljárás

Az anódokat forrasztási ónhulladékból öntöttük acélkokillába az oxidos felzék eltávolítása után. Az anód és katód mérete 60×60×15 mm, az elektrolizáló cella térfogata 450 cm³ volt. A friss elektródfeületekkel indított 5 perc időtartamú kísérleti elektrolizisek során az elektródtömeg változását 1 mg pontossággal és másodpercenkénti gyakorisággal mértük, és számítógépes adatgyűjtő rendszerrel rögzítettük. Az elektrolitoldatok ónkoncentrációját 5–40 g/dm³ tartományban változtattuk, de a sósavtartalmat a korábbi kísérletek [6, 7] következtetései alapján 1 mol/dm³ értéken rögzítettük. A tö-

megmérésre való tekintettel keringtetést nem alkalmaztunk a cellában. A tömegmérést KERN-KB-240 típusú, alsó erőmérőcellával felszerelt mérleg segítségével valósítottuk meg. A felfüggesztett elektród érzékelt tömegét a leváló hidrogénionok felhajtóerejével korrigáltuk. Ehhez előzetes kísérletsorozattal meghatároztuk az elektrolitoldat sűrűségét az ón- és HCl-koncentráció függvényében. Az elrendezést a 2. ábra szemlélteti.

A hosszabb távú galvanosztatikus kísérletek során az elektródpotenciál-változásokat mértük egy kalomel referenciaelektródhoz viszonyítva, amelyet egy Luggin-kapillárisal illesztettünk a vizsgált elektród felületének a középpontjába. Az analóg feszültségjeleket a National Instruments NI-USB 6212 típusú AD/DA adatgyűjtő egységgel digitalizáltuk, és a Labview 10.0 programozó környezetben kifejlesztett szoftverrel dolgoztuk fel. A komplex program az adatgyűjtés mellett a tápegység galvanosztatikusan szabályozott működtetését is ellátta.

A vizsgálatban az iparban alkalmazott leggyakoribb (Sn999, SnCu1, SnAg3) ötvözetekből készített anó-

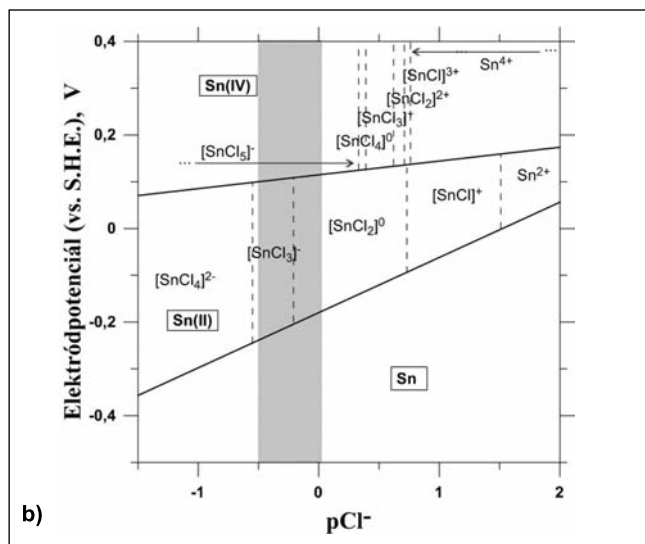
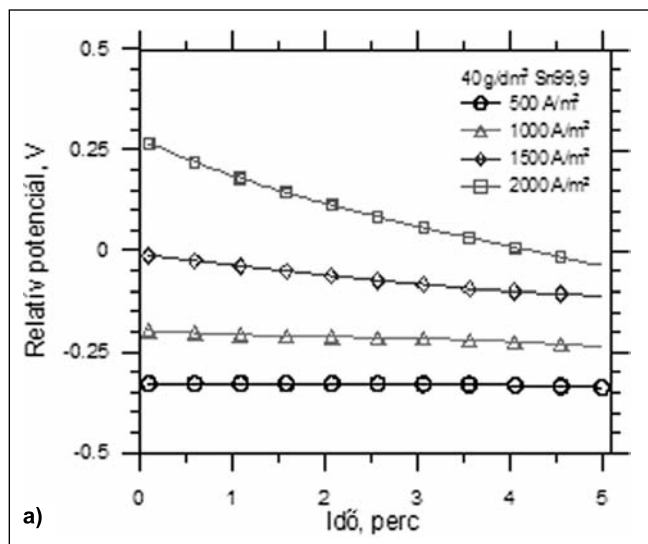
dok mellett a forrasztási hulladék esetleges keveredésére is tekintettel szerepelt egy ólommal szennyezett (SnPb9) ötvözet is. Az anódok összetételét az 1. táblázat foglalja össze. Az elektrolizis során törekedtünk az anód felületén képződő iszap stabilizálására, a szemcsék oldatba keveredésének az elkerülésére.

3. Kísérleti eredmények értékelése

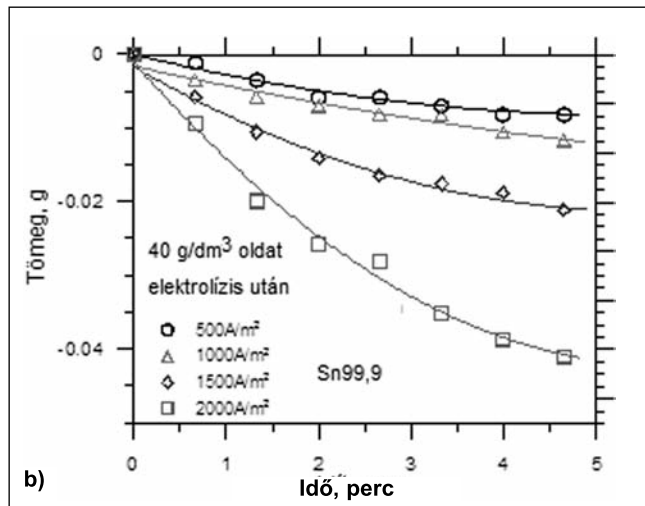
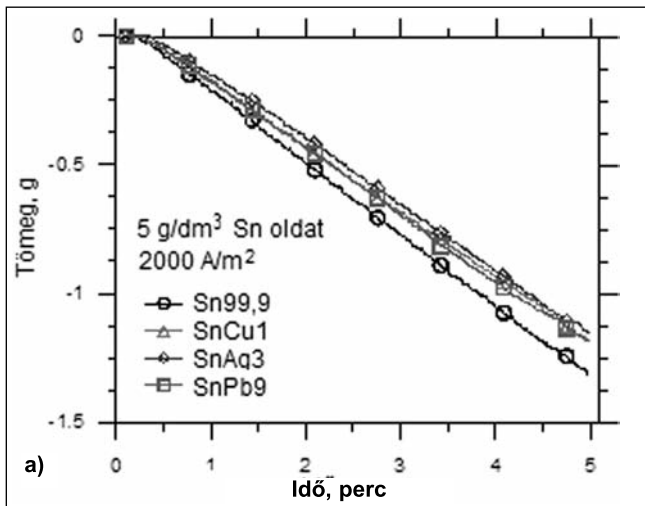
Az anód oldódási folyamataira közvetlen hatással van a tápegység által a kívánt áramsűrűség eléréshez biztosított túlfeszültség. A fémelektródon kialakuló anódos rész-áramsűrűség (i_{ox}), azaz az egyensúlytól távolabbi potenciálon közelítőleg az eredő áramsűrűség (i) az aktiválási túlfeszültségtől (η_{akt}) függ. Ebből kifejezhető egy – nullától távoli – áramsűrűséghez szükséges anódos túlfeszültség közelítő értéke:

$$\eta_{akt} = \frac{RT}{\alpha_{ox}2F} \ln \frac{i}{i_o} \quad (2)$$

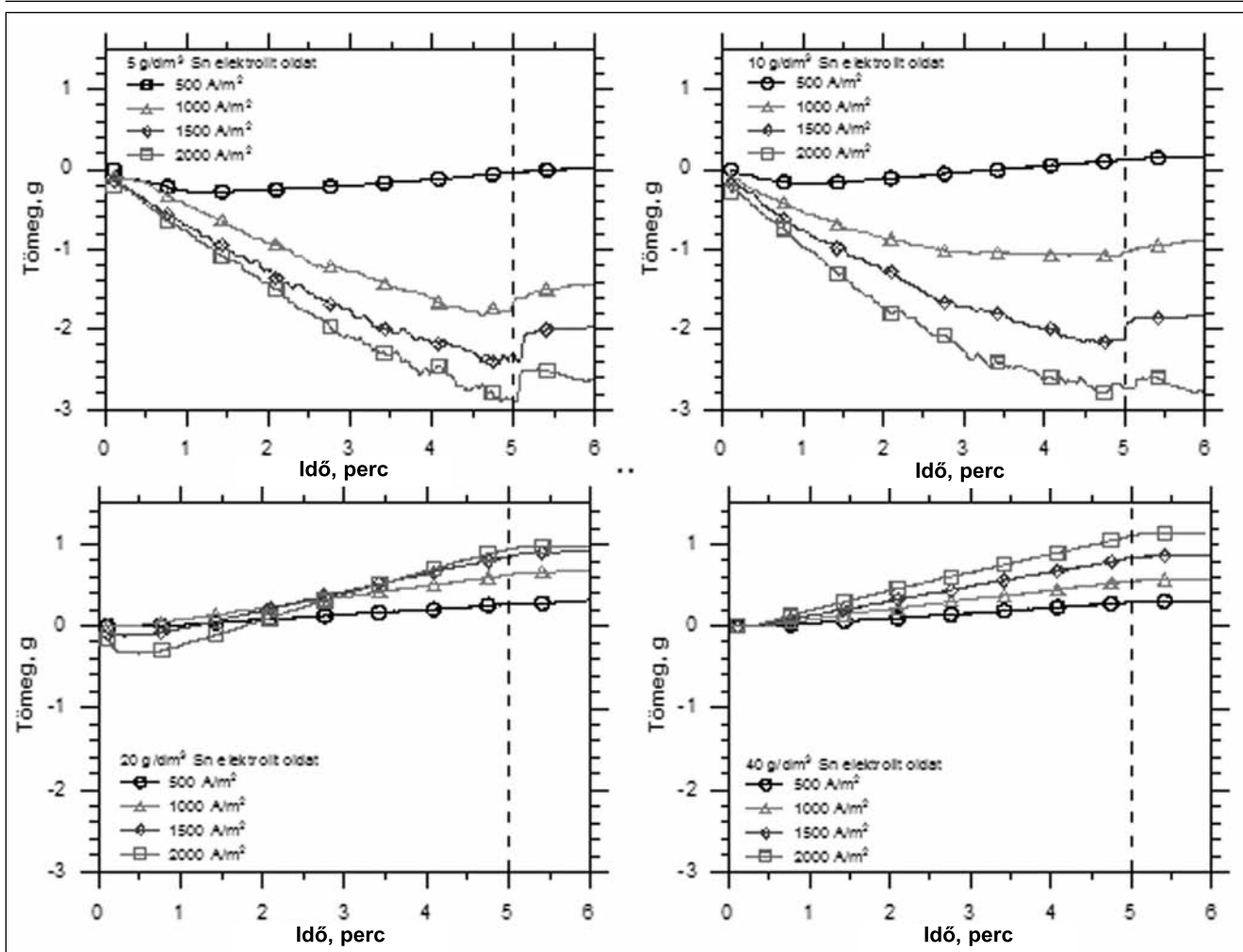
ahol az aktív ón ionok töltésszáma 2, és i_o a csere-áramsűrűség, α_{ox} az anódos részfolyamatra vonatkozó töltésátlépési koeficiens, F a Faraday-



■ 3. ábra. Az anódpotenciál (kalomel ref. = 0,283V) különböző áramsűrűségeken (a), valamint az ón-klorid oldat E–pCl⁻ egyensúlyi diagramja (b)



■ 4. ábra. Különböző anódok tömegváltozása elektrolízis közben (a) és az ónánód tömegváltozása különböző áramsűrűségű elektrolízisek után (b)



■ 5. ábra. A friss ónkatód kezdeti tömegváltozása

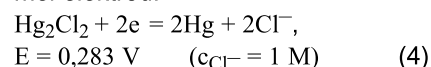
állandó, R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet. Nagyobb anódos áramsűrűséghez pozitívabb elektródpotenciálra van szükség. Ha az oldódó ionok az anód mentén felszaporodnak, az anód potenciálja még a diffúziós túlfeszültség mértékével is pozitívabb lesz:

$$\eta_{\text{diff}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{Sn(II),f}}}{\alpha_{\text{Sn(II),b}}} \quad (3)$$

ahol $\alpha_{\text{Sn(II),f}}$ és $\alpha_{\text{Sn(II),b}}$ az ionok anódfelületi, illetve az oldatban érvényes aktivitása.

A 3a ábrán látható az anódpotenciál normál kalomel referenciára vonat-

kozó változása a 40 g/dm³ Sn-koncentrációjú elektrolitoldatban különböző áramsűrűségek alkalmazása esetén. A standard hidrogénelektrodra (SHE) vonatkozó értékeket a kalomel elektród:



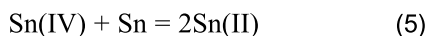
2. táblázat. A termelő kísérletben használt anód- és a katódtermékek összetétele

Azonosító	Ag	Al	As	Bi	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Sn
Anód SnAg ₃	2,58	0,011	0,0147	0,0036	0,0002	0,0002	0,049	0,029	0,004	0,0036	0,046	0,0097	0,0156	97,233
Elektrolízis 1h	0,0002	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0008	0,001	0,0001	0,0002	0,0051	0,0003	0,0006	99,991
Elektrolízis 12 h	0,0022	0,0004	0,0001	0,0009	0,0001	<0,0001	0,0034	0,001	0,0001	0,0004	0,0072	0,0003	0,0003	99,984

potenciálját hozzáadva lehet megkapni. Ugyanakkor a 3b ábra az ismert standard elektródpotenciálok és az ón kloridos komplexeinek stabilitási állandói [5] alapján szerkesztett E–pCl⁻ diagram, amelyben a szaggatott nyíl jelöli az 1 mol/dm³ szabad HCl-koncentráció esetén érvényes egyensúlyi, kb. 0,12 V Sn(IV)/Sn(II) redox potenciált. Ezen az értéken a 3a ábrán legfeljebb az 1000 A/m² anódos áramsűrűséghez tartozó és SHE vonatkoztatásra konvertált anódpotenciál mért értéke nem lép túl.

A nagyobb áramsűrűségek alkalmazásakor az Sn(IV) forma képződése várható a megnövekedett potenciálértékek miatt. Noha az elektrolízis előrehaladásával a nagy áramsűrűségek mellett eleinte kimagaslóan nagy anódpotenciálok mérséklődnek. Ezt az indulásnál sima és vékony oxidréteggel gátolt anódfelület durvulása, illetve aktivizálódása okozza. A 4. ábra az anód tömegváltozását mutatja az elektrolízis közben, illetve az áram lekapcsolása utáni rövid időszakban.

A különböző – kis mértékben – ötvözött és az ötvözetlen ónanódok oldódása között nem látható egyértelmű különbség. A 4b ábra szemlélteti az anód kismértékű tömegcsökkenését az áram lekapcsolása után. Ez a képződött Sn(IV) ionok jelenléte ad közvetett bizonyítékot, ugyanis az:



reakció termodinamikai hajtóereje nagy [2, 3], ami az Sn(IV) fémes ónt oldó hatását jelzi. Hosszabb távú elektrolízis során az anódiszap vastagsága folyamatosan növekszik, ami a (3) összefüggés szerint szintén potenciálnövekedést eredményezhet. Az anód állapotának, potenciáljának a felügyeletével elkerülhető az

Sn(IV) forma képződése, így az elektrolízis hatékonysága és az oldat stabilitása biztosítható. Az anódiszap fémes óntartalma azonban az (5) reakció alapján segíti az Sn(IV) oxidációs állapot Sn(II) formává történő redukálódását, ezért egy megfelelő állapotú és vastagságú iszapréteg kedvezően befolyásolhatja az elektrolízis jellemzőit, és biztosíthatja, hogy a bruttó oldódási folyamat során lényegében Sn(II) formában kerüljön az ón az oldatba.

Az 5. ábra a katódon mérhető tömegváltozást mutatja az elektrolízis első 5 percében, majd további árammentes állapotban. Látható, hogy a nagyobb Sn-tartalmú oldatokkal azonnal megindul a tömegnövekedés, azonban ez erősen kinyúló dendritek formájában történik. A kis óntartalmú oldatokkal tapasztalt kezdeti negatív katódtömeg a hidrogén fejlődésére utal. A képződött gázbuborékok megtapadnak a felületen, valamint a kristályok között. Ez a jelenség nagyobb áramsűrűségek esetén tovább tart. A legkisebb vizsgált áramsűrűségeken azonban a hidrogénleválás a katódfelület növekedésével hamar megszűnik. A hidrogénfejlődés az elektrolízis későbbi szakaszában is felléphet, ha a levált réteg nagy porozitása miatt egyenetlen árameloszlás és túl nagy lokális áramsűrűség alakul ki. A nagyobb áramsűrűségeken erős kezdeti hidrogénfejlődés igazolja az ón ionok feltételezett lassú diffúzióját.

A hosszú távú elektrolízis kísérletek fő célja a módszerrel elérhető tisztítási hatékonyság, valamint a jellemző áramhatásfok meghatározása volt. Az elektrolízis 1-2 órás szakaszokban összesen 12 órán keresztül működött 20 g/dm³ ónt és 1 mol/dm³ sósavat tartalmazó oldattal, valamint SnAg₃ anódot alkalmazva. A katódon termelt fém legnagyobb tisztasága

99,9933% volt, a 2. táblázatban megadott összetétel szerint.

4. Következtetések

Alapvetően Sn(II) formában oldódik az ónanód a sósavas oldatban, azonban nagyobb potenciálok esetén már az Sn(IV) oxidációs állapot aránya megnövekedhet. A kis mennyiségű ötvöző anyagok az oldódási folyamatra nincsenek hatással. A katódos folyamatot kezdeti hidrogénleválás zavarja, ha az ónkoncentráció kicsi és az induló áramsűrűség nagy. A megtapadó hidrogénbuborékok gátolják a kristályképződést, amely szintén a felület eldurvulását eredményezi. A kristályok növekedésével megszűnik a hidrogénleválás, azonban a nagy dendritek leválása zavart okozhat a cella működésében. Potenciálszabályozással biztosítható az anód megfelelő oldódása, a katódon pedig sűrű, finom kristályok képződése a hidrogénleválás nélkül. Az ónkoncentráció hatása erős a rendszer működésére, így további vizsgálatok szükségesek ennek finomabb optimalizálására. Ugyanakkor homogén ónkoncentrációt is kell biztosítani az elektrolitoldatban.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 program eredményeit hasznosítva, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg, valamint a kutatás személyi támogatása – az Eötvös Loránd Hallgatói Ösztöndíj – a Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott.

Irodalom

- [1] Halsall, P.: The Refining of Tin, Metall, 43, 1989., p.:131–136.
 [2] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Forrasztási ónhulladék hasznosítása sósavas oldatok alkalmazásával. BKL Kohászat 144, 3, (2011) 29–33.
 [2] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Application of HCl solutions for recovering pure metal

- from tin scrap by electrorefining. Hydrometallurgy 8, 2012. 125–126.
 [4] Sillén, L. G. – Martell, A. E.: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Supplement, Special Publ. No. 25, The Chem. Soc., London, 1964.
 [5] Kelsall G. H. – Gudyanga, F. P.: Thermodynamics of Sn-S-Cl-H₂O system at 298 K, Journal of Electroanal. Chem. and Interfacial

Electrochem., 280 (1990), 267–282.

- [6] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Elektrolitos ónraffinálás sósavas oldatokban. BKL Kohászat, 144, 5, (2011) 18–22.
 [7] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Investigation and optimization of tin electrorefining in hydrochloric acid, J. Appl. Electrochem. 42, 8 (2012), 573–584.

TÓTH GERGELY B. – MASAHITO UCHIKOSHI – KÉKESI TAMÁS

Az ón katódos leválását befolyásoló polarizációs jellemzők potenciodynamikus vizsgálata sósavas ón-klorid oldatokban

Sósavas közegű rafináló elektrolízissel az ólommentes forrasztási ónhulladékok feldolgozása hatékonyan kivitelezhető. Az eljárás hosszú távú működését azonban a katódfém szerkezete erősen befolyásolja. Krono-potenciometrikus technikát alkalmazó potenciodynamikus mérésekkel megállapítottuk az ónkatód polarizációs és kinetikai tulajdonságait különböző sósav- és ónkoncentrációjú oldatokban nyugvó állapot, illetve változó erősségű keverés mellett. A kapott polarizációs görbék kiemelik az elektród-folyamatok legfontosabb jellemzőit, melyek összefüggést mutatnak a katódos leválás szerkezeti jellemzőivel.

1. Bevezetés

A modern, ólommentes forrasztanyagok használatából jelentős mennyiségű és értékű óntartalmú hulladék keletkezik. A hagyományos kohászati hasznosítás helyett a vizes közegű rafináló elektrolízis kis volumenben is gazdaságos lehet, valamint nagy tisztaságú terméket adhat [1–3]. A sósavas közeg előnye a kis koncentráció, a jó oldhatóság [4], a drága

		Áramsűrűség / Fémionkoncentráció					
		Nagyon kicsi	Kicsi	Közepes	Nagy	Nagyon nagy	
Inhibíció	Nagyon kicsi	Vagy nincs leválás, vagy FI, aktív csavardiszlokáció esetén csiránövekedés nélkül.			FI dendritok	FI "por"	
	Kicsi				FI or	FI "por", vagy UD, ha nem megfelelő a kristályosodás.	Hidrogénfejlődés, vagy egy másik ion semlegesítése.
	Közepes			Z vagy FT	FT	UD	
	Nagy	Z	FT	FT	UD	UD por termék	
	Nagyon nagy	FT	UD	UD	Hidrogénfejlődés, vagy egy másik ion semlegesítése.		

(FI: Térirányú, elkülönülő növekedés, BR: egyirányú reprodukció, UD: diszperz, egybefüggő elrendeződés, Z: ikerkristályosodás, FT: térirányú, összefüggő leválás.)

