



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI
EGYETEM
JÁRMŰGYÁRTÁS ÉS -JAVÍTÁS TANSZÉK

RÉZ-ÓN ÖTVÖZETEK NEDVESEDÉSI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA PEREMSZÖGMÉRÉSEL

TDK dolgozat

Készítette: Salacz Illés, Közlekedésmérnök Bsc
Konzulens: Weltsch Zoltán, tanársegéd gyakornok

2012 október

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi összefoglaló.....	6
2.1 A nedvesedés elmélete	6
2.2 A határfelületi energia	10
2.3 A nedvesedési peremszög tartományai	11
2.4 Eötvös-szabály.....	13
2.5 A nedvesedési peremszög meghatározási módjai	16
2.5.1 Nyugvó csepp módszer.....	16
2.5.2 Wilhelm folyadékba merített lemez módszer	18
2.5.3 Nagy csepp módszer.....	18
2.5.4 Adagolt csepp módszer	19
2.5.5 Összehasonlítás	19
2.6 Peremszögkiértékelés	20
2.6.1 Automatikus peremszögkiértékelés.....	20
2.6.2 A kiértékelt eredmények szórása és a hibák okai	22
3. A nedvesedési peremszögmérő berendezés és a mérési folyamat ismertetése.....	27
3.1 Ötvözet alapanyagainak kiválasztása	30
3.2 A mérési ciklus leírása	34
4. Kísérleti eredmények.....	38
4.1 Peremszög értéket befolyásoló jelenségek	38
4.1.1 Felület minőség.....	38
4.1.2 Oxidáció	40
4.2 Fázisdiagramok	44
4.2.1 Kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramok.....	44
4.3 Nedvesedés vizsgálata réz-ön ötvözetekben	46
4.3.1 Nedvesedési szög változása oldott anyag mennyisége szerint.....	47
4.3.2 Tömegcsökkenés, térfogatcsökkenés okozta változások hatásai.....	51
4.4 Termofeszültségmérés.....	53
5. Réz alapú keményforrasztás	57
5.1 Nedvesítés és szétterülés	57
6. Összefoglalás.....	60
7. Irodalomjegyzék.....	63

1. Bevezetés

A szilárd/folyadék határfelületeken lejátszódó jelenségek tanulmányozása a korszerű kolloidtudomány egyik fő diszciplináris feladata. Az alapjelenség magának a szilárd/folyadék határfelületnek a spontán kialakulása két –kémiaailag inert-makroszkópikus fázis érintkezésekor, amelyet nedvesedésnek, illetve nedvesítésnek nevezünk attól függően, hogy a szilárd vagy a folyadékfázisra nézve tekintünk a változásra [1].

A nedvesedés tehát nem új keletű fogalom. Folyadékfelszínek tanulmányozása a 18. század közepén szolgáltatta a felületi feszültség fogalmának bevezetését (*Segner János András, Pozsony*) majd 1805-ben *Th. Young* felállította a róla elnevezett összefüggést, a kontaktszög és az érintkező fázispárok felületi feszültsége között. Később *Laplace* és *Poisson* is foglalkozott a témával, amely akkoriban az ún. *száraz felületkémia* és az ún. *nedves felületkémia* területeit hozta közelebb egymáshoz.

A szilárd testek egyik látható tulajdonsága, hogy kémiaailag közömbös folyadékokkal különböző mértékben nedvesednek. A nedvesíthetőség fontos tulajdonság, ha a szilárd/folyadék határfelület kialakítása, vagy egy meglévő határfelület mértékének a növelése a célunk. Ilyen lehet például:

- folyékony bevonat létesítése (kenés, ragasztóanyag, permetezés),
- adott folyadék felszívódásának biztosítása,
- szilárd halmazállapotú anyag diszpergálása folyadékban.

A nedvesedőképességet a folyadék szilárd felületen való szétterülésével tudjuk jellemezni, így első számú mérőszáma a peremszög, azaz az illeszkedési szög (kontakt nedvesedés). A szétterülés mértékét végső soron a szilárd test és a folyadék molekuláinak határfelületi adhéziója szabja meg [2].

Mai világunk technikai fejlődésének mértéke már a hétköznapi ember szemével nézve is rohamos. Ezen fejlődés két fő mozgató rugója a járműipar és az elektronikai ipar, valamint ezek kapcsolódó ágazatai.