■ 1. ábra. Polikristályos katódfém szerkezeti jellemzői különböző körülmények mellett [7]

adalékok nélkül is elérhető nagy áramhatásfok, valamint a nagy tisztaság [2]. A rendezetlen katódos leválási struktúra viszont reális problémát jelent a hosszú távú működésben. A katódfém szerkezetét általában se-

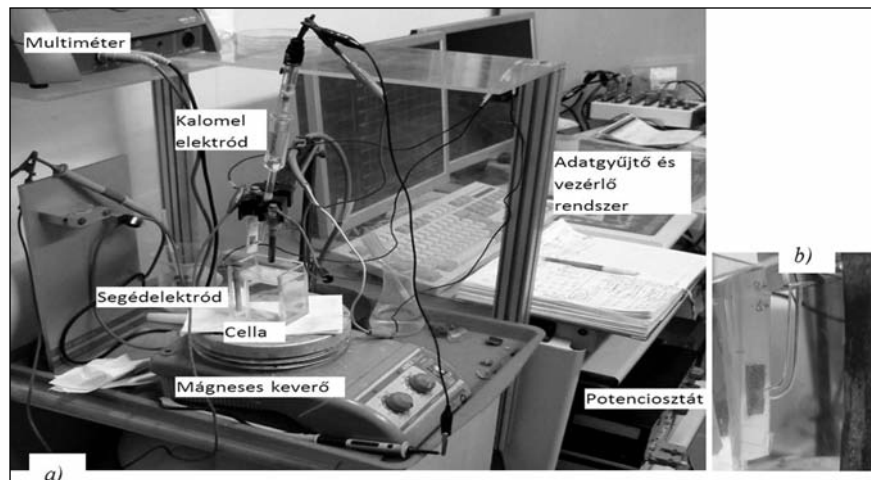
gédanyagokkal, speciális áramforrással [5] vagy mechanikus tömörítéssel [6] igyekeztek módosítani. Azonban az elektród kinetikai viszonyaival ez közvetlenül is befolyásolható. A túlfeszültség mellett az inhibíció és a

katód felületi fémion-koncentrációja is befolyásolja a levált fém szerkezetét [7]. A gyakorlatban a túlfeszültség jellemezhető az áramsűrűség és a fémionok térfogati koncentrációjának arányával. Az 1. ábra szemlélteti a kialakuló polikristályos leválási szerkezeteket, eltérő feltételek mellett. A szerkezetet a túlfeszültség, illetve az ezzel arányosnak tekinthető áramsűrűség/fémion-koncentráció viszony, valamint a leválás aktív helyeit blokkoló inhibíció mértéke szabja meg.

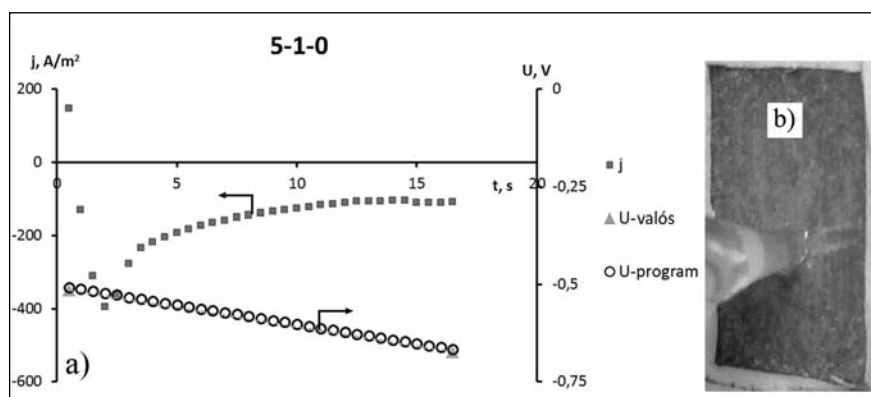
Cél a tömörebb, finomabb kristályokból álló katódos leválás gazdaságos elérése. A diagram és az adott termék összevetésével eldönthető, hogy milyen irányban szükséges módosítani a paramétereket. Általában az alacsonyabb áramsűrűség és a nagyobb mértékű inhibíció eredményezi a legtömörebb leválási feltételeket. Azonban a tisztaság és a költségek, az egyszerűbb technológia, valamint a kloridos közeg adta lehetőségek felderítése céljával kerülni szándékozunk a szerves adalékanyagok használatát.

2. A kísérleti eljárás

Az 1 mol/dm³ szabad HCl-tartalmú oldatok általában stabilak maradnak [1–3], ha elkerüljük az erősen oxidáló körülményeket. Így alapvetően ezeket alkalmaztuk, de a katódos folyamatok során esetleg fellépő helyi savkoncentráció-csökkenés esetén is stabil 2 mol/dm³ HCl-tartalmú oldatokat is vizsgáltunk. A korábbi potenciodynamikus vizsgálatok [8] a katód esetében túl sok leválást okozó hosszú ciklusokon alapultak, amely során a polarizációs görbék nem feleltek meg a valós áramsűrűségnek és potenciálnak. Jelen kísérletek során fél másodpercenként 5 mV-os potenciálugrást kívántunk megvalósítani. A potenciosztát ezt sem volt minden esetben képes teljesíteni, ugyanis a savas oldatban az ón katódos leválása általában nagy rendezetlen kristályokat képez, melyek nagy felülettel nyúlnak be az oldat nagy ionkoncentrációt biztosító belső terébe. A potenciosztát Ayrton-köre nem képes az áramot olyan ütemben növelni, hogy a program szerinti potenciálugrások létrejöhessenek. Ezért egy precíziós (DC üzemi,



2. ábra. A potenciodynamikus mérőrendszer (a) és a mérőcella (b) képe



3. ábra. Potenciodynamikus mérési eredmény az 5 g/dm³ Sn, 1 M HCl-tartalmú nyugvó oldatban

földfüggetlen) multiméterrel a munka- és a referencia elektródok közötti valódi potenciálokat is mértük.

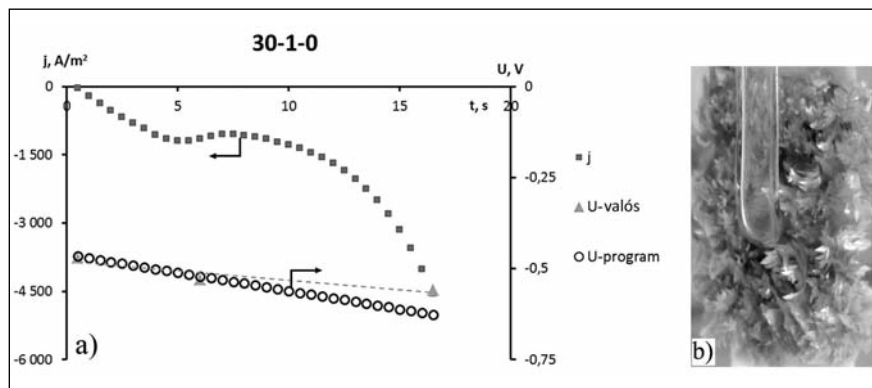
A méréseket technikai tisztaságú ón munkaelektroddal végeztük. Minden mérésnél az aktív elektródfelület középpontját tekintjük referenciapontnak, amihez a kalomel elektród Luggin-kapillárisal csatlakozott. Az ellenelektrod anyaga is tiszta ón volt. A program indításakor a potenciosztát kezdő áramlökését a munkaelektrod helyett egy segédelektroddnak a szabályozási körbe iktatásával lehetett elkerülni. A kísérleti rendszer kiépítését a 2. ábra szemlélteti.

Az áramokat és a programozott túlfeszültségeket számítógépes rendszer regisztrálta. A vizsgált oldatok az 1 és 2 mol/dm³ HCl mellett 0, 2,5, 5, 10, 20, 30 g/dm³ ónt tartalmaztak. A hatások kimutatására 0, 100, 200, 350, 500, 650, 800 1/min fordulatszámú keverést is alkalmaztunk. Az Sn(II)-koncentrációt közvetlen jodometriával ellenőriztük, és szükség esetén korrigáltuk. Az összes ónkon-

centráció meghatározására a jodometriás analízist az ón alumíniumporral végzett teljes precipitációja és forró sósavas visszaoldása után hajtottuk végre. A vizsgálatok során az oldatok az ónt 90%-nál nagyobb arányban Sn(II) formában tartalmazták. A leválasztott kristályok szerkezetének összehasonlítása érdekében a mérések közben és után a munkaelektrod felületén kialakuló rétegekről fényképek készültek. A közel 1000 vizsgálatból nyert nagy adathalmazt Microsoft Visual Basic nyelven írt programokkal dolgoztuk fel.

3. Kísérleti eredmények és értékelésük

A laza, rendezetlen katódos leválás kialakulása a valódi áramsűrűség meghatározását a legtöbb esetben lehetetlenné tette. Ugyanakkor a valódi potenciál és az áramerősség viszonya a leválási morfológiára is utalt. Az egységes formájú diagramokon az X-Y-Z beállítási kódjel szere-



■ 4. ábra. A 30 g/dm³ Sn, 1 M HCl-oldat potenciodynamikus mérési eredménye

pel, ahol X az ónkoncentráció (g/dm³), Y a HCl-koncentráció (mol/dm³) és Z a keverési sebesség (1/min). A bal oldali függőleges tengelyen ábrázolt látszólagos áramsűrűség (j , ■) értékek a kiindulási katódfelület nagyságára vonatkoznak. A jobb oldali tengelyen a munkaelektrodnak a kalomel referenciára vonatkozó potenciálja szerepel. A mért valódi potenciál (▲) és a program szerint tervezett potenciál-értékek (○) csak kis áramok esetén egyeztek meg.

A 3a ábra szerint az 5 g/dm³ Sn és 1 mol/dm³ HCl-tartalmú nyugvó oldatban az áramsűrűség kezdetben emelkedett a potenciál növekedésével, de ez a tendencia hamar megfordult és beállt a határáram, amit a létrejövő diffúzió szabott meg. A 3b ábra megfelelő fényképfelvétele nem mutat jelentős fémleválást.

Az elektrolízis során olyan áramsűrűség alakul ki az elektródon, amelyet az egyensúlyi állapotból kitérítő túlfeszültség biztosít. Noha csak az áramerősség mérhető, állandó felület esetén az áramsűrűség könnyen meghatározható. A reális elektródok katódos polarizációja során azonban a felület állandóságát a leváló kristályok miatt nehéz biztosítani. Általában a munkaelektrodon kialakuló áramsűrűség (i) a Butler–Volmer–Erdey–Grúz-egyenlet szerint írható le:

$$i = |i_{\text{ox}}| - |i_{\text{red}}| = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_{\text{ox}} 2F \eta_{\text{akt}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{red}} 2F \eta_{\text{akt}}}{RT}\right) \right\} \quad (1)$$

ahol i_{ox} és i_{red} az oxidációs és a redukciós rész-áramsűrűségek, i_0 a csere-áramsűrűség, α_{ox} és α_{red} a töltésátlépési tényezők az oxidációs és redukciós részfolyamatokban, F a Faraday-állandó, η_{akt} az aktiválási túlfeszültség, R az általános gázállandó, T pedig a termodinamikai hő-

mérséklet. Az (1) egyenlet azonban a 3a ábrán nagyon keskeny kezdeti tartományban érvényes. A lassú iontranszport miatt a katódfelületi ionkoncentráció csökken. Ezért csökken az áram is, hiába növekedik tovább a katód túlfeszültsége. Ezt támasztja alá a csere-áramsűrűség (i_0) és a katódos redukcióban közvetlenül résztvevő kémiai elemek oxidált módosulatának ($c_{\text{Sn}^{2+}}$) koncentrációja közti összefüggés [9]:

$$i_0 = 2F c_{\text{Sn}^{2+}} B \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{red}}^{\text{red}} + \alpha_{\text{red}} 2FE_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}}{RT}\right) \quad (2)$$

amelyben B a katódos folyamat kinetikai egyenletéből származó együttható, $\varepsilon_{\text{red}}^{\text{red}}$ a katódos folyamat aktiválási energiája és $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$ az egyensúlyi elektródpotenciál.

Az ónionok sósavas közegben nagy koordinációs számú klorokomplex ionokat képeznek [1,3], melyek nem képesek gyorsan mozogni, továbbá csak bomlásuk után válhatnak elektromosan aktív Sn²⁺ ionokká. A viszonylag kicsi határáram nem volt képes megváltoztatni a katódfelületet a rövid (~20 s) polarizációs mérés során. A vizsgált oldatból nagyon kevés leválás volt tapasztalható, ami látszik a 2b ábrán.

A megnövelt ónkoncentráció a határáram és a leváló ón mennyiségének a 4a ábrán látható növekedé-

sét eredményezte. Az 5, 10, 20 és 30 g/dm³ Sn-tartalmú oldatokban kialakuló határáramok értékei megközelítőleg arányosak az oldat ónkoncentrációjával. A nagyobb ónkoncentrációk esetében a határáram megjelenése csak ideiglenes volt.

Az áram megújult növekedését

katódfelületre merőleges irányban jelentősen megnőtt kristályok okozták. A valós katódfelület így dinamikusan növekszik. A folyamat során a katódfémről kinyúló, szálas kristályok növekednek, amelyek ónban gazdag oldatrészekkel érintkeznek, így egyedi leválási szerkezet jön létre, amit a 4b ábra mutat be. Az 5. ábrán látható, hogy az oldat erőteljes keverése kis ónkoncentráció mellett is hasonló hatást idéz elő az áram karakterisztikájában, mint nyugvó oldatokban az ónkoncentráció növelése.

A 4a és 5a ábrák összehasonlításából látható, hogy az intenzív keverés annyira kedvez a nagyobb áramok kialakulásának az 5 g/dm³ mellett, mintha az ónkoncentrációt 5-ről 30 g/dm³-re növelnénk nyugvó oldatban. Ugyanakkor a keveréssel előidézett iontranszport az aktív katódfelületre nem egyenletes. Ezt jelzi a kristályok növekedése során regisztrált áramsűrűségpontok szórása. A 4b és 5b ábrák összehasonlítása megmu-

tatja a katódfelületre irányuló iontranszport jelentőségét a morfológia kialakulásában. Fokozott keverés esetén a felület mélyebben fekvő pontjaihoz is jutnak leváló fémionok, így a katódfém tömörebb lesz.

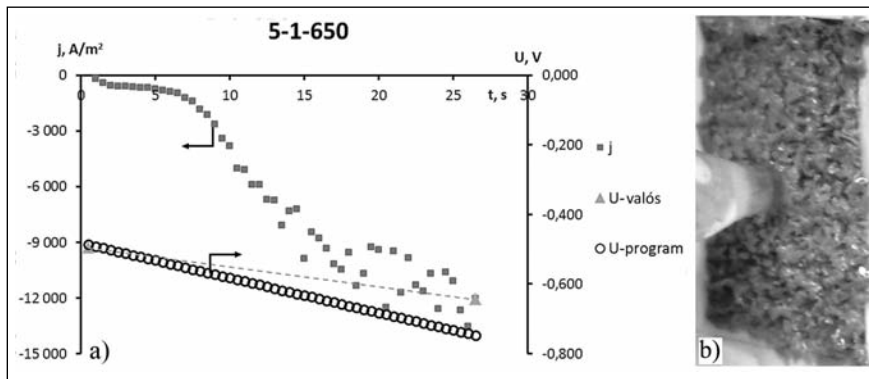
Amennyiben a fémion-utánpótlást csak az oldat belsejében lévő nagyobb ónkoncentráció segíti, viszonylag messze kinyúló kristályok keletkeznek, melyek nagyobb méretű laza szerkezetet képeznek. Noha az áramkarakterisztika meghatározása a rövid ciklusokat tette szükségessé a gyorsan változó felület miatt, a kristályok morfológiai jellemzői is jól megjelentek. Az előnytelen katódos leválással jár, 4. ábrán bemutatott elektrokristályosodást tovább folytatva a kristályok mérete erősen durvul. Erre mutat példát a 6. ábra, amely a jellemző morfológia jobb kimutatása érdekében kis mértékben megnövelt időtartamú potenciodynamikus vizsgálatok eredményeit szemlélteti. A 6a ábra görbéi az előnytelen kristálynövekedésre utalnak. A meredeken növekvő áram a nagy ónkoncentrációjú nyugvó oldatokban az eredeti katódfelülettől távolabbra kinövő kristályokra utal. A 6b ábra az ilyen kellemetlen

leválási forma kifejlett alakját példázza. Az ónban töményebb, nyugvó oldatokban képződő kinyúló dendritek az eredeti katódfelületen elszórtabban alakulnak ki, és távolabbra is növekednek.

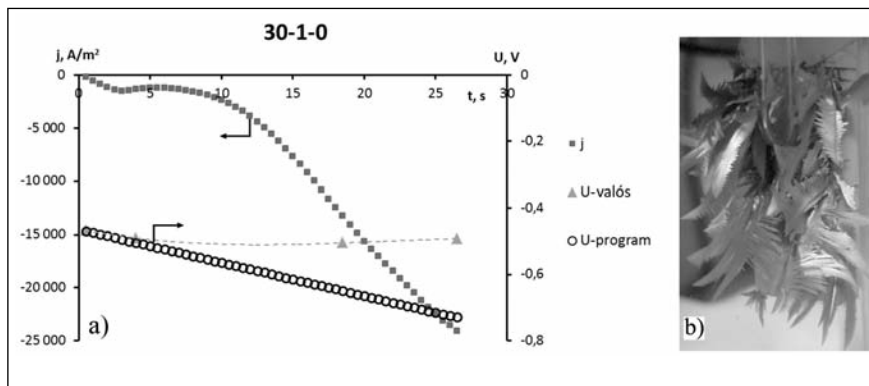
A hosszú, szalaghoz hasonlító lombos leválási struktúra nincs megjelenítve az 1. ábrán látható Winand-diagramon, mivel ez különleges esetet képez. A viszonylag gyors töltésátlépési folyamat a lassú fémion-utánpótlással és a nagy térfogati ónkoncentráció együttes hatása eredményezi az ilyen struktúrát.

Az 6a ábrán az is megfigyelhető, hogy a potenciosztát nem tudta beállítani a mérési program által meghatározott potenciálértékeket. A valódi potenciál messze elmarad a tervezett értékektől a gyorsan növekvő katód-kristályok miatt. A tápegység Ayrtón-áramköre képtelen volt olyan dinamikusan növelni az áramot, hogy így a program szerint előírt túlfeszültség megvalósulhatott volna. A gyorsan fejlődő kristályok által drasztikusan növekvő és a belső oldatrészt elérő katódfelület lehetővé teszi nagyobb áramokat, illetve az ábrákon szereplő (j) látszólagos áramsűrűségeket, noha a valódi áramsűrűség (i) valószínűleg aligha növekedett.

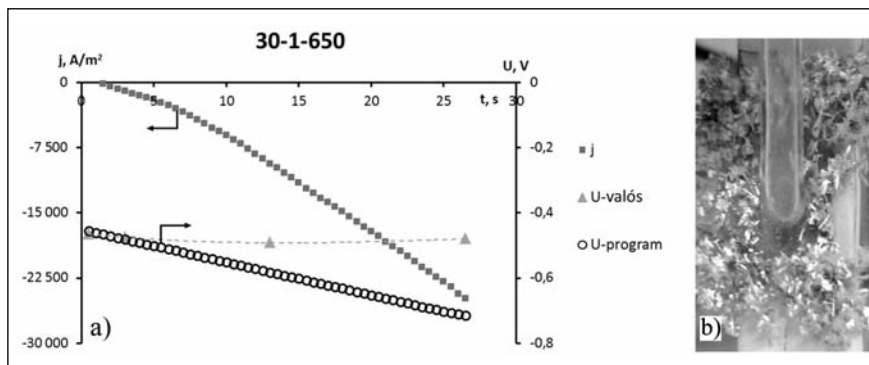
A 7. ábra a növelt ónkoncentráció és az intenzív keverés együttes hatását szemlélteti. Ebben az esetben a határáram-szakasz nem jelenik meg. Megfigyelhető ezenkívül, hogy az áram a nagyobb óntartalmú oldatokban nem ér el nagyobb értékeket a keverés hatására, mivel a kristályok nem érnek el olyan nagy hosszúságot, mint a nyugvó oldatban. Itt a dendritágak gyökerénél is történik fémlevá-



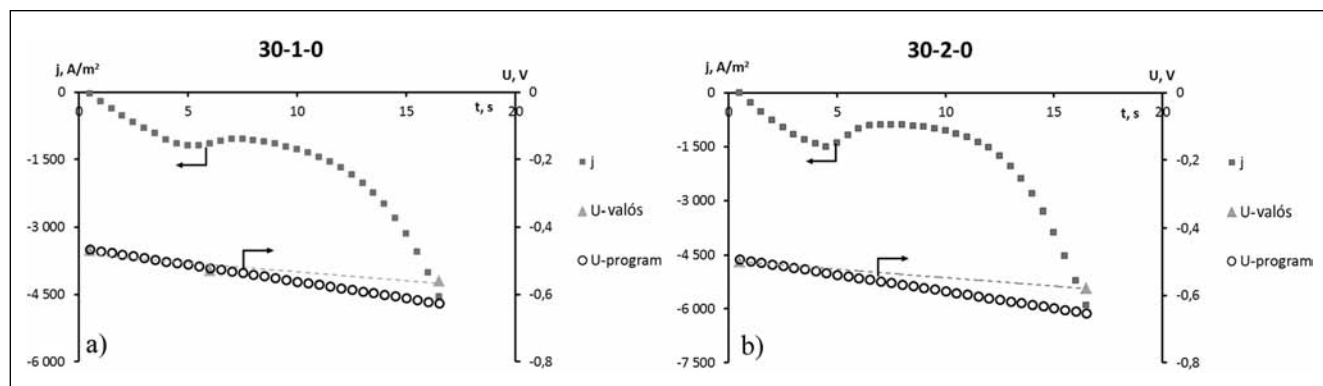
■ 5. ábra. Erősen kevert (650 1/min), 5 g/dm³ Sn, 1 M HCl-tartalmú oldat potenciodynamikus vizsgálati eredménye



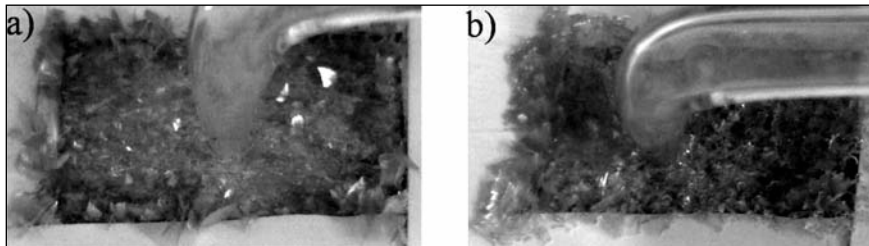
■ 6. ábra. Hosszabb potenciodynamikus vizsgálat a 30 g/dm³ Sn, 1 M HCl összetételű oldattal



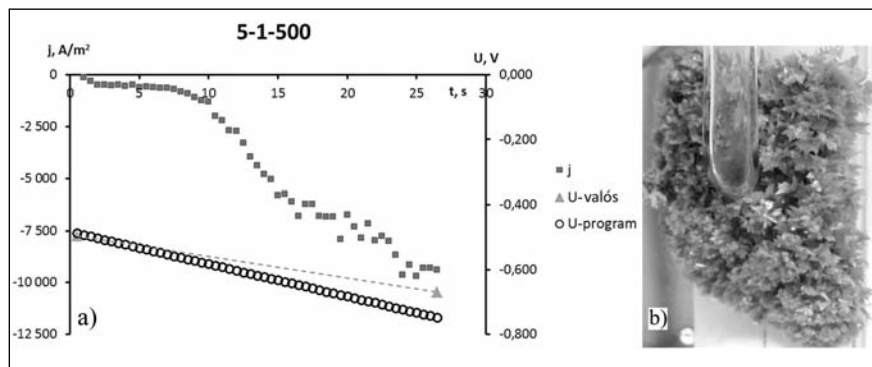
■ 7. ábra. A 650 1/min sebességgel kevert 30 g/dm³ Sn, 1 M HCl összetételű oldattal mért potenciodynamikus eredmények



■ 8. ábra. A 30 g/dm³ ónt és (a) 1, illetve (b) 2 M sósavat tartalmazó nyugvó oldatokkal végzett potenciodynamikus vizsgálat jellemzőinek összehasonlítása



■ 9. ábra. 20 g/dm³ Sn és 1 M (a) ill. 2 M (b) HCl összetételű oldatokból kifejlődött leválás



■ 10. ábra. Potenciodynamikus vizsgálat 5 g/dm³ Sn, 1 M HCl kevert (500 1/min) oldattal

lás, ami sűrűbb csíráképződést eredményez, de nem annyira, mint az alacsony óntartalmú oldatokban.

A hatékonyság számottevően viszszaeshet, ha a katód felületi ónkonzentrációja erősen lecsökken. Kritikus esetben látható hidrogénfejlődés lép fel, ami tovább súlyosbítja a körülményeket. A hidrogénionok leválása lokálisan instabillá teheti az elektrolitoldatot, ami precipitációt idézhet elő, ha jóval 1 mol/dm³ alá csökken a sósav-konzentráció. Ezért a megnövelt szabad sósavtartalom hatását is megvizsgáltuk. A nagy óntartalmú, de eltérő HCl-konzentrációjú oldatokkal kapott görbéket a 8. ábra veti össze. Az 1–2 M tartományban nem lehet meghatározó szerepe a levált ón szerkezetének a módosításában.

Ezt erősíti meg a vonatkozó leválási morfológiák összevetése is. A 9. ábra szerint az elektrolitoldat HCl-konzentrációját 1 mol/dm³ értékről duplájára növelve a termék morfológiája változatlan maradt.

Az 5. ábrán bemutatott kedvező körülmények mellett a megnövelt időintervallumot alkalmazva, a katódos leválás jellemzői a 10. ábrán látható módon javultak. Az áram növekedési üteme a mérés vége felé már mérséklődött, és viszonylag sűrű kristályszerkezet alakult ki. Ezeket a para-

métereket szükséges megfontolni a gyakorlati elektrolízis kifejlesztéséhez.

4. Következtetések

Az ón sósavas közegben történő raffinálós elektrolízise ígéretes eljárás lehet Magyarországon is az ólommentes forrasztási hulladékok feldolgozására. A katódos leválás szabálytalan morfológiája a sósavas közegben tapasztalt gyors töltésátlépési reakció és az ónionok lassú transzportja okán lép fel. A potenciodynamikus mérések kimutatták, hogy az 5 g/dm³ Sn-tartalmú nyugvó oldatban csak viszonylag alacsony (~ 150 A/m²) áramsűrűség fejlődhet ki a katódon. Az ónkonzentráció növelése erős változást okoz a leválás jellemzőiben. Az alkalmazott mérési programmal a határáram szakasza eltűnik 30 g/dm³ Sn-konzentrációnál, és a kristályok irányíthatatlanul fejlődnek a katódfelületre merőleges irányban. Ilyenkor a szekunder dendritágak összenövése lapos, szalag alakú kristályokat eredményezhet. Legjobban az alacsony (~ 5 g/dm³) Sn-konzentrációjú oldatokban tartható kézben az elektro-kristályosodás. Intenzív keveréssel biztosítható a fémionok utánpótlása a katódfelületre.

Ilyen körülmények között a katódtermek tömörsége szemmel láthatóan nagyobb, és a hasonló méretű dendritek egyenletesen oszlanak el a katódfelületen. A sósav-konzentráció az 1–2 mol/dm³ tartományban látszólag hatástalan a katódos folyamatra.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 program eredményeit hasznosítva, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Rimaszéki G. – Kulcsár T. – Kékesi T.: Forrasztási ónhulladék hasznosítása sósavas oldatok alkalmazásával. BKL Kohászat 144, 3, (2011) 29–33.
- [2] Rimaszéki G. – Kulcsár T. – Kékesi T.: Elektrolitos ónrafinálás sósavas oldatokban. BKL Kohászat, 144, 5, (2011) 18–22.
- [3] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Application of HCl solutions for recovering the pure metal from tin scrap by electrorefining. Hydro-metallurgy 8, 2012. 125–126.
- [4] Stephen, H.: Solubilities of inorganic and organic compounds, Vol.1, Pergamon Press, (1963) Oxford.
- [5] Kulcsár, T. – Dobó, Zs. – Kékesi, T.: The Effect of Micro-impulse Current on the Morphology of Tin Electrodeposited from Chloride Solutions. Materials Science Forum 752, 2013. 294–303.
- [6] Dobo Zs. et al.: Programozott katód-tömörítéssel és áramvezérléssel működő berendezés forrasztási ónhulladék elektrolitos raffinálására és eljárás ennek megvalósítására. Szabadalmi Közlöny és Védjegy-értesítő 14, 2012. 387–388.
- [7] Winand, R.: Electrocrystallization. Hydrometallurgy 29, 1992. 567–598.
- [8] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Investigation and optimization of tin electrorefining in HCl solutions, J. Appl. Electrochem. 42, 8 (2012), 573–584.
- [9] Erdey-Grúz T.: Elektrod-folyamatok kinetikája, Akadémiai kiadó, Budapest, 1969

Forrasztási ónhulladék olvasztásából származó ón-dioxidos felzék átalakítása karbotermikus redukcióval és marónátronos ömlesztéssel

Az elektronikai ipar által termelt forrasztási ónhulladékot olvasztva egy oxidos melléktermék, az ún. felzék keletkezik. Fő alkotója az SnO_2 , mely ellenáll a gyakorlatban alkalmazott oldószereknek, így a hidrometallurgiai feldolgozás érdekében át kell alakítani. Erre a karbotermikus redukció, valamint marónátronos ömlesztés ígérkezett alkalmasnak, mely módszerek kísérleti vizsgálata a 800, ill. 700 °C feletti 200 °C-os tartományokban történt. A keletkezett termékek szerkezetét és összetételét vizsgáltuk. A redukált anyagot forró 6M sósavban, az ömlesztett anyagot 40 °C-os desztillált vízben oldottuk. A legkedvezőbb beállítások mellett mindkét módszerrel 90% közeli konverziót, illetve oldhatóságot értünk el. Így ez a hulladék az ón elektrolitikus kinyerésénél hasznosítható.

1. Bevezetés

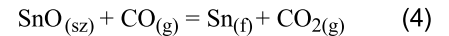
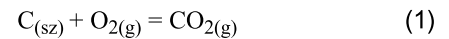
Az elektronikai iparban alkalmazott forrasztási, valamint bevonási technológiák során egy salakos melléktermék képződik az öntött felzék felületén. Ezt részlegesen megolvasztva, a nagyarányú fémes frakció anódként leönthető, melynek öntartalma vizes oldatban történő elektrolízissel kinyerhető [1-2]. Az olvasztás során visszamaradó jelentős mennyiségű másodlagos felzék fő alkotója az ón-dioxid. Mivel a felzék fémes öntartalmának a kinyerésére nedves közegű eljárást fejlesztettünk ki, célszerű ezt az anyagot is oldhatóvá tenni. Az SnO_2 mátrix azonban sem savakban, sem lúgok-

ban nem oldódik [3]. Az oldhatóvá tételhez a legcélszerűbb az előzetes redukció alkalmazása. Az ón-dioxid redukciójának termodinamikai körülményei a 1. ábrán láthatóak.

A szilárd oxid gyakorlatilag csak a gáznemű szén-monoxiddal reagálhat hatékonyan. A termodinamikai viszonyok alapján az ón-dioxid redukciója szén-monoxidot és szén-dioxidot egyenlő arányban tartalmazó gázkeverékkel már 300 °C feletti hőmérsékleteken végbe mehet. A szilárd karbon oxidációjából azonban – a Boudouard-reakció egyensúlya szerint – csak kb. 700 °C felett képződhet egységnyinél jelentősen nagyobb CO/CO_2 parciális nyomásviszonnyal

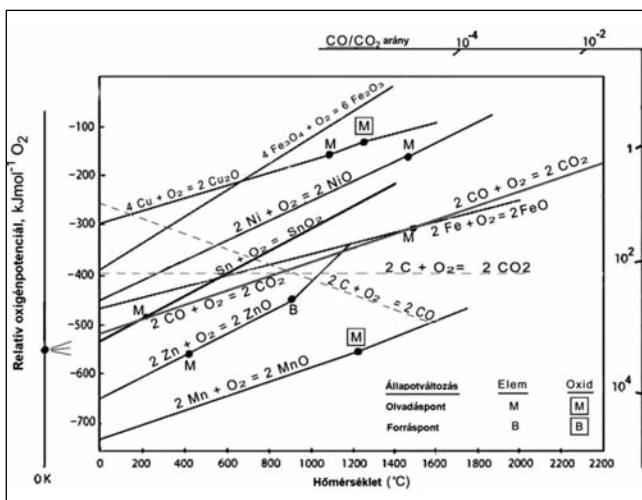
jellemezhető gázkeverék, valamint kinetikai okokból célszerűbb jóval nagyobb hőmérsékletet alkalmazni. Mitchell és Parker [4] az ón-dioxidot antracit por segítségével redukálta derivatográfias megfigyelés mellett. A 2. ábra mutatja, hogy a reakció sebessége 800–1000 °C tartományban is erősen függ az alkalmazott hőmérséklettől.

A karbon/ón-dioxid molarányt ($n_{\text{C}}/n_{\text{SnO}_2} = 2$) kb. 3 érték fölé növelve már nem növekszik a redukció intenzitása [4]. A folyamat fő lépéseit a következőkben lehet összefoglalni:

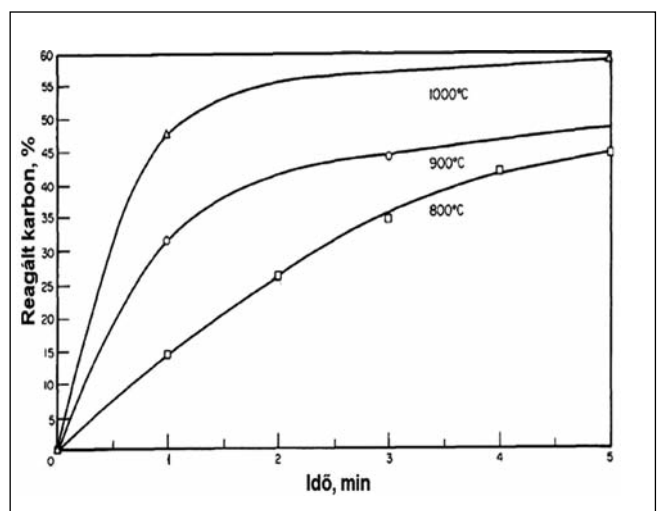


A megfelelő feltételek mellett a redukció fémes ónt képez, amely sósavban oldható.

Az ón-dioxid oldhatóvá tehető alkalis ömlesztéssel is. Bunnakha és Jarupisithorn [5] 500 és 700 °C közti hőmérsékleti tartományban vizsgálta

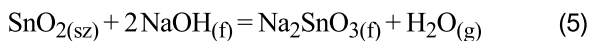


1. ábra. Az oxidációs reakciók egyensúlyi relatív oxigénpotenciálja



2. ábra. Az SnO_2 redukciója antracittal ($n_{\text{C}}/n_{\text{SnO}_2} = 2$) [4]

a nátrium-hidroxidos reakciót:



A keletkezett nátrium-sztannátot 1 órán át oldották 60 °C-os desztillált vízben. Az ón a Na₂SnO₃ oldatából elektrolitikusan kinyerhető [6]. Az alkalis ömlesztés előnye az egyszerűsége, hátránya az agresszív közeg által okozott korrózió, valamint a jelentős mértékű párolgás. A reakció viszonylag nagy mennyiségű többlet reagens hozzáadását igényli. A sztöchiometriai igényhez képest 7,5-szeres NaOH többlettel 700 °C-on 2 órán át ömlesztve az alapanyagot, körülbelül 95%-os fémkihozatalt értek el, vizes oldással.

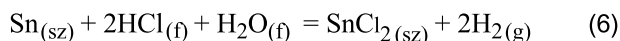
2. Kísérleti anyagok és eljárások

A salakos ón olvasztása során egy viszonylag száraz szekunder felzék képződik a fémolvadék felszínén. Óvatos leszedés után is jelentős marad a fémes alkotó aránya, így a vizsgálat pontossága érdekében célszerű volt az oxidos fázis mennyiségét nagy hőmérsékletű oxidációval növelni. Az oxidos alapanyagot ez-

után kerámia mozsárban őröltük, majd az őrleményből a 0,2 mm-es szitával elválasztott finom frakciót használtuk a vizsgálatokhoz. Az előkezelés fő lépéseit a 3. ábra képsorozata szemlélteti.

A vizsgálatokhoz használt finomszemcsés oxidált őnfelzék, valamint a kiolvasztott fém induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriai (ICP-AES) elemanalízis eredményei az 1. táblázatban láthatóak.

Az oxidáló előkezelés után is található kis mennyiségű fémes ón a kapott ón-dioxid porban, amely mennyiségét 6 M forró sósavas oldás során képződő hidrogén mért térfogata alapján számítottuk:

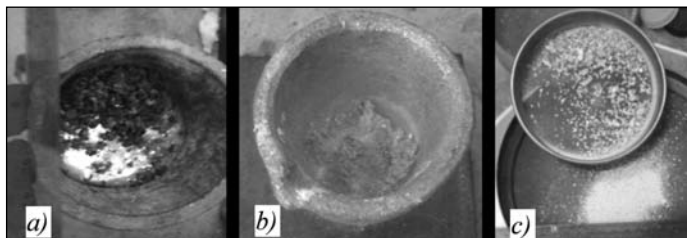


1. táblázat. Az előkezelt őnfelzék, valamint az őnfürdő összetétele

Anyag	Koncentráció, %								
	Ag	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Zn	Sn
Felzék por	0,0101	0,0075	1,29	0,044	0,030	0,0190	0,0068	1,32	~71,6
Fémfürdő	0,0059	0,0025	1,72	0,022	0,012	0,0056	0,0030	0,0068	~98

2. táblázat. A karbotermikus redukció során keletkezett termékek analízise

Redukciós hőmérséklet / idő, °C / h	Frakció		Koncentráció, %							
	Típus	Tömeg, g	Sn	Mn	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
1000 / 2	Finom	3,42	86,1	0,009	0,084	2,04	0,84	0,076	0,041	0,024
	Durva	1,35	36,2	0,044	0,81	0,62	1,41	0,063	0,016	0,046
1000 / 1	Finom	3,71	84,7	0,008	0,084	2,08	0,85	0,079	0,041	0,032
	Durva	1,27	31,3	0,067	0,87	0,45	1,85	0,11	0,017	0,062
1000 / 0,5	Finom	3,7	83,4	0,011	0,21	1,88	0,68	0,046	0,037	0,023
	Durva	1,15	31,2	0,059	0,69	0,55	1,31	0,043	0,019	0,049
800 / 2	Finom	3,58	84,1	0,006	0,23	2,08	0,44	0,033	0,021	0,022
	Durva	0,84	39,5	0,043	1,37	0,56	1,87	0,092	0,018	0,102
800 / 1	Finom	3,56	88,9	0,007	0,22	2,16	0,42	0,053	0,028	0,018
	Durva	0,69	33,1	0,033	0,59	0,37	1,77	0,045	0,014	0,061
800 / 0,5	Finom	3,9	82,2	0,008	0,17	1,96	0,33	0,033	0,021	0,024
	Durva	0,7	47,6	0,093	0,69	1,01	2,04	0,087	0,018	0,084

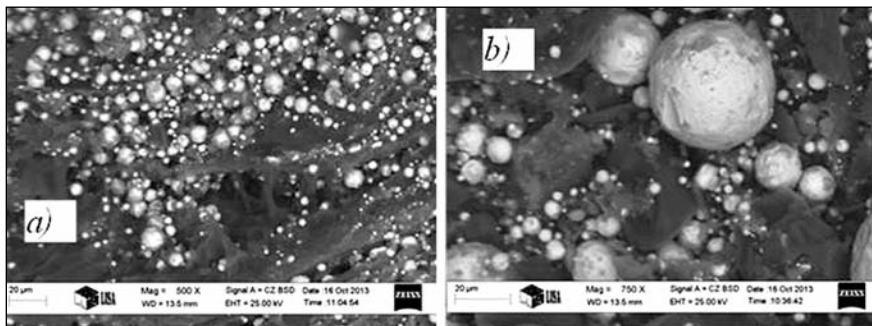


3. ábra. A kísérletek során használt SnO₂ tartalmú alapanyag (a – kinyert fém, valamint a szekunder felzék, b – oxidáció, c – finom oxidos por)

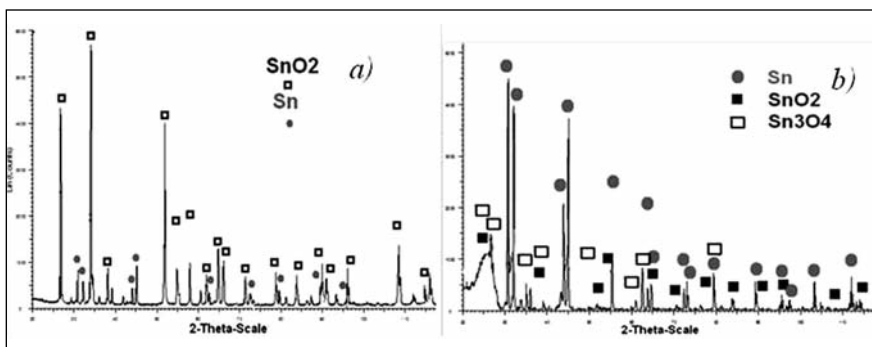
Így a kísérleti nyersanyag óntartalma 16%-nak adódott. Ezt figyelembe vettük a konverzió mértékének a meghatározásakor.

A redukciós kísérletekhez az oxidált, finomra őrölt felzék pormintájához 87%-os karbontartalmú kokszept kevertünk a sztöchiometriai szükséglethez képest ötszörös mennyiségben, majd az elegyet agyagrafit tégelyben Heraeus TIK 6.5/8 elektromos kemencében hevítettük 800 és 1000 °C hőmérsékleteken 30, 60, illetve 120 percen keresztül. A redukció eredményeképpen kapott terméket szintén őröltük, majd 0,45 mm-es szitával szeparáltuk. A finom és a durva frakciókat külön oldottuk 6M forró sósavban. A keletkezett oldatot a legfőbb elemekre megvizsgáltuk ICP-AES analízissel.

Az alkalis ömlesztéseket a NaOH reagensnek ellenálló nikkeltégelyekkel és -fedőkkel végeztük. Az oxidált finom pormintát a sztöchiometriai reagensigény hétszörös többlettel keverve hevítettük 700, illetve 900 °C hőmérsékleteken 30, 60 és 120 perces időtartamig. A feltárás során kapott terméket 40 °C-os desztillált vízben oldottuk. Az oldás után kapott oldatot ICP-AES technika alkalmazásával,



■ 4. ábra. A 800 °C-on, fél órán (a), és 1000 °C-on, két órán át (b), végzett redukció hatására keletkezett termékek SEM-képei



■ 5. ábra. Az oxidált por (a) és az 1000 °C, 2 h mellett redukált anyag (b) XRD-spektrumai

míg a szilárd maradványt SEM, illetve röntgen pordiffrakció (XRD) alkalmazásával vizsgáltuk.

3. Kísérleti eredmények és következtetések

Szembetűnő a fémes ón jelenléte a karbotermikus redukció eredményéről készült szkennung elektronmikroszkópos (SEM) felvételen. A 4a ábrán látható 1–5 μm átmérőjű fémgöngyök 800 °C-on fél órán át történő redukció hatására képződtek. A 4b ábrán pedig a megnövelt redukációs hőmérséklet és idő mellett kialakult nagyobb göngyök látszanak. Az 5. ábrán látható röntgendiffrakciós (XRD) spektrumok igazolják, hogy a redukció megfordította az Sn/SnO₂ arányt az anyagban. A fémes fázis mennyisége a hőmérséklet, valamint a redukációs idő mértékének emelésével nőtt. A termékről készült elemanalízist a 2. táblázat szemlélteti.