Az egymáshoz kapcsolódó szilárd és folyékony halmazállapotú alkatrészek gyártásához, beépítéséhez, az egymással való kapcsolatuk (mozgó vagy fix) létesítéséhez szükség

van maguknak az anyagoknak az ismeretére. Ennek az ismeretanyagnak vannak közönséges, érzékszerveinkkel megtapasztalható részei, és vannak olyanok, amelyeket kísérletekkel tudunk kimutatni. A nedvesedés mérése, a nedvesedési tulajdonságok rögzítése különböző mérési módszerekkel állapítható meg, amely nedvesedési viszonyok pontos ismerete igen fontos az alkatrészek kapcsolatok létesítésénél.

A mai ipari trendek, úgymint a szerkezetoptimalizációs analízisek, a korszerű járműanyagok kutatása és alkalmazása széles körben, a tömegcsökkentés érdekében alkalmazott mindennemű célirányos cselekedetbe tartozik a forrasztásos kötések tömegcsökkentése, növelt adhéziós erőkapcsolat mellett. A jelenség technikai jelentősége mind a vegyiparban, mind a kohászatban, mind pedig az elektronikai alkatrészek gyártásánál (pl. nyomtatott áramkörök készítése) óriási.

Az egyik legkorszerűbbnek tekinthető, napjainkban elterjedő kompozit anyagok esetén a mátrix és a diszperz fázis közti határfelület nedvesítésének van döntő szerepe. Szálerősítés alkalmazásánál a szálakat sokszor bevonatokkal kell ellátni, hogy a nedvesedés a kívánt mértékben kialakuljon. Kompozit monocoque¹ készítésnél leggyakrabban használt prepreg karbonszövetek elkészítésénél az anyag szilárdsági jellemzőire legnagyobb hatással a gyanta nedvesítőképessége van.

A 70-es, 80-as évek óta a különböző felületmódosító, felületkezelő eljárások esetén a határfelületi nedvesítés az, ami bemenő paraméterként a művelet sikerességét meghatározza. Ilyenek a PVD, CVD eljárások, a plazmaszórás vagy a vízálló nanotechnológiával készülő bevonatolások (pl. személygépkocsi szélvédő). A bevonatolás végső minőségét természetesen itt is a bevonatolás kezdő lépésénél, a felületelőkészítésnél lehet és kell befolyásolni. Az öntészetben az olvadékok kis méretű üregek kitöltő képessége a tagolt felületű alkatrészeknél lehet kritikus. A forrasztásos kötések elkészítésénél a forrasztóanyag nedvesítési paramétereinek ismerete fontos, hiszen a munkadarabok megolvasztása nélkül jön létre a kötés. Ehhez szükség

¹ Monocoque – fr. eredetű szó, jelentése: egy darabból készült. Szemben az alváz technikával szemben nincsen külön teherhordó és burkolóelem, hanem egyetlen egy darab vázelem látja el mindkét feladatot. Napjainkban kapható személygépkocsik szinte mind monocoque felépítésűek, de fémből készülnek. Kompozit monocoque használatával jelentős tömegcsökkentés és igen magas szilárdság érhető el. Egyelőre csak a motorsportban és luxusautókban terjedt el, azonban térhódítása szinte biztosra vehető.

van az adott technikai körülményeknek leginkább megfelelő ötvözet tartalmú forrasztóanyag elkészítésére. A nedvesítést befolyásoló tényezők fizikai-kémiai ismeretei pedig szükségesek ezeknek a technológiai lépéseknek a megfelelő elvégzéséhez.

A 21. század elején betiltásra került ólom alapú forrasztóanyagok kihívások elé állították mind az agyagtudósokat, anyagmérnököket, mind pedig a konstruktőröket. Bár az áttérési folyamatra évek voltak, az évezredek óta megszokott alapanyag kiváltására a tökéletes, de legalábbis a korábbinál sokkal jobb forrasztóanyagot nem sikerült még megtalálni.

A gyártók közötti kialakult egyre szorosabb verseny a kutatás és fejlesztési területekbe fektetett pénzüsszegek nagyságát illetően. Ezen szoros verseny azonban megköveteli a kutatási stratégiák perifériájának kiterjesztését is.