Az alkalmazott körülmények mellett a redukálódott fémes ón a finom frakcióban dúsult. Ugyanakkor a tégelyből, valamint a mozsárból származó Fe-szennyezés főleg a durva, míg a Cu-szennyezés a finom frakcióba került. A termék ezenkívül nemfémes szemcséket, valamint visszamaradt kokszt is tartalmazott. A redukált ón 6 M sósavban történő oldása a (6) reakció szerint zajlott. A fémes ón jelenlétét igazolta az intenzív gázfejlődés. A részlegesen redukált ón-oxidok is oldódtak. Viszonylag elhanyagolható volt az oldó reaktorban maradt oldhatatlan anyag mennyisége. Az eljárás

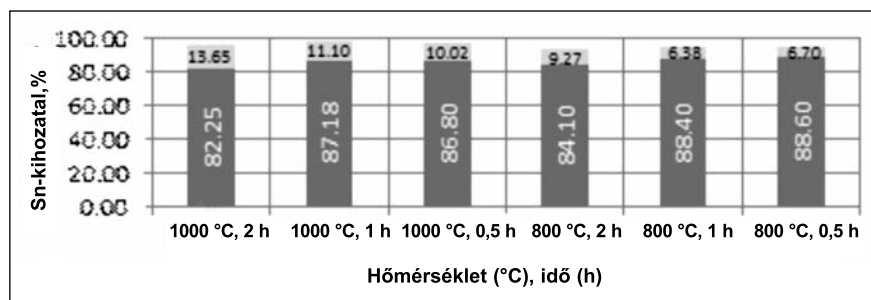
hatásfokának megállapítása érdekében a kinyert ón mennyiségét az előkezelt finom oxidált felzék elemzett (71,6%) óntartalmához viszonyítottuk. A különböző körülmények hatására kialakult fémkihozatalokat a 6. ábra szemlélteti.

Figyelembe véve az eredeti kb. 16% fémes óntartalmat, az ón-dioxidnak ónná történő átalakítása 90–92%-os hatásfokú. A 0,5–2 h intervallumban nem érdemes a redukció idejét növelni, azonban a magasabb hőmérséklet kissé nagyobb hatásfokkal jár. A különbségek a mérnöki hibahatáron belül vannak. A hosszabb idejű hevítés lokális reoxidációt eredményezhet a felületen, emiatt illékony monoxidok, valamint inert dioxidok képződhetnek.

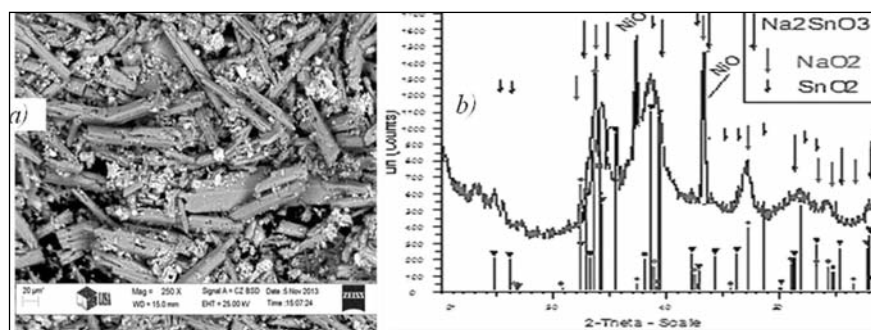
Az alkalikus ömlesztés során nátrium-sztannát képződött, melynek a hosszú kristályai láthatóak a 7a ábra SEM mikro-felvételén. A 7b ábrán látható XRD-spektrum kimutatja a nátrium-sztannát fázist, azonban szignifikáns a jelenléte a visszamaradt SnO₂, és Na₂O fázisoknak, valamint a tégely anyagából képződött NiO-nak is.

Az ömlesztést követő oldás során kioldódott tömegek a 3. táblázatban láthatóak. Figyelembe véve a kiinduló előkezelt felzék 71,6%-os óntartalmát, az ónkihozatalok 66 és 87% közt vál-

rástól a visszamaradt kokszt is tartalmazott. A redukált ón 6 M sósavban történő oldása a (6) reakció szerint zajlott. A fémes ón jelenlétét igazolta az intenzív gázfejlődés. A részlegesen redukált ón-oxidok is oldódtak. Viszonylag elhanyagolható volt az oldó reaktorban maradt oldhatatlan anyag mennyisége. Az eljárás



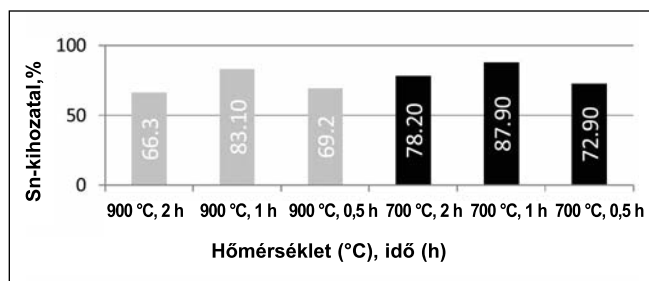
■ 6. ábra. Az ónkihozatal frakciók szerint (a finom világos-, a durva sötétszürkével jelölve)



■ 7. ábra. Az alkalikus ömlesztés terméke, SEM-felvétel (a), XRD-spektrum (b)

3. táblázat. Az alkalikus ömlesztést követően kioldott tömegek

Ömlesztés hőm. / idő, °C / h	Kioldott fémtömeg, mg/2 g oxidált porminta							
	Sn	Ag	Al	Bi	Cu	Fe	Zn	Ni
900 – 2	949	1,40	1,63	0,31	0,16	0,10	0,21	0,05
900 – 1	1190	0,59	1,78	0,28	0,08	0,09	0,07	<0,003
900 – 0,5	990	0,48	1,91	0,29	0,14	0,05	0,13	0,00
700 – 2	1120	1,41	3,66	0,29	0,43	0,10	0,33	0,01
700 – 1	1259	0,64	3,07	0,33	0,09	0,03	0,13	0,03
700 – 0,5	1044	1,71	4,55	0,32	0,14	0,25	0,72	0,02



8. ábra. Az alkalikus ömlesztés által kinyert ón mennyisége

toztak. Ahogyan a 8. ábrán látható, a mintában ragadt ón tovább oxidálódott ón-dioxidá, ez a jelenség a kutatás szempontjából előnyös, mivel ezáltal a minta szinte teljes mértékben ón-dioxidnak tekinthető.

Az alkalikus ömlesztést követő vizes oldás fémkiszoldási eredményei a 8. ábrán láthatóak. A redukcióval ellentétben a fél órás hőntartási idő nem volt elég, habár a nagyobb hőmérséklet nem javította a konverzió hatásfokát. Az optimális feltárási idő 1 óra volt. Az optimálison túli idő és hőmérséklet hatása mögött az Na_2SnO_3 nagy hőmérsékleten levegővel való érintkezés során tapasztalható instabilitása [7], valamint a NaOH nagy gőznyomás állhat [8].

A szekunder felzékben található fémes ón az alkalikus ömlesztés során oxidálódott, valamint reakcióba lépett a NaOH-dal. Ezt figyelembe véve a kizsoltat egyenlővé lehet tenni az ón-dioxidos alapanyag konverziójának a hatásfokával.

4. Következtetések

A forrasztási ónoldadékon képződő oxidos felzék oldhatóvá alakítható karbotermikus redukció, valamint alkalikus ömlesztés alkalmazásával.

Az előbbi eljárás fémes ónt képez az SnO_2 fázisból, míg az utóbbi Na_2SnO_3 vegyületet. A redukcióval kapott termék óntartalma 6 M forró sósavban, az ömlesztés során kapott ónve-

gyület pedig meleg vízben oldható.

A karbotermikus redukcióval a körülményektől függően 90–92%-os hatásfokkal tudtuk átalakítani a felzék oxidos óntartalmát fémes ónná. Optimumnak a fél órán át 1000 °C-on végzett redukció bizonyult. A növelt redukciós idő hatása elhanyagolható, azonban a hőmérséklet növekedése a 800–1000 °C-os tartományban kb. 5%-os hatásfok-növekedést eredményez. A fémes ón 800 °C-on redukálva a kioldásnak kedvező apró szemcsék formájában jelenik meg. Az alkalikus ömlesztés eredményei kevésbé ígéretesek. Az eltérő körülmények hatására a kizsoltatok 66–87% közt változtak. A legjobb eredményt a 700 °C-on, 1 órán át végzett ömlesztés hozta. A reakció hosszabb időt vesz igénybe, nagy NaOH-felesleget igényel, valamint a hőmérséklet és a kezelés idejének növelése jelentős mértékű illanási veszteséggel is járhat. A karbotermikus redukcióhoz olcsó kokszipor is használható, azonban a viszonylag gyors redukciót követő nagy hőmérsékletű oldás lassú, és 6 M töménységű sósavat igényel, zárt rendszerben forralva. Az alkalikus feltárás nagy mennyiséget igényel a drága marónátróból, ami komoly korróziós károkat okoz a hasz-

nált berendezésekben. Az oldás azonban gyors és csak desztillált vizet igényel. A fentieket mérlegelve a forrasztási ónhulladék komplex feldolgozására kidolgozandó hidro-elektrometallurgiai eljárásban a karbotermikus redukciót célszerű alkalmazni az olvasztásnál keletkező oxidos melléktermék kezelésére.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 program eredményeit hasznosítva, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Forrasztási ónhulladék hasznosítása sósavas oldatok alkalmazásával. BKL Kohászat, 144/3., (2011) 29–33.
- [2] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Elektrolitós ónraffinálás sósavas oldatokban. BKL Kohászat, 144/5., (2011) 18–22.
- [3] Wright, P.: Extractive Metallurgy of Tin, Elsevier Press, 1967.
- [4] Mitchell, A. R. – Parker, R. H.: The Reduction of SnO_2 and Fe_2O_3 by solid carbon. Minerals Engineering, Vol 1. No. 1. pp 53–66. 1988
- [5] Bunnakkha, C. – Jarupisithorn, C. : Extraction of Tin from Hardhead by Oxidation and Fusion with Sodium Hydroxide. Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol. 22, No. 1 pp. 1–6, 2012
- [6] Kékesi, T. – Török, T. I. – Kabelik, G.: Extraction of Tin from Scrap by Chemical and Electrochemical Methods in Alkaline Media. Hydrometallurgy, 55 (2000), 213–222.
- [7] <http://datasheets.scbt.com/sc-229318.pdf>
- [8] <http://avogadro.chem.iastate.edu/msds/naoh.htm>

A 2014/2. szám szerzőinek szakmai életrajza

Dr. Baumli Péter okleveles anyagmérnök. Oklevelét a Miskolci Egyetemen (a továbbiakban ME) 2002-ben szerezte. 2009-ben a Nyíregyházi Főiskolán vegyész oklevelet szerzett. 2002-től PhD-hallgató az ME Fizikai Kémiai Tanszékén, majd 2006-tól tanársegéd. 2010-től a Nanotechnológiai Kihelyezett Intézeti Tanszéken adjunktus. 2010-től a BAY-LOGI Nanoanyagok Osztályán folytat kutatómunkát. Fő kutatási területe a határfelületi jelenségek vizsgálata fémolvadék/fém, fémolvadék/kerámia és sóolvadék/kerámia rendszerekben.

Czagány Máté harmadéves anyagmérnök BSc-hallgató az ME Műszaki Anyagtudományi Karán (a továbbiakban MAK). Jelenleg a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. megbízásából részt vesz az ME FORR-ÁSZ-projektjében, bizmut-ón-réz rendszer határfelületi jelenségeinek vizsgálatában, nedvesítésmérésében.

Dr. Csík Attila PhD-fokozatát 2003-ban szerezte meg a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén. Jelenleg az MTA Atomki Elektron spektroszkópiai és Anyagtudományi Osztály tudományos főmunkatársaként nanométeres vékonyfilm rendszerek és felületi rétegek mélységprofil analízisének vizsgálatával foglalkozik tömegspektrometriás módszer alkalmazásával.

Dezső András anyagmérnöki BSc hőkezelő-hőenergiagazdálkodás szakirányon (2007–2010) és anyagmérnöki MSc hőkezelés-analyzvizsgálat szakirányon (2010–2012) végzett az ME MAK-on. 2013-tól nappali PhD-hallgató a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskolában, és levelező CAD/CAM szakirányos gépészmérnök MSc-hallgató az ME Gépészmérnöki és Informatikai Karán. Kutatási témái: fémolvadék-fázist tartalmazó rendszerek térfogati és határfelületi termodinamikája, CALPHAD-számítások elvégzése Thermo-Calc szoftverrel.

Ferenczi Tibor okleveles kohómérnök 1988-ban végzett a Nehézipari Műszaki Egyetem metallurgus szakán. Dolgozott a DIMAG Rt., Hengermű Kft.-nél. Jelenleg az ME Metallurgiai és Öntészeti Intézetében dolgozik mérnök-tanár beosztásban. Vezető az integrált Metallurgiai és Öntészeti Laboratóriumot. Oktatási területe: pormetallurgia, különleges hidrát és timföldtermékek, felület tisztítás, precíziós öntészet.

Dr. Gácsai Zoltán 1974-ben szerzett a Nehézipari Műszaki Egyetemen kohómérnöki diplomát, kohásztechnológia szakon. 1974-től tudományos ösztöndíjas gyakornok, 1975-től tanszéki mérnök, 1979-ben szerezte doktori fokozatát, 1993-ban lett a műszaki tudomány kandidátusa. 1988-tól egyetemi adjunktus, 1994-től egyetemi docens, 2004-től az ME Anyagtudományi Intézetének egyetemi tanára és igazgatója, a MAK dékánja és az MTA doktora. Érdeklődési területei: fémkompozitok előállítása, szerkezetvizsgálat, számítógépes képfeldolgozás és képelemzés.

Glodán Györgyi 2013-ban szerzett PhD-fokozatot a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén. Az MTA Atomki Elektron spektroszkópiai és Anyagtudományi Osztály tudományos segédmunkatársa. Főbb kutatási területe: szilárdtest reakciók vizsgálata nanoskálán, mintakészítés atomi réteg leválasztási módszer (ALD) alkalmazásával.

Gyenes Anett okleveles kohómérnök. BSc-oklevelét 2010-ben anyagmérnök szakon, hőkezelő-képlékenyalakító szakirányon, míg MSc-diplomáját 2012-ben kohómérnök szakon, öntész-minőségirányítási szakirányon szerezte. A Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola PhD-hallgatója. Jelenleg az ME MAK munkatársa, kutatási területe ölommentes forrasztanyagok fejlesztése.

Dr. Haki József szilárdtestfizikus 1997-ben szerzett PhD-fokozatot. Az MTA Atomki Elektron spektroszkópiai és Anyagtudományi Osztályán tudományos főmunkatárs. Foglalkozott környezetkutatással, atomerőművi radioaktivitás vizsgálatokkal, mérési rendszerek fejlesztésével és nano-mágneses anyagokkal. Jelenlegi kutatási témája a nanométeres rétegvastagságú filmek tanulmányozása.

Harangi Zoltán anyagmérnök. Az ME MAK fémelőállítási szakirányon szerzett BSc-diplomát 2013-ban. Jelenleg kohómérnök mesterképzésben vesz részt. Megbízott kutatóként közreműködik a FORR-ÁSZ kutatási projekt hulladékfeldolgozással foglalkozó tudományos műhelyében. Fő területe az olvasztás és az elektrolitos raffinálás során keletkező idegen fázisú melléktermékek hidrometallurgiai feldolgozási technológiája.

Dr. Kaptay György okleveles kohómérnök, kandidátus (1984, 1988, Leningrad), habilitált, egyetemi tanár (1998, 1999 Miskolc), az MTA doktora (2005, Budapest), a FEMS (Európai Anyagtudományi Egyesület) elnökségi tagja (2006–2012), a Magyar Anyagtudományi Egyesület elnöke (2013-tól). 1987–2006 között az ME Fizikai Kémiai Tanszékén dolgozott, 1996–2004 között tanszékvezető. 1998–2006 között az ME Kohómérnöki, majd Műszaki Anyagtudományi Karának dékánja. 2006-ban megalapította Miskolcon a BAY-NANO Kutatóintézetet, amit 2007 végéig vezetett. Részállásban ma is az összevont miskolci BAY-LOGI Nanoanyagok Osztályának vezetője, emellett 2007 óta tanszékvezető egyetemi tanár az ME Kihelyezett Nanotechnológiai tanszékén. Kutatási területei: metallurgia, kémiai termodinamika, kolloidkémia, nanotudományok, fizikai kémia, elektrokémia. Kedvenc anyagfajtái: fémolvadékok, fém-ötvözetek, sóolvadékok, kerámiák, kompozitok, habok, emulziók, nanocsövek.

Dr. Kardos Ibolya 2000-ben szerzett az ME Anyag- és Kohómérnöki Karán anyagmérnök diplomát anyagminősítő szakirányon. 2000-től dolgozik az ISD Dunaferri Zrt.

Innovációs Igazgatóságán, jelenleg szakértői beosztásban. A Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskolában 2010-ben szerzett doktori fokozatot. Szakterülete a metallográfia.

Dr. Kékesi Tamás, okleveles kohómérnök, az MTA doktora és a japán Dr. Eng. tudományos fokozat birtokosa. Korábban két évig dolgozott a Lenin Kohászati Művek Kombinált Acélművében, valamint öt évig volt ösztöndíjas kutató a Tohoku Egyetemen, Japánban. Fő területe a hidro-elektrometallurgiai fémkinyerés, a fémolvadékkezelés és a nagy tisztaságú fémek előállítása. Jelenleg az ME Metallurgiai és Öntészeti Intézetének igazgatója, emellett ellátja az egyetem tudományos és nemzetközi rektorhelyettesi feladatait is.

Kissné dr. Svéda Mária 2000-ben szerzett az ME Anyag- és Kohómérnöki Karán anyagmérnök diplomát anyagminősítő szakirányon. Az MTA Miskolci Egyetemen lévő Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, mint tudományos munkatárs. 2007-ben PhD-fokozatot szerzett monotektikus felületi rétegek létrehozása lézersugaras felületkezeléssel témakörben. Jelenleg fő kutatási területe a mágneses keverés hatása a peritektikus ötvözetekre.

Dr. Kövér László 1973-ban szerzett fizikus oklevelet, majd 1979-ben – később PhD-fokozattá minősített – egyetemi doktori fokozatot a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetemen. 1973 óta az MTA Atommagkutató Intézetében dolgozik, jelenleg tudományos főmunkatársként az Elektron spektroszkópiai és Anyagtudományi Osztályon, melynek 2005–2011 között tudományos osztályvezetője volt. Kutatási területe a felületi és határrétegek elektron szerkezetének tanulmányozása és az elektron spektroszkópiai módszerek alkalmazása a felületi kémiai analízisben.

Kulcsár Tibor anyagmérnök. Az ME MAK-on fémelőállítási szakirányon szerzett BSc-diplomát 2012-ben. Jelenleg kohómérnök mesterképzésben vesz részt. Megbízott kutatóként közreműködik a FORR-ÁSZ kutatási projekt hulladékfeldolgozással foglalkozó tudományos műhelyében. A Metallurgiai és Öntészeti Intézetben demonstrátori feladatokat is ellát. Fő területe az elektrolitos raffinálás folyamatainak vizsgálata, vezérlése és optimalizálása.

Kun Éva okleveles anyagmérnök, élelmi-szermérnök. 2009-ben kapott anyagmérnöki diplomát anyagvizsgáló ágazaton és polimertechnológiai szakirányon, majd a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskolában 2012-ben abszolutóriumot szerzett. Az ME Polimertechnológiai és Szilikátmérnöki Intézetében, majd a Metallurgiai és Öntészeti Intézetben a tudományos segédmunkatársként dolgozik. A FORR-ÁSZ projekt keretein belül plazmakezeléssel, GD-OES analízissel és nagy tisztaságú rézlemezek mártóezüstözésével foglalkozik.

Lackó Sebastian harmadéves anyagmérnök BSc-hallgató. 2011 szeptemberében kezdte meg egyetemi tanulmányait az ME MAK-on. A Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. Logisztikai és Gyártástechnikai Intézet (BAY-LOGI) Nanoanyagok Osztály Laboratóriumában 2013-tól fémolvadékok határfelületi jelenségeinek vizsgálatával foglalkozik.

Lanszki Péter anyagmérnök, 2013-ban végzett az ME MAK-on, hőkezelő-képlékenyalakító szakirányon. Tudományos diákköri kutatómunkája keretében ólommentes forrasanyagok fejlesztése területén folytatott kísérleteket és vizsgálatokat. Jelenleg egy alumínium- és acélananyagok megmunkálásával foglalkozó cég alkalmazottja.

Lassú Gábor kohómérnök MSc-diplomát szerzett az ME MAK-on 2011-ben. Ezt követően a miskolci Robert Bosch Power Tools Kft.-nél dolgozott. 2012 szeptemberétől a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola nappali tagozatos hallgatója. Jelenlegi kutatási témája a tűzzománc-acél kötés vizsgálata. A 2013-ban indult FORR-ÁSZ projektben részt foglalkoztatott tudományos segédmunkatársként dolgozik az ME MAK Metallurgiai és Öntészeti Intézet Kémiai Metallurgiai és Felülettechnikai Intézet Tanszékén.

Dr. Lévai Gábor 2008-ban végzett a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karon öntész-metallurgus szakirányon. 2014-ben PhD-fokozatot szerzett acéllemezek színező tűzihorganyzása cink-títán fémolvadékkal témakörben.

Molnár Alíz 2010-ben szerezte BSc-oklevelét anyagmérnök szakon, polimertechnológiai-vegyipari technológiai szakirányon, MSc-diplomáját 2012-ben anyagmérnök szakon vegyipari-technológiai és minőségirányítási, valamint anyagvizsgálat szakirányon, az ME-n. A Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola PhD-hallgatója. 2011-től tanszéki mérnök, 2013-tól tudományos segédmunkatárs a MAK Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében. Kutatási területe elektronikai alkatrészek megbízhatóságának vizsgálata.

Molnár István 2013-ban BSc-oklevelet szerzett anyagmérnök szakon, hőkezelő-képlékenyalakító szakirányon. Jelenleg az ME MAK MSc-hallgatója kohómérnök szakon. 2013 óta foglalkozik ólommentes forrasanyagok vizsgálatával.

Dr. Nagy Erzsébet 2000-ben szerzett anyagmérnök diplomát az ME MAK-on. 2007-ben PhD-oklevelet szerzett. Jelenleg az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportban dolgozik tudományos munkatársként. Főbb kutatási területei: alakváltozás indukálta martenzites átalakulások TRIP-és TWIP-acélokban, röntgendiffrakciós fázisazonosítás.

Dr. Rontó Viktória 1994-ben szerezte kohómérnöki oklevelét az ME Kohómérnöki Karán. 1994-től PhD-hallgatóként tanult az ME Fémtani Tanszékén, később ugyanitt

dolgozott tanársegédként, majd adjunktusként. 2001-ben szerezte doktori oklevelét, 2002-től 20 hónapot töltött az olaszországi Torinói Egyetemen kutatói ösztöndíjjal. Itt kezdett foglalkozni Al-alapú amorf ötvözetekkel. 2007-től az MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, ahol Cu-alapú, 2012-től Ti-alapú amorf fémek kutatása a fő területe.

Sós Dániel 2007-ben végzett gépészként Szolnokon, majd 2008-ban szerzett automatizálási technikai képesítést. 2011 óta az ME MAK öntész-metallurgus szakirányos hallgatója. 2012 óta az archeometallurgia területén végez kutatómunkát. 2013 decemberében csatlakozott a Metallurgiai és Öntészeti Intézetben folyó, forrasanyagok fejlesztésével és plazmával történő felületkezeléssel kapcsolatos kísérletekhez.

Dr. Sytcheva Anna MSc-fokozatát kémia szakon (2003), PhD-fokozatát elektrokémiából szerezte a Kubányi Állami Egyetemen (2006, Krasznodar, Oroszország). 2010-től az ME Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében, 2012-től MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoportjában dolgozik, mint tudományos segédmunkatárs. Jelenleg fő kutatási területe ön tükrítályok képződésének vizsgálata.

Szabó Máté 2013-ban anyagmérnökékként szerzett MSc-diplomát metallurgia és vegyipari technológia szakirányokon. Jelenleg műszaki menedzser szakos hallgató az Eötvös Loránd Tudományegyetemen. 2012-ben plazmatechnológiai témakörben szerződéses kutató volt. 2013-tól a FORR-ÁSZ-projekt keretein belül a mártóezüstözési kutatásokon túl részt vett az intézeti plazmakezelő berendezés beüzemelésében is.

Szirmai Georgina 2006-ban végzett okleveles anyagmérnökékként az ME MAK-on a kerámia- és szilikátmérnöki szakirányon, környezetvédelmi ágazaton. A Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskolában 2009 decemberében abszolutóriumot szerzett. Kutatásait nanoszerkezetű fémötvözetek tanulmányozásával kezdte, 2010 májusától TÁMOP projektek keretében tudományos segédmunkatársként dolgozik a Metallurgiai és Öntészeti Intézetben.

Dr. Takáts Viktor 2003-ban szerezte meg PhD-fokozatát a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizika Tanszékén. Az MTA Atomki Elektron-spektroszkópiái és Anyagtudományi Osztály tudományos munkatársként jelenleg amorf kalkogenid anyagok fotoindukált változásainak vizsgálatával foglalkozik optikai- és elektron-spektroszkópiái módszerek alkalmazásával.

Tóth Gergely Bálint anyagmérnök. Az ME MAK fémelőállítási szakirányon szerzett BSc-diplomát 2013-ban. Jelenleg kohómérnök mesterképzésben vesz részt. Megbízott kutatóként közreműködik a FORR-ÁSZ kutatási projekt hulladékfeldolgozással foglalkozó tudományos műhelyében. Fő területe a sósavas oldatokban végbemenő elektrodifolyamatok vizsgálata.

Dr. Tóth József okleveles fizikus (1980, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen). Jelenleg az MTA Atomki Elektron-spektroszkópiái és Anyagtudományi Osztály tudományos főmunkatársa. Főbb érdeklődési területei: elektron-spektroszkópiái módszerek fejlesztése, anyagtudományi alkalmazások a felületi nanoszerkezetek elemzésében.

Dr. Török Tamás okleveles kohómérnök, az MTA doktora, az MTA Metallurgiai Tudományos Bizottságának elnöke. Szakmai és oktatói tevékenységében az oldatkémiai (hidrometallurgia), a kémiai metallurgiai és egyes felülettechnikai és korróziós területek művelése a meghatározó. Nemzetközi (ASM, TMS, EFC) és hazai mérnökegyesületekben (HUNKOR, GTE, MKE, OMBKE) is aktívan tevékenykedik. Jelenleg az ME Metallurgiai és Öntészeti Intézet Kémiai Metallurgia és Felülettechnika Intézet Tanszékén dolgozik, mint egyetemi tanár.

Dr. Tranta Ferenc vas- és fémkohász szakos kohómérnök, a műszaki tudományok kandidátusa. 1959 óta dolgozik az ME Anyagtudományi Intézetében, ill. jogelődjében, ahol tanársegéd-től tanszékvezetőig, majd a kar dékánjáig különböző feladatokat látott el. Jelenleg részfoglalkozásban az Intézethez tartozó MTA kutatócsoportban tudományos főmunkatárs. Oktatási területe elsősorban a vasötvözetek fémtana, hőkezelése. Kutatási területe a különböző fémtani vizsgálatok alkalmazása.

Dr. Masahito Uchikoshi a Tohoku Egyetem anyagtudományi és többfunkciós agyagok kutatóintézetének kutatója, aki 2013–2014 között vendégkutatóként dolgozott a ME Metallurgiai és Öntészeti Intézetében.

Urbán Péter 2008-ban végzett okleveles anyagmérnökékként az ME MAK-on, kerámia- és szilikátmérnöki szakirányon, hulladékgazdálkodási ágazaton. Végzés után folyamatmérnökékként, majd kutató-fejlesztőként újfajta, pirolízises biomassza-tüzelés fejlesztésével foglalkozott. 2014 februárjában pozíciót nyert a FORR-ÁSZ projekten belül. Fő feladata a plazmakezelő eljárások fejlesztése, plazmatisztítás és plazma polimerizáció.

Dr. Vad Kálmán 1975-ben szerzett fizikus diplomát a Kossuth Lajos Tudományegyetemen. 1995-ban szerezte meg a fizikai tudomány kandidátusa fokozatot. Jelenleg az MTA Atomki Elektron-spektroszkópiái és Anyagtudományi Osztály vezetője, főbb kutatási területe az alacsony hőmérsékletű fizika, szupravezetés, nanomágnesség.

Vaskó Gergely harmadéves anyagmérnök BSc-hallgató az ME MAK-on. A Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. Logisztikai és Gyártástechnikai Intézet (BAY-LOGI) Nanoanyagok Osztály Laboratóriumában folyó kutatásokba kapcsolódott be 2013-ban. Részt vesz fémhabok fejlesztésében, valamint só és fémolvadékok nedvesítésvizsgálatában.

Interjú dr. Gácsi Zoltán egyetemi tanárral



1974-ben szerzett kohómérnöki oklevelet a Miskolci Egyetemen. Végzés után a Fémteni Tanszéken tudományos ösztöndíjas gyakornokként kezdte szakmai pályáját, 2004-től a Magyar Tudományos Akadémia doktora, egyetemi tanár. 2006-tól a Műszaki Anyagtudományi Kar dékánja, 2010-től a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet igazgatója. 2007-től kezdeményezője és vezetője több egyetemi szintű kutatási, illetve oktatás fejlesztési projektnek.

Milyen ösztönzők hatására választottad ezt a „nehéz” hivatást? Milyen hatások értek egyetemi éveid alatt, amelyekből később építkezni tudtál?

Már középiskolás koromban szívesen magyaráztam a nehezebb tételeket a diáktársaimnak. Mindig nagyon érdekelt, hogyan lehet viszonylag egyszerűen elmagyarázni a bonyolultabb összefüggéseket. Az újdonság, az ismeretlen iránti vágyakozás már középiskolás koromban megfogott és egész szakmai pályámon elkísért. A kiváló középiskolában, a Gábor Áron Kohó- és Öntőipari Technikumban szerzett élmények nagyban hozzájárultak ahhoz, hogy oktatással, kutatással foglalkozzam egész életemben.

Az egyetemi diákévek alatt szerzett közösségformáló élmények, a diáktársak körében végzett szervező munka, az elragadó tanáregyéniségek – Szarka Zoltán lényegre törő, rendkívül világos matematikai, Szabó János briliáns és szuggesztív fizikai, Káldor Mihály közvetlen fémteni – előadásai döntő hatással voltak későbbi oktatói-kutatói pályámra. A szakmai életutam, a rendkívül izgalmas kutatómunkák során mindvégig nagyszerű mesterekkel találkoztam, sokat merítettem Roósz András, Fuchs Erik és Bárczy Pál tanácsaiból és szakmai véleményeiből.

Az Egyetemen egy nemzetközi elismertségű szakmai műhelybe kerültél. Az oktatás területén hogyan tudtad megvalósítani elképzeléseidet?

Végzés után az egyetem Fémteni

Tanszékén helyezkedtem el, ahol igazi szakmai-emberi közösségre találtam, az oktatók és kutatók egymás munkáját tisztelték és becsülték, s izgalmas szakmai viták révén kovácsolódott sikeressé a tanszék. Nagyon hamar felismertem: eredményes kutatómunkát csak fiatalabb és tapasztaltabb szakmai társakkal közösen, egy jól megszervezett tudományos műhelyben lehet végezni. Folyamatosan bekapcsolódtam a „Fémten-Hőkezelés” valamint a „Metallográfia” tantárgyak oktatásába. Későbbiekben a „Fémötvözetek”, majd az általam kialakított „Szerkezetvizsgálat” és a „Fémmátrixú kompozitok” tárgyakat adtam elő. A karon folyó oktatáskorszerűsítés keretében két új ágazat tervét dolgoztam ki. Az anyaginformatikai és az anyagvizsgálat ágazatnak voltam alapítója, s itt adtam elő a teljesen újonnan kidolgozott „Számítógépes képelemzés” című tantárgyat.

Negyven éve vagyok aktív oktató a Miskolci Egyetemen. Mindig inspirált a hallgatókkal való foglalkozás. Igazi örömet jelentett az a sok-sok TDK-dolgozat, diplomamunka, szakdolgozat, amelyeket konzultáltam. Úgy gondolom, az oktató számára az a legnagyobb elismerés, ha tanítványai sikeresek. A Doktori Iskolában eltöltött évek alatt nyolc tanítványom szerzett doktori fokozatot, a kilencedik védés előtt áll és jelenleg három doktorandusz hallgatóm halad az eredményes doktori védés felé. Az oktató munkámban elért eredmények közül erre vagyok a legbüszkébb.

Hosszú oktatói pályád során több

nehéz időszakot, reformot, átalakítást megéltél az egyetemen. Nyolc-éves dékáni tevékenységed alatt mit sikerült elérned, milyen irányban fejlődött a kar?

Negyven éves oktatói pályám során valóban több reformot, átalakítást megélttem. Már az oktatómunkám elején szívesen vontam be a diákokat az oktatási folyamatba, úgy hogy annak aktív résztvevői legyenek. A felsőoktatásban megvalósuló reformok során – amelyek helyi kidolgozásában én is részt vettem – mindig arra törekedtem, hogy a hallgatók minél több önálló feladatot kapjanak, s az öntevékenységük egyre nagyobb tere legyen. Úgy érzem ezt legjobban a Műszaki Anyagtudományi Karon 2012-ben, a kezdeményezésemre megvalósított alap- és mesterképzés reformja alkalmával sikerült megvalósítani.

Dékánként meggyőződésem volt, hogy a Műszaki Anyagtudományi Kar csak akkor lehet sikeres, ha a tevékenységének középpontjában mindenkor az oktatás és a hallgató áll. Nélkülözhetetlennek tartottam, hogy a fontosabb tudományterületeken legyenek nemzetközi szinten is elismert oktatók-kutatók. Igen lényeges, hogy reális alapokon nyugvó gazdasági-finanszírozási egyensúly legyen a karnak, azonfelül a demokratikus, az előttünk álló feladatokra koncentrálni munkahelyi légkör megteremtése elengedhetetlen feltétele az alkotómunkának. A sikerek elsősorban az oktatók és a nem oktató dolgozók odaadó munkájának, illetve a szervezett hallgatói közösségek (HÖK, DÖB, Valéta Bizottság) kiegyensúlyozott

tevékenységének köszönhetőek. Összegezve az eredményeket elmondhatom, hogy az elmúlt nyolc év alatt a kar szinte minden területen megújult, illetve átalakult. Lényegesen egyszerűsödött a szervezeti struktúra, szervezetesebb és intézményessé vált az ipari kapcsolatrendszerünk, hiszen a Voith Márton dékán úr által megkezdett tevékenységet folytatva, az ipari partnereknél kihelyezett szervezeti egységeket hoztunk létre: TÜKI Zrt., Metalcontrol Kft., ISD Dunaferr Zrt., NEMAK Győr Kft., Zollner Kft., Wanhua-BorsodChem Zrt., TVK Nyrt., FUX Zrt. Egyszerűsödött a képzési szerkezet: az alap- és a mesterképzés jobban egymásra épül, a jelentős szaktudást és elismertséget jelentő szakirányok mindegyikén folyik oktatás. A saját bevételek és pályázati források jelentős növelésével a kar kiegyensúlyozott gazdálkodást folytat. Jelentős kutatási és infrastrukturális pályázatok segítségével a kar épülete és teljes kutatási eszközparkja, valamint oktatói-kutatói állománya jelentősen megújult, megfiatalodott. A kar oktatói-kutatói minősítettsége 90%-ra emelkedett, s jelentős tudományos teljesítménye révén esélyes a kutatói kar minősítés elnyerésére is.

A fémtan területén jelentős eredményeket értél el, szakmai műhelyt, iskolát alakítottál ki. Melyek a legjelentősebb eredményeid?

Hamar bekapcsolódtam a tanszéken folyó kutatómunkákba, elsősorban az anyagvizsgálat, a kvantitatív metallográfia, valamint a számítógépes képelemzés és a fémkompozitok témakörében mélyedtem el alaposabban.

Oktatásszervezési munkám egyik legfontosabb eredményének tartom, hogy több szakirány, szak tantervi koncepciójának kialakításában, sőt konkrét tantervének elkészítésében vettem részt. A kar Tudományos Diákköri Tanácsának, illetve Beiskolázási Bizottságának elnökeként részt vállaltam a karról kialakított kép korszerűsítésében, megújításában. Nagyon fontos szakmai eredménynek tartom, hogy számos olyan projektet irányítottam, amelynek révén, a karon oktatott tantárgyakhoz digitális tananyagokat fejlesztettünk ki, valamint kollégáim kiváló szakkönyveket írtak. Fontos eredménynek tartom a Magyar Tudu-

mányos Akadémia doktori címének megszerzését, melyet mindenképpen szakmai pályám csúcának, az egyik legjelentősebb elismerésnek tartok. Büszke vagyok a Hallgatói Önkormányzat által adományozott Kiváló Oktató diplomára, valamint az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület Mikoviny Sámuel-emlékérmére. A hazai szakmai közélet elismerését jelzi a Széchenyi Professzori Ösztöndíj, a Széchenyi István Ösztöndíj, míg a nemzetközi elfogadottságot a német DAAD, valamint a Japán JSPS Ösztöndíj mutatja.

A hazai és nemzetközi (EU-s) pályázatok a magyar kutatói tevékenységnek az utóbbi időszakban alapvető kereteket, forrásokat jelentettek. Milyen eredményeket sikerült elérni?

A hazai kutatási és infrastrukturális pályázatokban a Műszaki Anyagtudományi Kar rendkívül sikeres volt. Ennek elsősorban az az oka, hogy ezen a területen aktívak voltunk, elsősorban a többi műszaki karral együttműködve rendszeresen megvalósítható projektjavaslatokat készítettünk, majd a nyertes pályázatokat közösen menedzselve hajtottuk végre. Az is nagyon lényeges, hogy a pályázatok elkészítésére, illetve végrehajtásának szervezésére nagyon felkészült csapatot sikerült létrehozni, amelynek tevékenysége volt a garanciája az eredményes pályázatoknak.

A jelenleg futó legjelentősebb kutatási projektünk a „A környezetbiztonságos forrasanyagok anyagtudományi alapon történő fejlesztése primer és másodnyersanyagokból a járműipar számára” (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019). A projekt legnagyobb eredménye, hogy sikerült megszólítani az ipari partnereket, a legutóbbi szakmai konferenciánkon 18 ipari partner vett részt, akikkel ipari technológiák korszerűsítésén dolgozunk. Van már közösen kidolgozott, elfogadott szabadalom (amelynek megvalósítására kisebb kísérleti üzem épül), bevontuk a fiatalokat, részt vettünk több nemzetközi konferencián és szakmai partnerkereső rendezvényen, s minden reményünk megvan arra, hogy ez a kutatási projekt a későbbiekben nemzetközi szinten is folytatódni fog.

Hogyan élted meg a szakma presztízsének csökkenését, az iparág jelentőségének visszaesését? Hogyan látod a szakma jövőjét?

Azt tapasztalom, hogy a műszaki értelmiségnek sajnos nem kellő mértékű a társadalmi megbecsültsége. Azzal is szembesülünk, hogy a kar által nyújtott képzés nem eléggé ismert, kevésbé népszerű (bár sokat teszünk ennek megváltoztatására) a középiskolások között. Ennek elsődleges oka a középiskolai természettudományos képzés színvonalának és óraszámokban is kifejezhető mértékének jelentős csökkenése. Ugyanakkor az egyetemre jelentkező fiatalok között mindig találunk a szakma iránt érdeklődő, felkészült és nagyon tehetséges diákokat, akiknek lelkesedése, kíváncsisága újult erővel készítet bennünket arra, hogy még többet tegyünk...

A hagyományos nehézipar, benne a kohászat teljesen átalakult: részben megszűntek, részben egészen új területek jöttek létre. Megfigyelhető ez a folyamat B.-A.-Z. megyében is, ahol alapanyaggyártó kohászat alig-alig létezik, miközben a térség a hazai vegyipar alapanyaggyártójává vált, s mint ilyen karunknak is fontos kitérés pontot jelent. Tárgyaltunk a Wanhua-BorsodChem Zrt.-vel arról, hogy a karunkon folyó vegyipari technológia szakirányt hogyan lehetne továbbfejleszteni, miképpen tudna karunk vegyész mérnök alapképzésre vállalkozni. Ugyancsak fontos kitérés pont az energiagazdálkodás és az energiaraționalizálás, valamint a megújuló energiaforrások alkalmazásának oktatása, kutatása. Ezekben a területeken sokat fejlődött a karunk az elmúlt évtizedben. Több olyan szakterülettel is rendelkezik karunk, amelyek egyedüli az országban, s amelyek jelentősége a következő időszakban tovább fog növekedni. Ide sorolom az öntészetet (amelynek fővárosa kétségtelenül Miskolc), továbbá a metallurgiát, mégpedig annak a hulladékfeldolgozási területét, a kerámia- és polimertechnológiával foglalkozó szakterületünket, illetve a járműipari anyagok és technológiák anyagtudományi alapokon történő fejlesztését. Biztató jel, hogy a Miskolcon letelepedett Takata japán cég is az egyik legfontosabb partnereink karunkat tekintve.

Milyen kitörési lehetőségeket látsz? Milyen tanácsokat adsz a Kohászati Lapok olvasóinak – az egyetemistáknak, a pályakezdő kollégáknak?

A Miskolci Egyetem, s benne a Műszaki Anyagtudományi Kar jövőjét középtávon az határozza meg, hogy mennyire tud bekapcsolódni a nemzetközi oktatási és kutatási piacba. Ez elsősorban az angol nyelvű képzést jelenti, valamint az Európai Unió következő hétéves időszakában a Horizont 2020-as kutatási programokban való aktív részvételt. Vannak biztató jelek, hiszen karunk minden képzését sikeresen regisztrálta az Oktatási Hivatalban angol nyelven. Brazil és török

hallgatók oktatása kezdődött el ebben a tanévben a Miskolci Egyetemen a Műszaki Anyagtudományi és a Műszaki Földtudományi Karon. Remélhetőleg Kékesi Tamás tudományos és nemzetközi rektorhelyettes úr kezdeményező tevékenysége révén a külföldi hallgatók száma a következő időszakban jelentősen növekedni fog. Az európai uniós kutatási és fejlesztési programokban való sikeres részvétel érdekében szervezeti átalakításokat is tervezünk az egyetem, az ezzel foglalkozó pályázati csapatot kívánjuk megerősíteni, s ebben a karunk is – mint ahogy eddig – aktív és kezdeményező szerepet kíván játszani.

Köszönöm a Kohászati Lapok szerkesztőinek, olvasóinak a karunk iránt megnyilvánult érdeklődését. A leendő egyetemistáknak, a pályakezdő fiataloknak azt javaslom, hogy olyan szakterületet válasszanak, amely érdekli őket, amelynek művelése örömet jelent számukra, mert meggyőződésem, hogy sikeres, boldog ember csak az lehet, aki a munkáját hivatásnak vagy inkább életformának tekint, s elsősorban örömforrásnak tartja. Nekem óriási szerencsém van, hogy ilyen szakterületen, rendkívül tehetséges és erősen motivált kollégák között tevékenykedhetem, tevékenykedhetek.

Imre József

Beszámoló a Magyar Vas- és Acélipari Egyesülés 2014. március 13-i taggyűléséről

A MVAE évnitó taggyűlése a hagyományoknak megfelelően az acélipar előző évi teljesítményével és a 2014. évi előrejelzésekkel foglalkozott. „A világ- és a magyar gazdaság helyzete, acélpiacon kilátások 2014-ben” című, három részből álló anyagot a MVAE munkatársai állították össze; a taggyűlés résztvevői az írásos anyag alapján készült prezentációkat hallgatták és vitatták meg.