Műszaki területeken az újrafeltalálás, a tökéletesítés éveit éljük. Nincs ez másként a kemény- és lágyforrasztóanyagok fejlesztése esetén sem. Az alapvető forrasztó alapanyagok, az ezüst, a réz és az ón vizsgálata kiemelt szerepet kapnak, ezek nedvesítési tulajdonságainak ismerete pedig alapvető a forrasztóanyagok fejlesztésében.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1 A nedvesedés elmélete

A nedvesedés elsősorban a folyadékok szilárd felületen történő szétterülésével jellemezhető. Ha a folyadékcsepp szilárd fázishoz ér, akkor jellemzően felületének kis hányadán közös felületet alakít ki. A fajlagos felületminimumra való törekvés miatt a csepp alakja gömbsüveg lesz, így tehát egy kör mentén fog érintkezni a szilárd fázis határoló felületével. A szétterülés elsődleges mérőszáma a peremszög, ami merőleges az érintkezési körvonalra; a folyadék/gáz határfelülettel párhuzamos egyenes és a szilárd felület síkja között mozog, így tehát egy illeszkedési szög a két fázis érintkezése mentén.

A szétterülés mértékét és az így kialakuló peremszöget a szilárd test és a folyadék molekuláinak határfelületén kialakuló kölcsönhatások szabják meg. A határfelületi tulajdonságokat (a szilárd felületek nedvesítőképességét is) a legkülső, egymolekulás réteg, annak is csak a folyadékfázissal közvetlenül érintkező atomjai, atomcsoportjai határozzák meg – *Langmuir* [1]. Ebből az elvből, melyet függetlenül felületi hatások elvének hívnak következik, hogy a nedvesítőképességet megfelelő szerkezetű és irányítottságú adszorpciós rétegek felvitelével tudjuk tervezetten befolyásolni. Magyarazatot ad továbbá az adszorbeált nyomszennyezések szerepére a mindenféle felületi hatásokban.

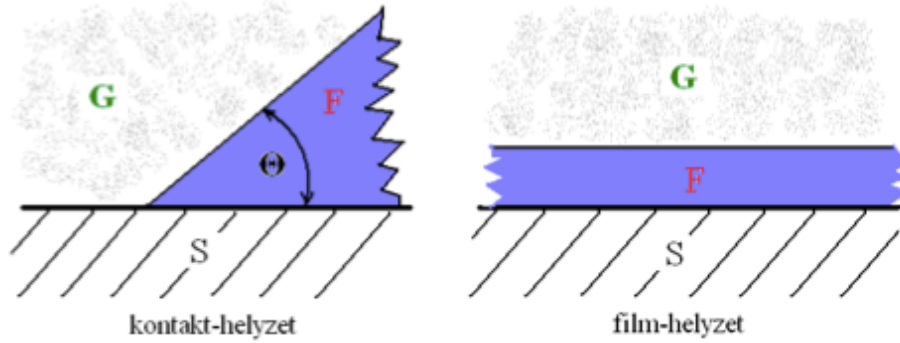
Bartell megállapításai egyértelműen megkülönböztetik a szilárd és folyadék fázis határfelületi kölcsönhatások alaptípusait az érintkező felületek geometriai és méret viszonyai szerint [3].

Eszerint tehát létezik:

- érintkezésses (adhéziós vagy kontakt) nedvesedés;
- bemerülésses (immerziós) nedvesedés;
- szétterülésses (film) nedvesedés.

A szilárd/folyadék/gőz háromfázisú rendszer két formában jelenhet meg (*1. ábra*) aszerint, hogy a három fázis mechanikai és termodinamikai egyensúlya során teljesen

szétterül a folyadék a szilárd felületen és egybefüggő nedvesítő réteget képez (ún. film-helyzet) vagy pedig kontakt helyzet alakul ki.



1. ábra: A szilárd (S), folyadék (F), gőz (G) háromfázisú rendszer egyensúlyi helyzetei [5]

A kontakt helyzet egyensúlyi feltétele a Young-egyenletben került rögzítésre:

$$\cos \Theta = \frac{(\gamma_{SV} - \pi_{SG}) - \gamma_{SF}}{\gamma_{FG}} = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SF}}{\gamma_{FG}}, \quad (1)$$

ahol

Θ : a peremszög

γ_{SG} : a szilárd/gőz határfelületi feszültség

γ_{SV} : a szilárd/vákuum határfelületi feszültség

γ_{SF} : a szilárd/folyadék határfelületi feszültség

γ_{FG} : a folyadék/gőz határfelületi feszültség

$\pi_{SG} = \gamma_{SV} - \gamma_{SG}$: az adszorbeált gőz „kétdimenziós” felületi nyomása [3].