A világgazdaság és a globális, ill. EU acélipar helyzetéről és kilátásairól dr. Tardy Pál szaktanácsadó tartott áttekintő előadást. A gazdaság és az acélipar nemzetközi szervezeteinek adatai alapján kialakult kép az alábbiakban foglalható össze.

A gazdasági növekedés 2011 után 2012-ben mindenütt lassult, amit 2013-ban szerény gyorsulás követett. A különböző régiók között jelentős különbségek voltak; a feltörekvő országokban (Kína, India) a lassulás ellenére 5–8% volt a növekedés, a fejlett országokban viszont csak 1,5–2%. Ebben a versenyben az EU szerepelt a legrosszabbul; itt 2012-ben csekély recesszió volt, amit 2013-ban igen lassú növekedés követett. 2014-re mindenütt a növekedés dinamizálódását várják; az EU-ban ~ 1,7% körüli értékkel.

Az acélfelhasználás lényegében a gazdasági teljesítménnyel összhangban változott. 2014-re globálisan

2–3%-os növekedést várnak. Jellemző a különbségekre, hogy amíg Ázsiában a 2014. évi várt acélfelhasználás 1,5-szöröse a 2007. évinek, addig az EU-ban nem éri el annak 70%-át. Figyelemre méltó, hogy a NAFTA országok acélfelhasználása viszont lényegében hasonló lesz 2014-ben, mint 2007-ben volt.

Az EU acélfelhasználása 2013 közepéig csökkent, ezt követően jelentek meg a növekedés első jelei: 2013 utolsó negyedében már 5% körüli növekedést mutattak ki. 2014-re 3–4%-os növekedést várnak.

Az előadás kitért az acélipar helyzetét befolyásoló további tényezőkre is. Ezek közül az EU klímapolitikája veszélyezteteti legjobban a vállalatok versenyképességét: az Európai Bizottság a CO₂-kereskedelem korábban meghatározott és elfogadott rendszerét megváltoztatja. Fő célja a kvótaárak növelése és az érzékeny ágazatoknak (köztük az acéliparnak) adott ingyenes kvóták mennyiségének csökkentése. A legnagyobb vitát a 2014 januárjában közzétett „Éghajlat- és energiapolitikai keret 2020–2030” című dokumentum váltotta ki. Az EUROFER véleménye szerint a 2030-ig elvárt 40%-os kibocsátáscsökkenés a jelenlegi acélipari technológiákkal nem érhető el. Ezért a többi energiaintenzív ágazattal közösen erőteljes lobbitevékenységbe kezdtek,

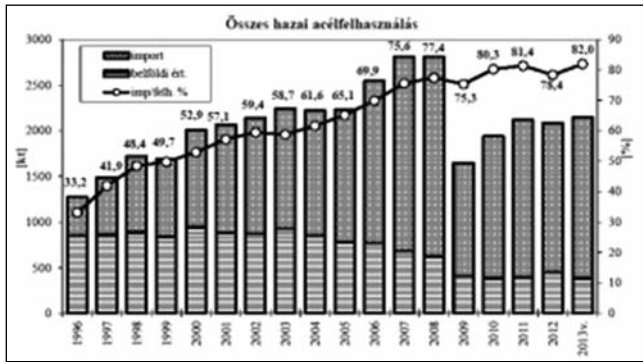
amibe a MVAE is bekapcsolódott.

Stefán Mária igazgatóhelyettes a hazai gazdasági környezet alakulásáról szóló információkat foglalta össze. Az év elején rendelkezésre álló adatok szerint a GDP 2012-ben némileg (1,3%) csökkent; 2013-ban 1%-os, 2014-ben 1,3%-os növekedés várható. Mint ismeretes, azóta ennél nagyobb növekedési adatok láttak napvilágot. Az ipari termelés 2013-ban 1%-kal, a beruházási tevékenység 7,2%-kal nőtt. 2014-re 2–3%-os növekedést jeleztek.

Öröndetes az építőipar dinamizálódása: az előző évek jelentős visszaesése után 2013-ban 10%-kal nőtt, 2014-re 5%-os növekedést prognosztizálnak. A húzóerő továbbra is a járműipar, ill. kisebb mértékben a gépipar marad. Az építőiparral együtt ezek az ágazatok a legnagyobb acélfelhasználók.

2014 elején folytatódott a konjunktúraindex több mint egy éve tartó emelkedése; a fogyasztói index szintén nyolc éve nem látott szintre emelkedett. 2013 végére, 2014 elejére több mint egy évtizede nem látott optimizmus uralkodott el az ország gazdasági teljesítményének jövőjét illetően.

Zámbó József igazgatóhelyettes a hazai acélpiacon tapasztalt tendenciákkal és a 2014. évi acélfelhasználás előrejelzésével foglalkozott. Először áttekintette az acélttermékek nemzetközi áralakulását. Eszerint a 2008 végi



■ 1. ábra. Összes hazai acélfelhasználás

áruhanás után 2009-ben lényegében stagnáltak az árak, majd az ismert szinuszvonalú árváltozások alakultak ki. Ezen belül 2012 áprilisától őszig folyamatos árcsökkenés, majd enyhe áremelkedés következett be. Ezt 2013 tavaszán újabb árcsökkenés követte, utána többé-kevésbé az év végéig lényegi árváltozás nem volt.

Megvizsgálta a GDP és az acél-

felhasználás változása szemléltette legjobban (1. ábra). Mint látható, a válság előtti 2,8 Mt felhasználás a válság hatására kb. 1,6 Mt-ra csökkent, majd ~ 2,1 Mt-ra nőtt. Azt is érdemes kiemelni, hogy ezen belül az import részaránya folyamatosan nőtt és az utóbbi években meghaladta a 80%-ot.

Az egyes termékcsoportok fel-

használás alakulásában lényeges különbségek keletkeztek. Az ötvözetlen lapostermékek felhasználása a válság után folyamatosan nőtt (2013-ban 6,4%-kal) és mára megközelítette a válság előtti szintet, az import részaránya az elmúlt években 65–70% között volt.

Az acélfelhasználás alakulását termékekre lebontva diagramokkal szemléltette. A hazai acélpiacon egészét az összes acél-

használásának alakulásában lényeges különbségek keletkeztek. Az ötvözetlen lapostermékek felhasználása a válság után folyamatosan nőtt (2013-ban 6,4%-kal) és mára megközelítette a válság előtti szintet, az import részaránya az elmúlt években 65–70% között volt.

A hosszútávú felhasználása a válság hatására csaknem a felére csökkent. Ez a szint azonban – ellentétben a lapostermékekkel – azóta is alig változott. A hazai felhasználás ~ 95%-a importból származik.

Előrejelzése szerint az összes acélfelhasználás 2014-ben 2,2–3,8%-kal nőhet, ez összhangban van a GDP várható alakulásával, ami hasonló az egész EU-ra vonatkozó növekedéshez.

A közgyűlés ezt követően a MVAE pénzügyi mérlegével és 2014. évi terével foglalkozott; ezek az adatok nem nyilvánosak. **Dr. Tardy Pál**

■ EGYESÜLETI HÍREK

Kitüntetések a március 15-i nemzeti ünnep alkalmából

Áder János köztársasági elnök – a miniszterelnök előterjesztésére –

a magyar kohászat és fémesség-tudomány, ezen belül a magyar űranyag-tudomány területén folytatott, nemzetközileg is jelentős, több mint négy évtizedes kutatói és oktatói tevékenységéért **Roósz András**, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja, a Miskolci Egyetem egyetemi tanára részére a SZÉCHENYI-DÍJ; a hazai ércbányászat, valamint a bányászati tudományos élet és hagyományápolás területén végzett kiemelkedő tevékenysége, szakmai életútja elismeréseként **dr. Gagyai Pálffy András**, az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület ügyvezető igazgatója részére a MAGYAR ARANY ÉRDEMKERESZT polgári tagozata;

odaadó szakmai és közéleti tevékenységéért, valamint a felvidéki magyarság és Esterházy János ügyének lelkes szolgálatáért **Martényi Árpád** bányaiipari gazdasági mérnök, az Esterházy János Emlékbizottság elnöke részére a MAGYAR ARANY

ÉRDEMKERESZT polgári tagozata; kiemelkedő oktatói és kutatói munkájáért, valamint nemzetközi szinten is elismert, széles körű szakmai közéleti tevékenységéért **dr. Dévényi László**, a műszaki tudomány kandidátusa, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kara Anyagtudományi és Technológia Tanszékének tanszékvezető egyetemi docense részére a MAGYAR ÉRDEMKERESZTJE polgári tagozata;

iskolateremtő oktatói tevékenysége, aktív kutatói munkája, valamint műszaki-tudományos kutatási projektek szervezésében és vezetésében játszott szerepe elismeréseként **dr. Verő Balázs György**, a Magyar Tudományos Akadémia doktora, a Dunaújvárosi Főiskola Műszaki Intézetének egyetemi tanára és a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Non-profit Kft. tudományos igazgatóhelyettese részére a MAGYAR ÉRDEMKERESZTJE polgári tagozata

kitüntetését adományozta.

A nemzeti fejlesztési miniszter PROMETEUS-DÍJBAN részesítette a bányászati szakigazgatás területén végzett kiemelkedő szakmai tevékenységének elismeréseként **Kertész Lászlót**, a Magyar Bányászati és Földtani Hivatal Veszprémi Bányakapitányság osztályvezetőjét;

a hazai szénhidrogén-ellátás érdekében végzett kiemelkedő szakmai tevékenységének elismeréseként **Szakál Tamást**, a MOL Nyrt. kutatás-termelés igazgatóját.

A Műemlékvédelmi Világnap alkalmából április 18-án az Ózdi Ipari Örökségvédők Baráti Körének tevékenységét FORSTER GYULA-EMLÉK-ÉREM kitüntetéssel ismerték el. A kitüntetés a baráti kör képviselőjeként **Benyhe László** vette át.

A szerkesztőség valamennyi kitüntetettnek sok szeretettel gratulál, és további eredményes munkát kíván!

Tisztújító küldöttgyűlés

Az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület 2014. május 23–24-én tartotta 104. tisztújító küldöttgyűlését a Miskolci Egyetem Díszaulájában.

A küldöttgyűlés napirendi pontjai és a kapcsolódó rendezvények a következők voltak:

Május 23.

Himnusz
Elnöki megnyitó
Köszöntések

A Választmány beszámolója, közhasznúsági jelentés

Az Ellenőrző Bizottság jelentése

Hozzászólások, indítványok

Az Alapszabály Bizottság javaslata

Tiszteleti tagok választása

Tisztújítás, a Jelölő Bizottság jelentése

Kitüntetések átadása

Határozatok

Szavazatszámoló Bizottság jelentése

Elnöki zárás

Bányász-, kohász- és erdész himnusz

Emléktábla-avatás a Selmeci Akadémia oktatói, hallgatói és végzett diákjai emlékére

Sportnap, illetve bográcsos baráti találkozó

Hagyományőrző szakestély

Május 24.

Bányász–Kohász–Erdész Találkozó Telkibányán

A küldöttgyűlés részletes beszámolóját a következő közös lapszámunkban közöljük.

MEGHÍVÓ

**Az OMBKE Ferencz István Észak-dunántúli Kohászati Regionális Szervezete
2014. június 13–14-én tartja a XXI. tudományos szakmai napokat és baráti találkozót,
amelyre ezúton tisztelettel meghívjuk**

A rendezvény programja:

Június 13. (péntek)

- 10:00 Gyárlátogatás a Calderys Magyarország Kft. győri üzemében
- 12:00 Polgármesteri köszöntés a mosonmagyaróvári Polgármesteri Hivatalban
- 13:00 Ebéd, szállás a Diamant Hotelben (Dunakiliti)
- 14:30 Tudományos-szakmai előadások a Diamant Hotel konferenciatermében
- 18 óra Vacsora a hotel területén található Sári Csárdában
- 19:30 Szakestély, kupával, krampampulival a Sári Csárda borospincéjében, tiszteletbeli kohász és balekok avatása

Június 14. (szombat)

- 09:00 Formázás, öntés
- 12:00 Ebéd, a rendezvény zárása

További információ és jelentkezési lap kérhető a következő e-mail címen:

lpivo@t-email.hu; gyorgy.farkas@nemak.com; tothk@tgv-metal.hu

Jó szerencsét!

Pivarcsi László, elnök

A Fémkohászati Szakosztály ünnepi vezetőségi ülése

2014. március 14-én már 20. alkalommal tartotta a Fémkohászati Szakosztály az 1848-as szabadságharccal kapcsolatos ünnepi megemlékezését.

A rendezvényt jelenlétével megtisztelte *dr. Nagy Lajos*, az OMBKE elnöke és *dr. Tolnay Lajos* tiszteleti elnök is. Meghívottként részt vett *Katkó*

Károly, az Öntészeti Szakosztály elnöke.

Az ülést az OMBKE klubhelyiségében *Csurgó Lajos*, a Fémkohászati Szakosztály elnöke vezette le. Az 1848-as szabadságharc eseményeit felidézve *Dánffy László*, a kecskeméti



csoport elnöke *Görgey Artúr* főparancsnok életútjáról tartott érdekes és színvonalas előadást.

Ezt követően a nemrég elhunyt *Várhelyi Rezsőre*, a szakosztály volt elnökére és egyesületi tiszteleti tagra



emlékezve *Molnár István* és *Acsády István* élményeiket vetített képekkel elevenítették fel.

Az összejevetel jó hangulatú beszélgetéssel és vacsorával zárult.

BT

Együttműködési megállapodás a Magyar Műszaki és Közlekedési Múzeummal

Dr. Nagy Lajos, az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület elnöke és dr. Krámlí Mihály, a Magyar Műszaki és Közlekedési Múzeum főigazgatója 2014. március 14-én együttműködési megállapodást kötött abból a célból, hogy tevékenységeiket a közös és hosszú távú előnyök érdekében összehangolják.

Figyelembe véve, hogy az MMKM tagintézményeivel együtt a műszaki és természettudományos területeken fontos és hízagpótló kulturális és ismeretterjesztő feladatot lát el, és hogy az OMBKE civil szervezetként a hazai kohászat és öntészet történetének kutatását, feldolgozását és népszerűsítését kiemelt feladatként végzi, a következőkben állapodtak meg:

1. Kölcsönösen feltüntetik saját honlapjaikon a másik (együttműködő) fél elérhetőségének adatait, honlapjának címét, azonnali hozzáférést biztosító link formájában.
2. Egybeeső érdekek esetén közös tudományos ismeretterjesztést szolgáló rendezvényeket, továbbképzéseket, tudományos konferenciákat, konzultációkat szer-

veznek. A másik fél közreműködését (pl. társrendező) honlapjukon, tájékoztató kiadványaikon feltüntetik.

3. Az OMBKE és az MMKM együttműködik az MMKM-ben folyó tudomány- és technikatörténeti, örökségvédelmi, muzeológiai, közművelődési munkákban, kiemelten az öntészet történeti és az Öntödei Gyűjtemény munkatervi feladatainak megvalósulását támogató tevékenységekben. Szerződő felek kijelentik, hogy elkötelezettek az MMKM Öntödei Gyűjteménye fenntartásában, az ott folyó munkák népszerűsítésében.
4. Az OMBKE vállalja, hogy az MMKM-re és tagintézményeire minden rendelkezésére álló kommunikációs eszközzel felhívja a tanárok figyelmét, ezzel is hozzájárulva a múzeum látogatottságának növeléséhez és a múzeum kincseinek és interaktív programjainak a tanulóifjúsággal történő megismertetéséhez.
5. Az OMBKE előre egyeztetett idő-

pontban évi – összesen – 8-10 rendezvényt tart az MMKM Öntödei Gyűjteményében. E rendezvények (szakosztályi ülések, budapesti helyi csoport ülései, öntészet történeti szakcsoport programjai) megtartásáért az OMBKE-nek az MMKM külön bérleti (takarítási) díjat nem számít fel.

6. Az OMBKE arra kéri ugyanakkor tagjait és a rendezvények résztvevőit, hogy az MMKM-et belépőjegyek vásárlásával vagy más módon is támogassák.
7. Az OMBKE az Együttműködési Megállapodás aláírásának időpontjától évente, 2014 januárjától 120 000 Ft/év támogatást biztosít MMKM részére.
8. Az MMKM és az OMBKE 2014-ben közös megemlékezést tart Ganz Ábrahám születésének 200. évfordulója tiszteletére.

Az együttműködés részleteit az OMBKE részéről, különösen a megállapodás 5. pontjára tekintettel az Öntészeti Szakosztály koordinálja.

MÚZEUMI HÍREK

Csibi Kinga főmuzeológust az MMKM főigazgatója, dr. Krámlí Mihály 2014. március 17-i hatállyal az Öntödei Gyűjtemény múzeumvezetőjévé nevezte ki.

A múzeum nyári nyitva tartása:

csütörtök	10:00–16:00
péntek	10:00–14:00
szombat	10:00–16:00

Elérhetőség:

1027 Budapest,
Bem József u. 20.
Tel: +36 1 201 4370
www.mmkm.hu
ontode@mmkm.hu

A múzeum továbbra is szeretettel várja az érdeklődő látogatókat, a rendezvények résztvevőit és önzetlen segítőt, valamint a támogatókat!

Múzeumok Éjszakája

az MMKM Öntödei Múzeumában 2014. június 21.

Programterv a Ganz Ábrahám emlékévkéjében

- 17:00 „Mi az öntészet és mi nem?” – egyetemisták előadása a 3D-s nyomtatásról
18:00 „Egy svájci polgár Budán” – 200 éve született Ganz Ábrahám – kiállítás-megnyitó
18:30 „Az egyik szem elveszett, de az öntés sikerült!” – Ganz Ábrahám élete és munkássága – Lengyelne Kiss Katalin ny. múzeumigazgató előadása
19:30 „A világbirodalom építő” – Ganz Ábrahám élete – filmvetítés
20:00 „Mi hülyeség, mi nem az” – Laár András műsora az abszurd humor kedvelőinek
21:00 „A kupoló titkai” – Tárlatvezetés a pincétől a padlásig szakemberek kíséretében
22:00 „Itt felejtették” – Buda szívében – filmvetítés a Ganz-öntöde utolsó munkanapjáról
24:00 „Éjfélre kupolótúra” – Ismerd meg a kupoló titkát! – tárlatvezetés a pincétől a padlásig szakemberek kíséretében

Öntömesterré fogadjuk! A vállalkozó kedvű vendég kohászruhába öltözve öntőszerzőkkel munkálkodhat. A kiemelkedő teljesítményű „öntöket” oklevéllel jutalmazunk.

Moravitz Péter 85 éves

Ha megkésve is, de annál több szeretettel kívánunk szlovákiai kollégáinknak, egyesületünk 1990 óta tiszteleti tagjának örömteli, egészséges nyugdíjas kort.

Moravitz kollégánk 1928-ban született, és 1953-tól a ZSNP (Závod Slovenského Národneho Povstania) garamszentkereszti alumíniumkohójában töltötte 35 munkás évét. Ez idő alatt sokat tett a Maszobal, majd MAT-Hungalu, később a MAL és a szlovák Kovohute és a ZSNP közötti szakmai és gazdasági együttműködésért. Ez a kapcsolat 1978-tól az OMBKE-tag-sággal, majd 2002-ben – egy tapolcai ünnepen – átvett magyar útlevéllel bővült. Munkás élete során állandóan pártfogolta és ma is pártfogolja a magyar kollégákat a legkülönbözőbb formában nyújtott támogatásával.

Amikor Selmezbányán 85 éves születésnapját megünnepelték, amelyen a polgármester asszony a város tiszteletbeli polgárává fogadta, a bányászegyesület ugyancsak elismerte ottani bányászati tevékenységét,

amelyről a mellékelt kép is szól. Ezen az ünnepségen magyar részről a tapolcai és a székesfehérvári kollégáink is részt vettek – így mintegy nemzetközi megemlékezéssé vált ez az esemény.

Moravitz Péter kollégánk, aki idő közben elköltözött garamszentkereszti lakásából, ma is jó egészségnek örvendő, a közép-szlovákiai Zólyomlipcsén (Slovenská Lupča) lakik, de mindmáig nem szakadtak meg kapcsolatai a magyar bányászokkal és kohászokkal.

Kedves tiszteleti tagunknak ezúton kíván a Kohászati szerkesztősége további boldog és eredményes éveket, és köszönti a hagyományos

Jó szerencsétl-tel



Moravitz Péter 2002-ben Tapolcán a magyar útlevél átvételekor



A 2013-ban Selmezbányán tartott polgármesteri ünnepség elnöksége

70. születésnapját ünnepelte

Verbó Géza 1943. május 2-án született Felsőgalla VIII-as telepen (ma Tatabánya) tízgyermekes család kilencedik gyermekeként. Itt járt általános iskolába, a bányákban dolgozó családok gyermekeit befogadó, szeretettel tanító, nevelő Arany János iskolába. A gyerekkori élmények, a bányászélet, a bányászok összetartozása, egymásra utaltsága, a közösséghez tartozás élménye egész életében végigkísérik.



Szülei nagy örömeire, István bátyja segítségével, támogatásával (aki a nyersvasgyártás területén elért eredményeiért 1980-ban megosztva Állami

Díj kitüntetésben részesült) 1957-ben kezdte meg tanulmányait Dunaújvárosban a Kerpely Antal Kohóipari Technikumban. A technikumban folyó magas szintű oktatás, sokszínű kulturális, sportélet, a kollégiumi közösségi munka, mind-mind tovább erősítette a bányász-kohász összetartozást. 1961-ben érettségizett.

Első munkahelye a Dunai Vasmű öntőüzeme volt, majd a Meleghegyben hengerésként váltóműszakban dolgozott. A katonai szolgálat után a gyár Lemezfeldolgozó gyár részlegéhez került. Az új gazdasági mechanizmus légkörében 1969-től a gyár Ifjúsági Szervezetének titkárává választották (az akkori gyári KISZ-bizottság titkárává). Nagy megtisztetés volt számára a vállalat igazgatói

tanácsának, a vállalat szűkebb vezetőségének tagja lenni. Olyan vezetőktől tanulhatott, mint Borovszky Ambrus vezérigazgató, dr. Répássy Gellért műszaki igazgató. Tanulságos, kellemes beszélgetéseket folytatott dr. Szabó Ferencsel, a későbbi vezérigazgatóval. 1973-tól Székesfehérváron folytatta politikai pályáját. Felesége biztatására és segítségével elvégezte Budapesten a Politikai Főiskolát, majd a Dunaújvárosi Főiskolán 1984-ben okleveles üzemmérnöki diplomát szerzett acél-nyersvas-fémkohász szakon.