A filmhelyzetet a szétterülési együttható (S_{FSG}) definícióegyenlete írja le:

$$S_{FSG} = \gamma_{SG} - (\gamma_{SF} + \gamma_{FG}) \geq 0 \quad (2)$$

Ebből (2) következik, hogy a szétterülés szükséges és elégséges feltétele

$$\gamma_{SG} \geq \gamma_{SF} + \gamma_{FG} \quad (3)$$

Szükséges de nem elégséges feltétele pedig

$$\gamma_{SG} > \gamma_{FG} \quad (4)$$

Szétterülés tehát csak olyan szilárd felületen következhet be, amelynek még a π_{SG} felületi nyomással redukált felületi feszültsége is meghaladja a kérdéses folyadék felületi feszültségét. Ha ez nem áll fenn, a teljes szétterülés nem következik be, a folyadék a kontakt egyensúly elérése után véges peremszöggel illeszkedik a szilárd fázishoz [2].

A kontakt helyzetből a film helyzetbe való kritikus átmenetből és a bekövetkező szétterülésből (2) adódik, hogy

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SF} + \gamma_{FG} \quad (5)$$

Bevezetésre kerül még két további jellemző, a reverzibilis munka (6) és a nedvesedési feszültség (7).

A W_{SFG} , a reverzibilis adhéziós munka (adhéziós energia)

$$W_{SFG} = \gamma_{SG} + \gamma_{FG} - \gamma_{SF} \quad (6)$$

Mivel az adhéziós energia értéke mindig pozitív szám, ezért az értelmezési tartomány a következő:

$$0 < W_{SFG} \quad (6/2)$$

A nedvesedési feszültség T_{FSG} , a szilárd/gőz és a szilárd/folyadék határfelületi feszültségek közötti eltérés mértéke:

$$T_{FSG} = \gamma_{SG} - \gamma_{SF} \quad (7)$$

A szétterülési együttható egyenlete (2), az adhéziós energiát leíró egyenlet (6) és a nedvesedési feszültség egyenletének (7) Young-egyenlettel (1) való összevetése három összefüggést szolgáltat:

$$W_{SFG} = \gamma_{FG} (\cos \Theta + 1) \quad (8)$$

$$S_{FSG} = \gamma_{FG} (\cos \Theta - 1) \quad (9)$$

$$T_{\text{FSG}} = \gamma_{\text{FG}} \cos \Theta \quad (10)$$

Az előbbi három egyenletet a nedvesedés három alaptípusára vonatkozó definícióegyenletnek tekintjük [2].

Az összefüggésekben szereplő γ_{SG} nem a szabad szilárd felületre vonatkozik, hanem a folyadék telített gőzével adszorpciós egyensúlyban álló felületre, így értéke kisebb az adszorbeált π_{SG} felületi nyomásával a vákummal érintkező felület γ_{SV} értékénél [2]:

$$\gamma_{\text{SG}} = \gamma_{\text{SV}} - \pi_{\text{SG}} \quad (11)$$

A Young-Dupré egyenlet felírása a (2) – (6) egyenlet kombinációjából lehetséges, így lehetővé téve az adhéziós energia meghatározását.

Ez definíció szerint annál nagyobb érték, minél erősebb a kötés a szilárd és a folyékony fázisok között.

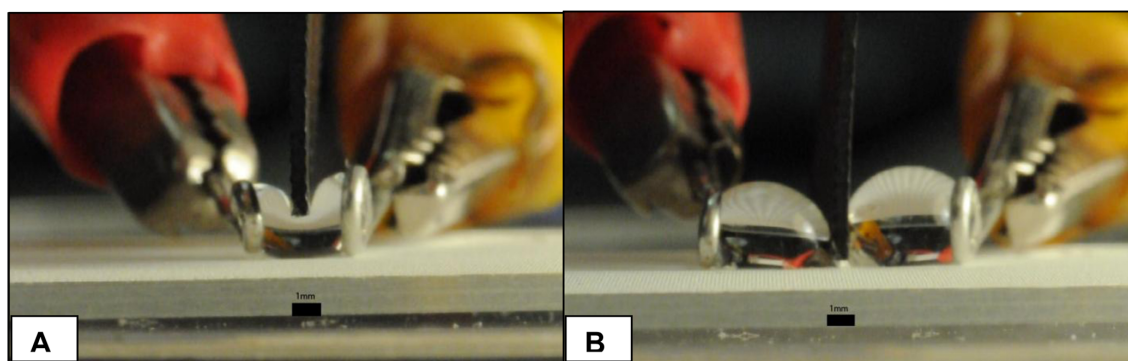
Egységnyi felületre vonatkoztatva:

$$W_{\text{FSG}} = \gamma_{\text{FG}} (\cos \Theta + 1) \quad (12)$$

Az adhéziós energia különböző fizikai és kémiai kölcsönhatások miatt lép fel. Két fém között fémes, két ionos anyag között ionos kölcsönhatásra vezethető vissza az adhéziós energia. A hasonló vonzódik a hasonlóhoz elvnek megfelelően erős adhéziós energiát adnak ezek a párosok, ami így tökéletes nedvesítéshez vezet. Ha a két fázis különböző kémiai kötésű, akkor közöttük a kapcsolatot csak a gyenge Van der Waals erők teremtik meg, amelyek nagyságrendje $0,1 \text{ J/m}^2$. Összevetve ezt a fémek jellemzően 1 J/m^2 -es felületi feszültségével a (12) egyenletből 154° -os peremszög érték adódik, azaz a fémolvadék cseppek jellemzően nem nedvesítenek semmilyen nem fémes felületet.

A víz felületi feszültsége $0,07 \text{ J/m}^2$ körüli, amire a (12) egyenletből ($W=0,1 \text{ J/m}^2$ érték mellett) 65° -os peremszög adódik. A víz tehát a szilárd anyagok többségét nedvesíti. Szinte feltétel nélküli, tökéletes nedvesítés a szerves folyadékoktól várható, melyek felületi feszültsége $0,03 \text{ J/m}^2$ nagyságrendű, azaz a képletből (továbbra is $W=0,1 \text{ J/m}^2$ érték mellett) 0° -os peremszög adódik [4].

Azokat a felületeket, amelyeket a víz nem nedvesít hidrofób felületeknek, amiket nedvesít hidrofil felületeknek nevezzük. Több természetes felületről korábbi képzetekkel ellentétben kiderült, hogy nem hidrofóbok (vagy nem ún. szuperhidrofóbok). Nano tartományban történő vizsgálódást követően nanostruktúrálnak bizonyulnak. Ezekre a felfedezésekre csak az elektronmikroszkóp elterjedése után jutottak a kutatók. Napjainkban történt kutatás eredménye egy vízcsepp szétválasztása, ez látható a 2. ábrán. Ebben a kihívást az jelenti, hogy olyan szuperhidrofób vágóeszközt kellett készíteni, mely a vizet tökéletesen taszítja (valamint a „vágáshoz” használt alap is hidrofób kell, hogy legyen) [7].

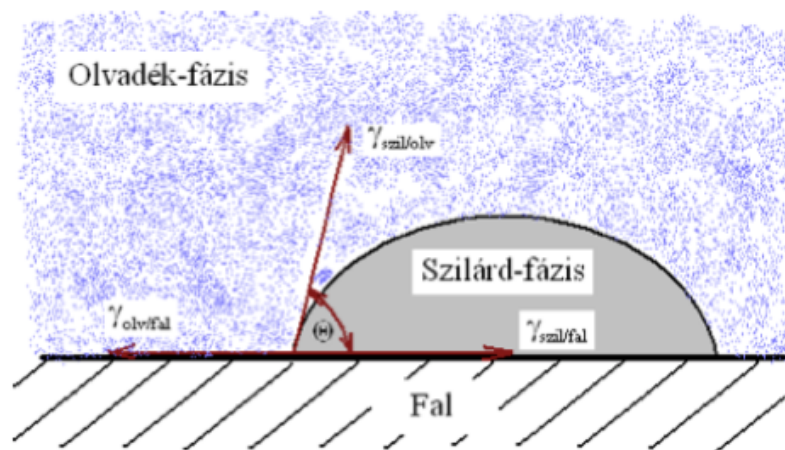


2. ábra: Vízcsepp kettéválasztása - A: a berugózás határállapota, B: kettéválasztott vízcsepp [7]