1988-ban a Budapesten megalakuló reformmozgalom alapító tagja lett, aktívan részt vett a budapesti Műegyetemen szervezett reformkörü estéken.

Az alma materhez való kötődés vezérelte, amikor feleségével alapított

A BKL Kohászati szerkesztősége elnézést kér azoktól a tagtársainktól, akiknek a születésnapjára a köszöntése az elmúlt évben sajnálatos adminisztrációs hiba miatt nem jelenhetett meg.

családi vállalkozás neve DV Acél Kft. lett.

A hivatalos nyugdíjkorhatár elérése után sem szakadt el a bányászok-kohászok nagy családjától. Jelenleg is a kft. tulajdonos ügyvezetője, aktív tagja a dunaújvárosi Vaskohászati Szakosztálynak, rendszeresen részt vesz az OMBKE rendezvényein, tudományos konferenciákon, a közzgazdászok éves vándorgyűlésein.

Ináncsi István 1943. július 17-én született egy kis dél-borsodi faluban, Négyesen. 1962-ben érettségizett a miskolci Gábor Áron Kohó- és Öntőipari Technikumban. Munkásságát

technikusként a nagytétényi Metallochémia Vállalatnál kezdte. Kohó-, bronz, ólomötvözetek és ólom félgyártmányok, speciális ötvözetek gyártásában nagy gyakorlatra tett szert a cégnél eltöltött 22 év alatt. A kohóüzüst magyarországi gyártásának utolsó adagját ő vezette le. A cca. 90% ezüst- és 10% aranytartalmú tömböket a pénzügyőrök vitték a Pénzverdébe, csak ott választhatták szét a két fémet. Kiemelt feladatának tekintette az alacsony olvadáspontú – max. 200 °C – ötvözetek gyártásának és a híradástechnikai valamint az elektrotechnikai ipar által használt öt érben folyósítószerrel töltött lágy forraszok hazai gyártásának megvalósítását. Társszerzőkkel az utóbbi szabadalmi oltalmat is kapott. A NYÁK-lemezek gépi lágyforrasztásához szükséges ötvözet és habosítható folyósítószer kifejlesztésében is aktívan részt vett.

A munka mellett 1975-ben metallurgus üzemmérnöki diplomát szerzett az NME dunaújvárosi főiskolai karán. 1980-ban elvégezte a kétéves vezetőképzőt. Szakmai tevékenységét elismerve haladt felfelé a ranglétrán: művezető, főművezető, üzemvezető, osztályvezető munkakörökkel bízták meg. Ötleteivel, javaslataival jelentősen hozzájárult az általa irányított területek elismeréséhez. Folyamatosan magas színvonalon végzett munkája elismeréseként számos kitüntetésben részesült: Kiváló Dolgozó 1966, 1971, 1976, Kiváló Újító ezüst



fokozat 1975, arany fokozat 1977, Kiváló Kohász 1977, Haza Szolgálatáért emlékérem bronz 1970, arany 1973, Kiváló Szövetkezeti Munkáért 1990. Nyugdíjba vonulása előtt a Metalloglobus Rt.-nél 10 évig dolgozott, mint osztályvezető és alapanyag-kereskedelmi üzletág-igazgató. Nyugdíjasként is aktívan tevékenykedik, mint a színesfém ötvözetek gyártásával, színesfém alapanyagok importjával, kereskedelmével foglalkozó vállalkozás, a Colormetall '90 Kft. ügyvezetője.

Az OMBKE-nak 1962 óta tagja. A 40 és 50 éves egyesületi tagságáért Sóltz Vilmos-emlékérmeket kapott.

Sipos István középiskolai tanulmányait a diósgyőri Gábor Áron Kohó- és Öntőipari Technikumban 1962-ben fejezte be, majd 1967-ben a Miskolci Nehézipari Egyetem Kohómérnöki Karán vas- és fémkohómérnöki diplomát szerzett.

Első és egyetlen munkahelye a Diósgyőri Vasgyár (LKM) volt. Időrendben a következő fontosabb beosztásokat töltötte be: a Kutatási Osztály vezetője, technológiai és fejlesztési főmérnöke, innovációs főmérnöke, a Borsodi Vaskohászati Tröszt műszaki és fejlesztési igazgatóhelyettese, a DIMAG Rt. külkereskedelmi fejlesztési igazgatóhelyettese, a Diósgyőri Öntőde Munkás Kft. ügyvezető igazgatója.

A több mint 40 éves szakmai munkája során részt vett az új acélminőségek, új termékek kifejlesztésében, fejlesztésekben, mint pl. a csavaripari fejlesztés, a Vaskohászati Minőségellenőrzési Központ létrehozása, a folyamatos öntés továbbfejlesztése. Német-, angol-, orosznyelv-tudása alapján megismerte a legjelentősebb európai, ázsiai, amerikai és afrikai vaskohászati üzemeket és irányította az US Steel-USX (amerikai), a Kobe Steel (japán), a Voest Alpine (osztrák), a Cserepoveci Kohászati Kombinát (szovjet), a Kairói Vasipari Kutatóintézet (egyiptomi) partnerekkel folytatott műszaki tudományos együttműködést. Irányításával a kohászati üzemek közül az elsők között vezették be az ISO 9002 minő-



ségirányítási rendszert, melynek eredményeképpen az acél és vasöntvények exportja jelentősen megnőtt.

Szakmai munkáját a következő kitüntetésekkel ismerték el: Kiváló Dolgozó (10 alkalommal), az ipari minisztertől Kiváló Munkáért (1985, 1988), Kiváló Újító (1985), Alkotói Díj az ipari minisztertől az Industria 95' Vásári Nagydíjáért (1995), a MVAE-től Vaskohászatiért (1996).

Az OMBKE-nek 1967-től tagja. 1982–1998 között a Vaskohászati Szakosztály Diósgyőri Szervezet titkára, 2004-2010 között az Öntészeti Szakosztály Diósgyőri Szervezet elnöke. Egyesületi munkájában szervezte a fiatal mérnökök és szakmunkások versenyeit, a diósgyőri folyamatos öntészeti és az öntő-mintakészítő konferenciákat. Egyesületi munkájáért Sóltz Vilmos-emlékérmeket (1994, 2007), OMBKE Centenárium Emlékérmeket (1992), OMBKE Plakettet (2008), és az OMBKE Öntődei Szakosztályért kitüntetést (2012) kapott.

Jelenleg az Északkelet-Magyarország Ipartörténetének Ápolásáért Alapítvány kuratóriumi elnöke, több külföldi társaság szakértői tanácsadója.

Dr. Fehér András 1944. február 16-án született Kunhegyesen. Középiskolai tanulmányait a Kerpely Antal Kohó- és Öntőipari Technikumban végezte 1958–1962 között. Ezután a Nehézipari Műszaki Egyetemen tanult, és 1967-ben mint képlekenyalakító technológus kohómérnök végzett.

1967-ben a Dunaújvárosi Felsőfokú Technikumban, majd főiskolává válása után 1970-ben a NME Kohó- és Fémipari Főiskolai Kar Alakítás-technológiai Tanszékén dolgozott. Kezdetben gyakornokként, majd tanársegédi, adjunktusi és docensi kinevezésben részesült. Oktatói munkássága utolsó 20 évében előadója volt az anyagszerkezettan, a fémtan, az anyagvizsgálat és hőkezelés tárgyaknak. Ezeket 1967–1993 között gépész és kohász hallgatóknak adta elő.

1970-ben az NME-en hőkezelő szakmérnöki oklevelet szerzett. 1974–1982 között a Dunaújvárosi



Repülőklubban sportolt, és ezüstkoszorus vitorlázó repülő fokozatig jutott el.

1983-ban az NME-en „Termomechanikai kezelések hatása az unikor acélok mechanikai tulajdonságaira” című értekezésével műszaki egyetemi doktori oklevelet kapott.

1993-ban munkahelyet változtatott, és a Dunaferri Qualitest Minőségügyi Kft.-nél helyezkedett el vizsgálatfejlesztési osztályvezetői munkakörben.

2004-től kerkedvezményes nyugdíjas.

2002-től a Fejér megyei Mérnöki Kamara engedélye alapján végez szakértői munkákat egyedi megbízások alapján.

Hantó Kálmán 1944. február 23-án született Budapesten. Középiskoláit a budai József Attila Gimnáziumban végezte. 1963-ban nappali tagozaton kezdte meg egyetemi tanulmányait, amit levelező tagozaton fejezett be. 1973-ban védte meg kohómérnöki diplomáját. 1979-ben mérnök-közgazdász oklevelet szerzett a Marx Károly Közgazdaságtudományi Egyetemen. Német nyelven beszélt.



1968-tól 1974-ig dolgozott a Csepeli Acélműben. Egy évig fizikai munkásként elektromence mellett, egy évig kutatóként, majd négy évig a Martin acélmű öntőcsarnokában üzemmérnök, egyben a gyártóeszköz gazdálkodó csoport vezetője volt. Több jelentős újítását és szabadalmát fogadták el és vezették be az acélműben.

1974-től 2013-ig dolgozott a Magyar Vas- és Acélipari Egyesülésben. 1979-ig a beruházási főosztályon a Dunai Vasmű létesítményfelelőse, több nagy beruházás előkészítésében, bonyolításában vett részt. 1979-től műszaki-gazdasági szaktanácsadóként a Műszaki-Gazdasági titkárságon dolgozott. 1981-ben megválasztották a Magyar Vas- és Acélipari Egyesülés igazgatótanácsának titkárává, és főosztályvezetőnek nevezték ki. 1991-től nyugdíjazásáig koordinációs igazgatóhelyettes. 1993 és 1995 között megbízottként ellátta a műszaki igazgatóhelyettesi teendőket is.

1991–2004-ig mellékfoglalkozásban az általa alapított FERR-CO Kft.

egyedüli ügyvezető igazgatója. A kft. sokrétű tevékenységet folytatott (felszámolás, irodaház kezelés, kiadás, nyomda stb.) mindvégig nyereségesen. Több száz mellett ők végezték a Kohászati Gyárépítő Vállalat felszámolását is. 2004-ben egy hosszabb betegség miatt nyereséggel értékesítette a társaságot.

1975–1986-ig a Kohászati Lapok szerkesztője, a vaskohászati rovat vezetője. 1976–1981-ig a Vaskohászati Szakosztály vezetőségi tagja. Jelenleg is tagja a Dunaferri Somogyország Archeometallurgiai Alapítvány kuratóriumának. Az őskohó múzeum létrehozásában cégvezetőként és magánemberként is aktívan részt vett.

1979 óta nő, felesége közgazdász, az egyesülés gazdasági igazgatóhelyettese, egy jogász végzettségű lánya és két unokája van.

Gorondi István 1944. április 16-án született a Hajdú-Bihar megyei Darvason. 1962-ben a békéscsabai Rózsa Ferenc Gimnáziumban érettségizett, majd az NME Kohómérnöki Karán tanult, ahol 1967-ben kohásstechnológus szakon végzett, a miskolci December 4. Drótművek vállalati ösztöndíjasaként. Gyakorló mérnöki évét a gyár 1966-ban átadott gyáregységében töltötte. Ezt követően a Műszaki Fejlesztési Osztályra került, és 1986-ig tervező mérnökként huzalhőkezelő, huzalhoroganyzó kemencék ill. az olykor hozzájuk kapcsolódó felületkezelő sorok tervezésével járult hozzá a gyár kemenceparkjának korszerűsítéséhez. A miskolci egyetemen az ipari kemencék szakmérnöki szakon 1980-ban kitüntetéses diplomával végezte el. Ennek az időszaknak, a kollégáival együtt végzett innovatív tevékenységnek köszönhetően számos elismerésben részesült (kiváló dolgozó, a kohászat kiváló dolgozója, kiváló munkáért ill. kiváló újító, kiváló feltaláló arany fokozat). 1986-ban lett a Műszaki Fejlesztési Osztály vezetője, és néhány éves kitérőtől eltekintve (anyagosztály vezető, logisztikai osztályvezető), 2004-es nyugdíjba meneteleig a drótygyár fejlesztési tevékenységében vett részt.



Az OMBKE-nek 1966 óta tagja. A drótygyári OMBKE csoportnak éveken keresztül volt csoporttitkára ill. elnöke. Ez idő alatt a csoport évenként rendezett gyári műszaki napokat, műszaki könyvnapokat, farsangi társasvacsorákat, szakestélyeket. Részt vett a Hidegalakító, ill. Drótygyártó konferenciák szervezésében is.

Saját és társai innovációs tevékenységét egy-egy szakcikkekben (BKL, GÉP) ill. egy csehországi és NDK-beli drótygyártó konferencián ismertette.

Már nyugdíjasként a miskolci drótygyár fennállásának 100 éves jubileumi ünnepségéhez kapcsolódóan társ-szerzője volt a 2012. évi gyártörténeti kiadványnak és levezető elnöke a gyár centenáriumi szakestélyének.

Dobó Ottó Ferenc okl. villamosmérnök 1944. április 19-én Sopronban született. A Kandó Kálmán Híradás és Műszeripari Technikum elvégzése után (1958–62) a BME Villamosmérnöki Karán, a Műszer-automatika szakon kezdte meg tanulmányait. 1967-ben okl. villamosmérnök lett.

1962-től az ALUTERV társadalmi ösztöndíjasaként rendszeres kapcsolatban volt leendő kollégáival. Első munkahelye a Székesfehérvári Könnyűfémű volt.

(1968-ban: Honeywell Continental Training Center; Svájc). A műszer-automatika karbantartás feladataival tevőlegesen és vezetőként is kapcsolatba került. A KÖFÉM-ben ismerkedett meg a hőkezelő és az olvasztókemencék, a tüzeléstechnika, a különböző technológiák és a műszer-automatika rendszerek szoros összefüggéseivel. Szívesen dolgozott különböző fejlesztési feladatokon, mint tervező és üzembe helyező. (3500 t-ás prés sebességszabályozás; ECAL kemencék átalakítása földgáztüzelésre; Olvasztókemencék tényomás szabályozása; Fürdő hőmérséklet szabályozása; Homogenizáló kemence fém hőmérséklet szabályozása; stb.). Régi vonzalma a tervezéshez 1974-től teljességgel be. Az ALUTERV villamos osztályvezetője lett, előbb a székesfehérvári irodán, majd Budapesten. (1978–80 Algéria: SNS) A 80-as évek nagy kihí-



vása volt számára az ALUTERV által konstruált rézredukáló kemence (Csepeli Fémmű) villamos tervezőjeként és üzembe helyezőjeként a munkálatokban részt venni. (1982–84: BME szervezőmérnök) 1989-ben kollégáival megalapította az ALUMATIK Kft.-t. A Kft. felszámolásáig a cég ügyvezetője volt. Az ALUMATIK Kft. kezdetben „csak” villamos tervezői szakterületen működött. 1999-től különböző alumínium-

ipari, főként olvasztókemencék tervezése és fővállalkozása jelentette az ALUMATIK fő tevékenységét, mely munkálatokban tevőlegesen részt vett. (Inota: 10 t-ás olvasztókemence, 25 t-ás olvasztókemence, Öntőkemencék átalakítása stb; Ajka ALUFÉM: Forgódobos kemencék, Olvasztókemence, Öntőkemencék átalakítása stb.) Az ALUMATIK a MAXON cég képviselője volt. Így a különböző szárítóberendezések üzembe helyezését is

végezte, a villamos-automatika szakterületet irányította. (Ajka: Hidrát üzem; Pioneer: Kukorica szárítók). Jelenleg nyugdíjasként az öntőkemencék buktatásszabályozásával foglalkozik, megismerve a meghatározó fizikai, technológiai alapokat is. Kedvenc szakmai területe a különféle PID-szabályozások számítógépes szimulációja. Hét unokájára (22-től 4 éves korig) mindig marad azért ideje.

■ NEKROLÓGOK

Dr. Czeke Arisztid

1929–2013



Czeke Arisztid gyémántokleveles kohómérnök Poprádon született 1929. május 22-én. A sárospataki református gimnáziumban érettségizett, majd 1948-ban a József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem soproni kohómérnöki szakára iratkozott be. Az utolsó soproni kohász évfolyam tagjaként 1952-ben kapott oklevelet.

Pályafutása a Tatabányai Alumíniumkohóban kezdődött, ezután a Kohóipari Tervező Irodában tervezőmérnök volt, majd a Vaskohászati Kemenceépítő Vállalatnál lett kemenceépítő technológus.

Új kihívásnak vette az alumíniumipar várható fejlődését, ezért 1961 júliusában áthelyezését kérte az Alumíniumipari Tervező Intézethez, ahol 1978 szeptemberéig volt a kemencetervezések szakosztályvezetője. Itt hamarosan a Székesfehérvári Könnyűfémmű kemencéinek főtervezője lett.

Foglalkozott a recski rézérc feldolgozásával, doktori disszertációja is rézkohászati témájú volt.

Kutatási eredményei alapján az Országos Érc- és Ásványbánya Vállalat létesítményi főmérnöke lett 1985 szeptemberéig, majd a Kohászati Gyárépítő Vállalatnál – amerikai megrendelésre – egy különleges alumínium-oxidot előállító üzem tervezését vezette. 1989-ben vonult nyugdíjba.

Széleskörű nyelvismerete nagyban segítette kiváló szakmai munkáját. Szakmai konferenciákon számos előadást tartott, cikkeit közölt szakmai folyóiratokban, szabadalmi és újításai voltak. Igazi humanista volt, igényelte és meghallgatta beosztottjai véleményét is. Élete utolsó öt évét Szentendrén töltötte, örömmel ápolta szép kertjét.

2013. november 10-én hunyt el, hamvait a Szent Mihály templom urnatemetőjében helyezték örök nyugalomra.

Farkas Lajos



Dr. Herendi Rezső okleveles kohómérnök, a volt LKM műszaki igazgatója, majd Budapesten a KAV műszaki igazgatója, a Ferrotranszfer nyugdíjas ügyvezető igazgatója, miskolci lakos életének 81. évében elhunyt. Kívánságának megfelelően búcsúztatása szűk családi körben 2014. március 11-én megtörtént.

Várhelyi Rezső

1924–2014



Várhelyi Rezső 1924. július 6-án Temesváron született. Gimnáziumi tanulmányait szülővárosában, majd a budapesti Árpád Gimnáziumban végezte. A Műegyetemen 1950 januárjában gépészmérnöki oklevelet szerzett.

Szigorló mérnökként a Műegyetem Mechanikai Technológiai Tanszékén demonstrátorként, majd tanársegédként dolgozott, közben másodállásban a Magyar Alumínium és Könnyűfémipari Kutató Intézetben beosztott kutatói feladatokat látott el, később önálló kutatómérnök lett. 1955 és 1969 között a Kőbányai Könnyűfémű főmérnöke, illetve műszaki igazgatóhelyettese, nyugdíjba vonulásáig – 1986 júniusáig – a gyár igazgatója volt. Közben 1974–1975 között a Magyar Alumíniumipari Tröszt termelési vezérigazgatóhelyettesi munkakört is ellátta.

Szakmai elhivatottsága a KÖBAL-ban eltöltött évtizedek alatt teljesedett ki, ahol az alumíniumfólia-gyártás technológiájának fejlesztésén, termékválasztékának bővítésén dolgozott. A csepeli alumíniumfólia-hengermű áttelepítése után 1957-ben Kőbányán évi 400 tonnáig fejlesztette a fóliagyártást, a további fejlesztésekkel 1975-re már 3500 tonnára bővült. A profiltisztító nagyberuházás során az 1970-es évek végére megvetette alapjait nagy távlati tervének, a 10 000 tonna/év kapacitású alufólia középüzem megvalósításának, amit az üzem a 80-as évek végére el is ért. A vállalat Kecskeméti Gyáregységében párhuzamosan fejlesztette az alufólia-hulladék feldolgozásán alapuló alumínumpigment-gyártást, melynek termelési kapacitása 1986-ra elérte az évi 6700 tonnát. A legendás „nagyberuházás” során 1977-80-ban páratlan szervezőmunkával és hozzáértéssel, soha nem látott együttműködést valósított meg a japán szakemberek, az ALUTERV tervezőmérnökei, külső cégek és a teljes KÖBAL-os műszaki és fizikai gárda között.

Közvetlenül irányította a tervezési és kivitelezési munkákat. Nagyon sok önzetlen munkatársat, barátot, pályatársat tudhatott magához közelállónak. Mindig megtalálta a közös célokat és a közös hangot. Nem sajátította ki a sikereket, azt a közösség elismeréseként kezelte. Nagyra értékelte azt, amikor mások munkájukat, erőfeszítéseiket méltatták. Munkatársaival azon dolgo-

zott, hogy létrehozson egy nemzetközi színvonalú gyárat. Következetes és elkötelezett vezető volt, szigorú, de emberséges és igazságos.

Az OMBKE-nek 1948 óta volt a tagja. Az egyesületnél különböző tisztségeket töltött be, egyidejűleg az ICSOBA Magyar Nemzeti Bizottságának is az elnöke volt. 1972-től 1985-ig a Fémkohászati Szakosztály elnökeként számos konferencia rendezését kezdeményezte. Ezek Alumínium Konferenciák és Pigment Szimpóziumok voltak, amik megszervezését nagyon fontosnak tartotta. Őt nemzetközi Alumínium Konferenciának és négy nemzetközi Pigment Szimpóziumnak volt a főszerzője és főrendezője.

Egyesületi tevékenységéért z. Zoróczy Samu-, majd Soltz Vilmos-emlékéremben részesült, és kapott MTESZ díjat is. Az OMBKE 1990-ben tiszteleti taggá választotta. Eredményes gazdasági munkáját a Nehézipar Kiváló Dolgozója, Eötvös Loránd-díj illetve a Munka Érdemrend ezüst, majd arany fokozata kitüntetéssel ismerték el.