2.2 A határfelületi energia

A termodinamikai rendszerek fázisait határfelületek választják el egymástól. A határfelületen lévő molekulák, ionok, atomok más környezetben vannak ezáltal, mint a fázis belsejében lévők. Így például egy folyadék/gőz határfelületen a kondenzált fázis nem teljesen lekötött erőterű szabad felületén lévő részecskékre a kölcsönhatási erők egyoldalú, a fázis belseje felé irányuló vonzást fejtenek ki. Ennek a következmények, hogy egyrészt a felületi réteg energiatartalma eltér a folyadék belső részében található részecskék energiatartalmának összegétől, másrészt a folyadék szabad felszíne adott viszonyok mellett a lehető legkisebbre akar összehúzódni (felület minimumra törekedés elve – az elektronok a lehető legalacsonyabb energiaszintű pályákon helyezkednek el). A fázishatáron az egységnyi felület energiatöbbletét a fázis belsejéhez képest határfelületi energiának nevezzük (jele: γ , mértékegysége J/m^2) [5].

A fémolvadék hűlése során kialakult szilárd fázisban (csírában) a Θ nedvesedési szög azt mutatja, hogy milyen méretű túlhűléssel kezdődik a dermedés (3. ábra).



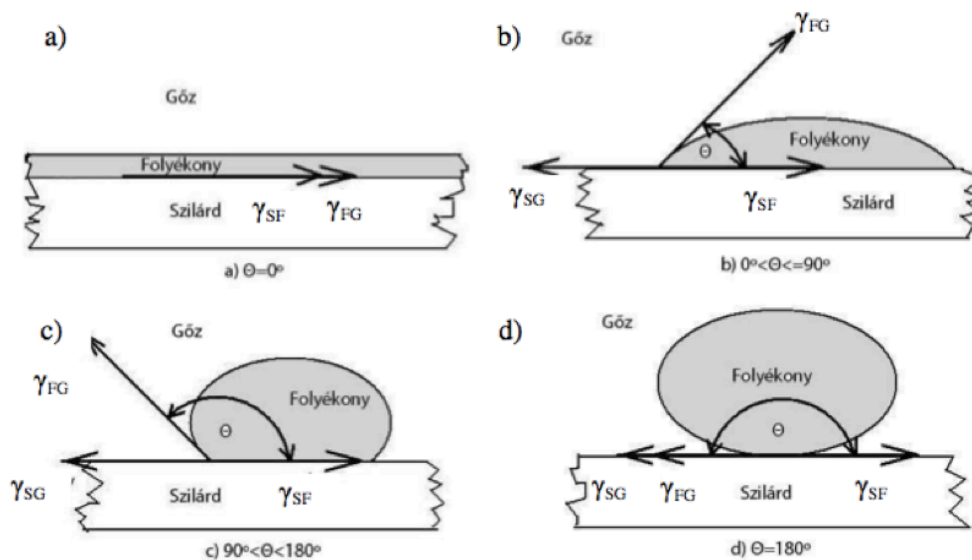
3. ábra: Az olvadék hűlése során kialakult felületi feszültségi viszonyok [5]

A γ_{so} (szilárd/olvadék) elérhet olyan értéket, amely mellett az úgynevezett heterogén nukleáció felléphet, azaz a kristályosodás a falnál hamarabb elindul, mint az anyag belsejében, tehát kisebb túlhűléssel is megindul a dermedés.

2.3 A nedvesedési peremszög tartományai

- a) a peremszög értéke 0° (az olvadék tökéletesen nedvesít) akkor, ha az adhéziós energia legalább kétszerese az olvadék felületi feszültségének, azaz az adhézió olyan erős, hogy vékony, kötést nem létesítő rétegekben a szilárd fázis felületére kényszeríti az olvadékot. Ha a (6) egyenlet értelmezési tartományát tekintjük, akkor ez csak abban az esetben lehetséges, ha a szilárd fázis felületi feszültsége nagyobb, mint a folyékony fázis felületi feszültsége (a fémek többségére ez nem teljesül, de igaz ez például karbidokra, nitridekre). Ebben az esetben lehetséges az is, hogy az adhéziós energia több, mint kétszerese az olvadék felületi feszültségének. Ekkor a peremszög már nem ad reális információt a határfelület energetikai viszonyairól, hiszen attól függetlenül, hogy az adhéziós energia mennyivel nagyobb az olvadék felületi feszültségének a kétszeresénél, a peremszög a 0° -os geometriailag lehetséges határértéket mutatja (4. a) ábra) [5].