Az utóbbi évtizedben kapcsolata a barátokkal elsősorban az egyesületi rendezvényeken való részvétel révén maradt meg. Ezeknek a találkozókknak az egyik legfontosabb helyszíne az Öntödei Múzeum volt. A múzeumi meghítt millió alkalmas volt arra, hogy az egyesületi tagtársakkal, volt „hungalus” kollegákkal találkozzon, ezeket a beszélgetéseket, együttléteket igényelte, ezek hozzátartoztak az életéhez.

Az utolsó pillanatig figyelemmel kísérte az egyesületi eseményeket. Azt mondta, azt szeretné, ha az megmaradna annak, ami ezt az egyesületet 1892 óta élte. Elkötelezettje volt az egyesületnek.

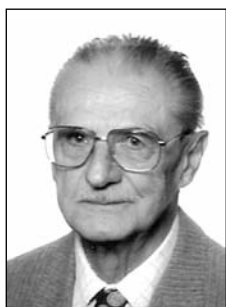
Hálás volt azért, hogy tagja lehetett az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesületnek. Mi hálásak vagyunk az egyesületnek azért, hogy vele találkozhattunk, vele együtt lehetünk, tőle tanulhattunk.

Egy utolsó Jó szerencsét!

✍️ Acsády István – Molnár István

Várhelyi Rezső búcsúztatója 2014. március 6-án a kelenföldi Szent Gellért plébániatemplom urnatemetőjében volt.

Dr. Nagy Zoltán 1923–2014



A hazai vaskohászat és az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület emblematikus személyiségétől veszünk búcsút. Dr. Nagy Zoltán annak a nagy generációnak volt tagja, amely a II. világháború idején, különleges körülmények között végezte egyetemi tanulmányait Sopronban, majd az ország vaskohászatának újjáépítésében, erőteljes fejlesztésében vállalt jelentős szerepet.

Dr. Nagy Zoltán 1923-ban született Salgótarjánban. A hely szelleme, történelme minden bizonnyal hozzájárult ahhoz, hogy kohómérnöknek jelentkezett; diplomáját 1945 júliusában kapta meg Sopronban. Ezt követően rövid ideig az alma mater Vaskohásztani Tanszékén dolgozott, majd 1946-ban a Rima-Vasmű központi tanulmányi osztályán továbbra is a fiatalok szaktudásának fejlesztése volt a feladata. Ezután már a gyakorlati feladatok megoldásával foglalkozott: az ózdi és a borsodnádasdi hengerműben volt üzemmérnök, majd üzemvezető. 1951-ben a Lőrinci Hengermű főmérnöke lett. Három év után, 1954-ben a Kohó- és Gépipari Minisztérium vaskohászati igazgatóságára helyezték, ahol a műszaki osztály főmérnöke volt. 1957-ben helyezték a még épülő Dunai Vasműbe, ahol a megleghengermű gyárrészleg vezetőjeként igazán nagy feladatot kapott.

1963-ban visszakerült Budapestre, a Kohó- és Gépipari Minisztérium Tervező Intézetébe, ahol 20 évig, nyugdíjazásáig dolgozott. Szakmai tapasztalatait először hengerész főszaktanácsadóként, majd osztályvezetőként, végül fejlesztési főmérnöként hasznosította. Megalapította a KOGÉPTERV folyóiratot. A szűkebb értelemben vett szakmai feladatok mellett ekkor vált lehetővé, hogy diplomáciai érzékét, megnyerő modorát, nyelvtudását a nemzetközi kapcsolatokat területén kamatoztassa. Jó kapcsolatot épített ki a többi KGST-ország hasonló intézményeivel.

Az alma mater – amely ekkor már Miskolcon volt – ugyancsak szívesen vette igénybe szaktudását. A Kohógéptani és Képlékenyalakítási Tanszéken fakultatív előadásokat tartott, tagja volt a kohómérnöki kar államvizsga bizottságának. 1975 áprilisában egyetemi doktorná avatták, 1995-ben arany-, 2010-ben vasdiplomát kapott.

Dr. Nagy Zoltán – mint abban a korban a hozzá hasonló tehetséges szakemberek közül számosan – a szakmai

közéletben vállalt jelentős szerepet. 1947-ben lépett be az OMBKE-be; 1954 és 1969 között a Vaskohászati Szakosztály vezetőségi tagja volt, részt vett szaklapunk szerkesztő bizottságának munkájában. Szervezőképességét és diplomáciai érzékét egyaránt kihasználta, amikor a vaskohászati nagyrendezvények előkészítésében és szervezésében vállalt vezető szerepet. Kidalgozta a periodikusan ismétlődő vaskohász szakrendezvények rendszerét és lebonyolításuk metodikái alapjait. 1969-től 1976-ig a Vaskohászati Szakosztály alelnöke, 1976–81 között az egyesület főtitkára, majd 1985-ig alelnöke volt.

Ő volt az, aki 1969-ben – a KGST országok közül elsőként – felvette a kapcsolatot a jelentős nyugat-európai (német, angol, francia, svéd) kohászati egyesületekkel. Ennek eredményeként 1970-ben Balatonfüreden került sor az 1. Nemzetközi Nagytisztaságú Acél (Clean Steel) konferenciára, amelynek főszervezője volt. A szervezőmunkába fiatal, nyelveket beszélő szakembereket is bevont. Az angol egyesület tiszteleti tagjává fogadta, Düsseldorfban pedig a német egyesület legfelsőbb vezetőinek bizalmát élvezte. Közös munkánk kapcsán nagy megtiszteltetés volt számomra, hogy fiatal kohómérnöként igazi baráti kapcsolat alakult ki közöttünk; ma is jól emlékszem szimpatikus egyéniségére, szerény, visszafogott stílusára, s ahogy örömet, elégedettségét a szavak mellett a bajsza alatt megjelenő kedves mosolyával fejezte ki.

Dr. Nagy Zoltán munkáját számos kitüntetéssel ismerték el. Az OMBKE közgyűlése 1985-ben tiszteleti tagjává választotta; emellett a Kerpely-, a z. Zorkóczi-, a Soltz Vilmos-emlékéremmel és a Centenárium emlékéremmel ismerték el kiemelkedő egyesületi munkáját.

Dr. Nagy Zoltántól a költő szavaival búcsúzom:

Aki ember volt, küzdő, tiszta ember,
változzék át bár porladó rögökké,
az élőkben tovább él – mindörökké.
Kedves Zoli, emléked velünk marad,
nyugodjál békében.

Jó szerencsét!

 Tardy Pál

Dr. Nagy Zoltán hamvait 2014. április 3-án helyezték örök nyugalomra a kelenföldi Szent Gellért templom urnatemetőjében.

Dr. Kálmán Sándor 1928-2014



Ismét eltávozott a csökkenő létszámú „soproni” kohómérnökök táborából egy nagyszerű jó barát és kolléga.

Kálmán Sándor Kőszegen született. Középiskolai tanulmányait a jeles pápai bencés gimnáziumban végezte, majd 1947-ben beiratkozott a Műegyetem Soproni Karára kohómérnök-hallgatónak. Jeles minősítésű, már szakosított kohómérnöki oklevelét Sopronban nyerte el, de már Nehézipari Műszaki Egyetem (NME) néven.

Első munkahelye a Kohó- és Gépipari Minisztérium kutatási csoportja volt. 1954-ben független aspiránsként vették fel a Vasipari Kutató Intézetbe, ahol aspiránsvezetője a neves dr. Kőrös Béla vaskohómérnök, kandidátus volt, témája pedig a vasöntvények beömlőrendszerében végbemenő áramlási viszonyok tanulmányozása. Kandidátusi disszertációját 1964-ben védte meg.

1957 és 1965 között a Soroksári Vasöntöde főtechnológus, főmérnöki posztját töltötte be. Az öntödét a számgépipar egyik bázisöntödéjévé fejlesztette, termelési volumenét pedig ötszörösére emelte. Sikeresen alkalmazta a disszertációjában közölt eredményeket, különösen a folyékony öntöttvas áramlásával kapcsolatos jelenségek és a vastag falú öntvények egyenletes formatöltésének kölcsönhatásait. Ezeket az eredményeket a bécsi Nemzetközi Öntökongresszuson is sikerrel ismertette. Az elavult, régi helyett sok új technológiai módszert vezetett be (mint gépi formázás, új beömlő rendszerek, nedves és cementformázás, maglövés, forrószeles kupolók, homokmű és új laboratórium). Az Öntödei Vállalat megalakulásakor a Gyárfejlesztési Főosztály vezetője lett, ahol főleg a nagyvállalat öntödéinek gépesítési problémáival foglalkozott.

Nyelvtudásának köszönhetően a bécsi Collegium Hungaricum igazgatóhelyetteseként (1967–1972) a ma is érvényes Osztrák-Magyar Műszaki-Tudományos Együttműködési Megállapodást készítette elő, amit 1971-ben írtak alá.

1972-től nyugállományba vonulásáig (1988) a bolgár–magyar vegyes vállalat, az Intranszmas műszaki igazgatója

volt, majd általános vezérigazgató-helyettesként tevékenykedett, ahol a hazai anyagmozgatási és tárolási problémák megoldásához szükséges egyedi gépek és berendezések tervezését és fővállalkozásban kivitelezését irányította, miközben az Intranszmas jelentős vállalattá fejlődött.

Intenzíven részt vett oktatóként és oktatósszervezőként a hazai középszintű öntészeti oktatás kiépítésében. 1950–1959-ben az ország első öntőipari technikumában a 2–4. osztályosoknak a „gépészeti blokk” tantárgyait tanította szép sikerrel: ábrázoló geometria, mechanika, szakrajz, öntödei géptan. Részt vett az OMBKE Öntészeti Szakosztálya Oktatási Bizottságának szervező munkájában. Sőt ezen túlmenően ugyancsak az öntészeti géptant adta elő posztgraduális szinten az NME új Öntészeti Tanszékén a levelező öntő szakmérnök hallgatóknak 1965/66-ban.

Egyesületünkbe 1949-ben lépett be még egyetemi hallgató korában. Itt professzorai korán felismerték kitűnő szervezőképességét, ezért őt bízták meg az ekkor megalakult Soproni Helyi Szervezet titkári funkciójával. Később tevékenységét az Öntészeti Szakosztály keretei közt fejtette ki. Háromszor nyerte el egyesületünk Söltz Vilmos-élméremét (1990, 2000 és 2010). Dolgozatai a BKL Öntödében jelentek meg. Fő- és alfejezeteket írt a két Öntészeti kézikönyvbe (1964, 1985). Ezeken kívül Szvath György társaságában társszerzője volt az Öntőipari anyag- és gyártásismeret IV. c. tankönyvnek.

Sándor barátunkkal nemcsak egy kitűnő szakembert, hanem egy nyílt szívű, segítőkész, kedves jó barátot veszítettünk el, akit 2014. február 10-én bekövetkezett halála, majd elhamvasztása után akarata szerint szűk családi körben a Felső-Krisztinavárosi templom (báró Apor Vilmos tér) urnatemetőjében helyeztek örök nyugalomra a katolikus egyház szertartása szerint.

Az egész szakma és a barátok nevében fájó szívvel mondok utolsó Jó szerencsét!

Dr. Pilissy Lajos
tiszteleti tag

A világ öntvénytermelése 2012-ben, t

Ország	Lemezgrafitos vasöntvény	Gömbgrafitos vasöntvény	Temperöntvény	Acélöntvény	Rézalapú öntvények	Alumínium-öntvény	Magnézium-öntvény	Cink-öntvény	Egyéb nemvasfém öntvény	Összes
Ausztria	39,700	93,000		17,258		123,865	5,687	12,871		292,381
Belgium	36,500	6,400		31,474		790				75,164
Boszn. Hercegov.	10,942	2,058		4,973		6,905				24,878
Brazília	1,655,903	685,197	19,580	252,020	14,828	225,276	3,649	3,445		2,859,898
Csehország	179,608	52,911	9,240	94,929	5,367	73,165		8,268	870	424,358
Dánia	31,800	47,400			1,273	3,172 ^A			290	83,935
Dél-Afrika	161,000	59,000		118,000	14,300	21,000	300	1,400		375,000
Egyesült Királyság	128,000	191,000	3,300	74,000	10,000	104,500 ^A		8,500	1,000	520,300
Finnország	24,553	38,431		15,637	3,008	3,619		259		85,507
Franciaország	657,700 ^B	675,700		102,200	17,688	324,509		20,064	2,295	1,800,156
Horvátország**	22,107	17,375		1,313	459	11,652		230	661	53,797
India	6,254,000	981,000	60,400	1,158,000		891,000 ^B				9,334,400
Japán	2,209,307	1,377,385	36,558	213,199	79,571	1,399,053		22,981	4,783	5,342,837
Kanada	393,530			95,816	15,142	229,926				734,414
Kína	20,100,000	10,900,000	600,000	5,400,000	750,000	4,450,000 ^A			300,000	42,500,000
Korea	1,062,900	671,500	14,000	160,900	25,800	487,800	12,900 ^C			2,435,800
Lengyelország	486,000	141,000	10,000	51,500	5,500	330,500	3,300	8,000	1,000	1,036,800
Magyarország	49,000	31,000	11	3,535	1,745	96,128	189	4,367	124	186,099
Mexikó*	771,700	58,947		78,746	140,701	600,469	109	1,007		1,651,679
Mongólia***	2,000	220		12,000	60	180			240	14,700
Németország	2,392,654	1,641,528	31,679	217,197	77,330	802,501	16,444	34,772	9	5,214,114
Norvégia	13,400	36,400		3,000		5,575				58,375
Olaszország	626,435	416,805 ^B		72,184	12,727	717,213	6,790	56,846	50,680	1,959,680
Oroszország*	1,857,600	897,840	340,560	731,000	56,760	373,670	33,110	9,460		4,300,000
Pakisztán	200,000	20,000		30,000	15,000	6,000				271,000
Portugália	35,043	73,884		7,982	9,206	18,940		1,027		146,082
Románia	31,669	2,910	637	24,853	4,878	45,795	5,050	20	6	115,818
Spanyolország	328,600	580,700	5,900	76,100	11,760	112,384		8,639	601	1,124,684
Svájc	16,200	29,700		2,000	2,347	17,970		1,235		69,452
Svédország	153,900	51,100		23,400	10,300	37,800	2,600	4,300		283,400
Szerbia	37,251	15,162	10,328	9,050	2,220	4,958			7,528	86,497
Szlovákia*	2,700	18,200		4,100		46,000 ^C				71,000
Szlovénia	100,200	24,900		33,900	1,052	30,065		2,250		192,367
Tajvan	597,495	206,889		76,248	40,175	279,864	5 865	88,606	3,007	1,298,149
Törökország	610,000	502,000	8,000	140,000	14,000	157,000		14,000		1,445,000
Ukraina	420,000	140,000	40,000	530,000	45,000	260,000	20,000	35,000	42,000	1,532,000
USA	4,296,420	4,479,680 ^A	85,280	1,432,530	355,620	1,752,680	110,680	240,400	71,670	12,824,960
Összes	45,995,817	25,167,222	1,275,473	11,299,044	1,743,817	14,051,924	226,673	587,947	486,764	100,834,681

Jelmagyarázat

- A magnéziumöntvényvel együtt
- B összes nemvasfémöntvény
- C cinköntvényvel együtt

Forrás: Giesserei Rundschau, 61. évf. (2014) 1/2. sz.

Összeállította: dr. Lengyel Károly

Török T. – Sós D. – Kun É. – Szabó M. – Haki J. – Csik A. – Kövér L. – Glodán Gy. – Vad K.: Surface finishing thin-film deposition techniques for lead-free tin base soldering 29

Recent environmental and health protection issues induced continuous development of industrial metals and alloys. As a result in car manufacturing, the built-in printed circuit boards (PCBs) applied e.g. in safety and control units, are nowadays mostly produced using lead-free tin soldering technology. The technology requires proper adjustment of the properties of the metallic conducting surfaces. For the purpose of such surface finishing thin metallic layers of nickel, nickel-phosphorus, gold and silver are most often used. Within the framework of the FORR-ÁSZ project this work focuses primarily on the effects of the experimental conditions on the development of thin silver layers deposited onto copper substrates applying contact reductive precipitation. The in-depth concentration distribution of contaminating elements incorporated (partially as a consequence of atomic interdiffusion of copper and silver) were monitored using GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) and SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry).

Csik A. – Takáts V. – Haki J. – Vad K. – Tóth J. – Kövér L. – Török T. – Kaptay Gy. – Lévai G. – Kun É. – Sós D. – Glodán Gy. – Szabó M.: Investigation of the near-surface composition of industrial samples by mass spectrometry 33

Applicability and data evaluation method of Secondary Neutral Mass Spectrometry method was extended to the investigation of industrial samples with high surface roughness. We report about the depth profile analysis of coloured surface layers of hot dip galvanized steel sheets, silver layers produced by the galvanizing technique on the surface of copper plates and printed circuit board samples plated by the electroless nickel immersion gold (ENIG) technology. Beside of the high surface roughness of the samples (~100 µm) it was possible to determine the depth distribution of the concentration of the element with a few nanometer resolution. The determined near-surface distribution of elements provided fundamental information related to the characteristics of the samples, manufacturing technology and for the identification of hidden defects.

Szirmai G. – Tóth J. – Török T.: An XPS study of surface chemical composition of AlMg alloy after all the coating steps of the process of electroless Ni-P plating 37

A new surface pre-treatment procedure has been developed in one of our laboratories for electroless nickel (EN) plating, which appears to be an effective and environmentally benign treatment for the following deposition of a sound and high quality surface nickel coating with good adhesion.

For that purpose, the aluminium substrate was immersed in a mildly acidic solution (lactic acid) of sodium hypophosphite in order to modify the passive surface and make it suitable for the reductive chemical precipitation of the nickel-phosphorus nuclei from the electroless nickel plating bath. During this novel pre-treatment technique, the surface adsorption of the hypophosphite anions play an important role therefore several advanced surface testing and analytical techniques (Scanning Electron Microscopy-SEM, Transmission Electron Microscopy-TEM, Energy Dispersive X-ray Spectrometry-EDX, X-ray Photoelectron Spectroscopy-XPS) were applied in order to monitor and characterize the surface reactions and adsorption phenomena taking place during the pretreatment. The Al excited XPS (studying P 2p, O 1s, C 1s, Al 2p, Ni 2p photoelectron lines) proved to be one of the most powerful technique in the identification of the chemical species formed and present on the surfaces examined in this study.

Lassú G. – Svéda M. – Török T.: An analysis of enamel-steel adherence and transient layer in the function of firing time 41

The techniques which are used to characterize the enamel-steel interface are traditionally SEM and TEM and some kind of coupled XRF (X-Ray Fluorescence) elemental analysis microprobe methods. The preparation of the samples is difficult, and the nature of this analytical methods excludes the light elements. That is the reason why we use the GD-OES technique in our recent work to unlock these limitations. Our purposes with these research efforts are to analyze the behavior of the light elements, and to evaluate their effects in the bonding reactions. Adherence / microstructure / qualitative elemental depth profile results are presented in parallel to interpret them as the function of the variable firing time. The aim is to understand better the processes which take place. With this article we continue our new enamel-steel interface studies, and expand it by using another available analytical technique.

Kulcsár T. – Kékesi T.: Experimental monitoring and evaluation of the electrode processes in tin electrorefining ... 47

Relatively large amounts of tin dross, a basically oxidic waste material of high metal concentration, are generated during the lead-free soldering process, applied in the modern electronic industry. Electrorefining in dilute HCl media has proved suitable for the extraction of pure tin from the anodes cast after melting the collected dross, however disturbances arising during the course of electrolysis, like the loss of current, instability of the solution and the disordered cathodic deposition can be avoided after understanding the electrode processes. Therefore, a new measuring system has been developed, which can monitor the

mass changes of the anode or cathode with high precision without interrupting the process. Beside the in situ mass measurements, the potential and the current were also recorded and the solution composition was monitored by periodical sampling and classical or instrumental analysis. The results have shown that the increasing anode potential at anodic current densities higher than 1000 A/m² may cause increasing Sn(IV) concentrations, leading to unfavorable chemical reactions. A few percent alloying in the anode had virtually no influence on the processes. However, the tin concentration of the solution strongly influenced the cathodic processes. The disturbing effect of hydrogen evolved at the cathode was also pointed out. The purity of the produced tin was over 99.99%.

Tóth G. B. – Uchikoshi, M. – Kékesi T.: Potentiodynamic analysis of polarization properties influencing cathodic deposition in tin-chloride – HCl solutions ... 52

Electrorefining in HCl media is a promising way to process the lead-free soldering waste material arising from the electronic industry. However, the structure of the cathodic deposit implies difficulties in continuous operation. Results of potentiodynamic studies carried out by the chronopotentiometric technique have pointed out the kinetic behavior of the tin cathode in the solutions of various Sn and HCl concentrations under stationary conditions or various rates of stirring. The obtained polarization curves show the most important characteristics of electrode processes, which are correlated with the morphologic properties of cathodic deposition. The significance of the tin concentration and agitation of the electrolyte solution has been pointed out by the results.

Harangi Z. – Kékesi T.: Conversion of tin dioxide drosses obtained from soldering scrap by carbothermic reduction and alkaline fusion 57

Melting the soldering scrap originating from the electronic industry is used for casting the metal content into anodes. However it also produces an oxide dross, composed mainly of SnO₂, which is resistant to the most commonly used lixivants. Therefore, it should be converted for hydrometallurgical treatment. The most suitable approaches seem carbothermic reduction and alkaline fusion. The experiments have been carried out in the 200 °C wide temperature ranges above 800 and 700 °C, respectively. The structure and composition of the products were examined. The reduced material was leached with boiling 6M HCl, and the fused material was leached with 40 °C distilled water. Under the optimized conditions, approximately 90% conversion rates were achieved by both methods. Thus, the waste material skimmed from the surface of the metal melt can be brought into solution and finally utilized at the electrolytic tin extraction.

FORR-ÁSZ- „Környezetbiztonságos forraszanyagok anyagtudományi alapon történő fejlesztése primer és másodnyersanyagokból a járműipar számára”

TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019

<http://www.forr-asz.uni-miskolc.hu>



Nemzeti Fejlesztési Ügyökség
www.ujszechenyi-terv.gov.hu
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



SZÉCHENYI TERV