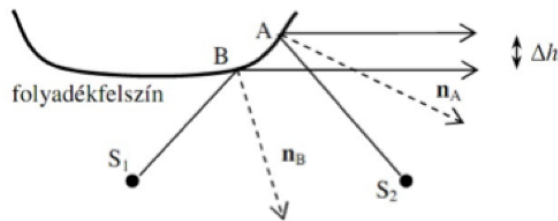
- b) A peremszög 0 és 90° közé esik (a folyékony fázis nedvesíti a szilárd fázist) akkor, ha az adhéziós energia nagyobb (de kevesebb, mint az a) pontban részletezett kétszeres mérték) az olvadék felületi feszültségénél, azaz az adhézió elég erős ahhoz, hogy az olvadékot a szilárd fázis felületére kényszerítse (4. b) ábra) [5].
- c) A peremszög 90 és 180° közé esik (a folyékony fázis nem nedvesíti a szilárd fázis felületét), ha az adhéziós energia kisebb az olvadék felületi feszültségénél, azaz, ha az adhézió annyira gyenge, hogy az olvadék inkább a gőzzel alakít ki közös felületet (4. c) ábra) [5].
- d) A peremszög értéke 180° (a folyékony fázis egyetlen ponton érintkezik a szilárd fázis felületével), ha az adhézió mértéke nulla a két felület között, tehát nem alakul ki nedvesítés. Ez csak abban az esetben fordulhat elő, ha az olvadék megszilárdul és szilárd/szilárd fázisokat vizsgálunk meg (4. d) ábra) [5].



4. ábra: Szilárd hordozóra helyezett olvadékcsepp nedvesedési peremszögének alakulása [5]

2.4 Eötvös-szabály

Eötvös Lóránd munkásságának csak egyik része a gravitációs és az elektromágneses kölcsönhatás megismerésére szolgáló kutatások összessége, ezen kívül a molekuláris erők viszonyaival is foglalkozott. Az ő nevéhez fűződik az ún. reflexiós módszer, ami a felületi feszültség méréseire használható. Ez pedig a többi felületi feszültség meghatározására irányuló mérésnél több előnnyel bír, így használata elterjedt [11].



5. ábra: A reflexiós módszer elvi vázlata [26]

Az 5. ábrán látható S_1 és S_2 ismert helyű fényforrással a folyadékot megvilágítva a folyadék felszínén a fénysugár megtörik. Mérésre kerül a két fényforrásból a folyadékfelszínről visszaverődő fénysugarak függőleges távolsága, Δh . Az n_A és n_B normálvektorok a felület normálvektorai, a fényforrások helyzetéből és a sugarak visszaverődéséből adódnak. A folyadékfelszín alakja számítható a normálisok irányának függvényéből, így meghatározható a felületi feszültség mértéke. A módszer előnyei: nem szükséges a bizonytalanul mérhető illeszkedési szög meghatározása, illetve lezárt üvegben is elvégezhető a mérés, amivel megakadályozható a folyadék felületének szennyeződése. Eötvös korában nem volt egyértelmű a felületi feszültség, mint idő invariáns jellemző. Ezzel a mérési technikával be tudta bizonyítani, hogy a korábban ugyanazon folyadék felületi feszültségének mérése között eltelt akár néhány év azért adott különböző értéket eredményül, mert időközben a folyadék felületére szennyeződések kerültek, amik nyilvánvalóan befolyásolták a felületi feszültség értékét [11].

Ezzel a módszerrel Eötvös a felületi feszültség és a molekuláris paraméterek közötti összefüggést kutatta, majd a következő (13) összefüggésre jutott az egyszerűen összetett folyadékokra alkalmazva:

$$\frac{d(\gamma v^{\frac{2}{3}})}{dT} = k' \quad (13)$$

Ahol v egy folyadékrészecske térfogatát, $v^{\frac{2}{3}}$ a molekuláris felületet, $\gamma v^{\frac{2}{3}}$ a molekuláris felületi energiát, T a hőmérsékletet [K], k' pedig egy hőmérséklettől független konstanst jelöl.

Ez azt jelenti, hogy bármely egyszerűen összetett folyadék molekuláris felületi energiájának változása a hőmérséklet egységnyi emelkedése esetén megegyezik.

k' paraméter kis értéke miatt a

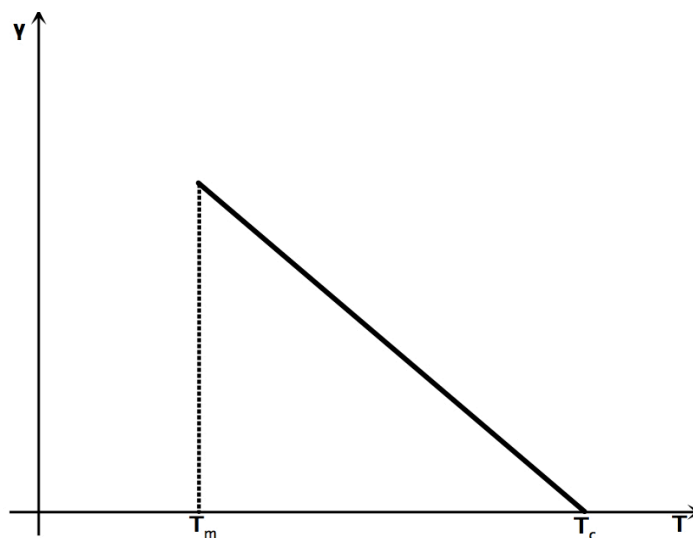
$$V_m = N_a * v \quad (14)$$

moláris térfogatot használjuk egy részecske térfogata helyett, ahol N_a az Avogadro számot jelenti.

Így az Eötvös-szabály leggyakrabban használt alakja a következő:

$$\gamma V_m^{\frac{2}{3}} = k(T_0 - T) \quad (15)$$

Az ún. normális folyadékok esetén a k (Eötvös-állandó) értéke $2,1 \times 10^{-7} \text{ J/Kmol}^{2/3}$. T_0 hőmérséklet jelenti azt, amelyen a felületi feszültség értéke zérus. T_0 értéke közel esik T_c hőmérsékletéhez. T_c hőmérséklet az anyag kritikus hőmérséklete, amelyen megszűnik a folyadék és annak gőze közötti különbség, a fázishatár eltűnik. Az Eötvös-szabály alapján kirajzolódik a felületi feszültség hőmérsékletfüggésére egy egyenes (6. ábra):



6. ábra: Felületi feszültség hőmérsékletfüggése az Eötvös-szabály alapján

Ramsay angol kémikus módosította az egyenletet, illetve annak T_0 értékét:

$$T_0 = T_c - 6K \quad (16)$$

A képlethez hasonlóan a mérések kimutatják, hogy a tiszta folyadékok felületi feszültsége csökken a hőmérséklet növekedésével.

A Young-egyenlet (1) alapján a peremszög és a felületi feszültség értéke a hőmérséklet függvényében azonos irányban változik. Az Eötvös-szabály alapján a hőmérséklet növekedésének hatására a felületi feszültség értéke csökken, tehát a peremszögeértékek változásának is csökkenő tendenciát kell mutatnia növekvő hőmérsékletek esetén [11].

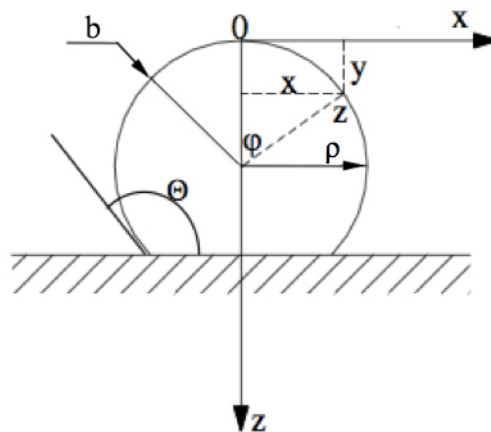
A nedvesedés javul a csökkenő peremszögeértékek esetén, így az Eötvös-szabály értelme az, hogy hőmérséklet növekedésének hatására az anyagok a felületet jobban nedvesítik.

2.5 A nedvesedési peremszög meghatározási módjai

A felületi feszültség meghatározására számos módszer létezik. Ezek közül néhányat ismertetek, és részletesebben bemutatom az általam is használt nyugvó csepp módszerét. A többi mérési módszer használatához alapvetően magasabb beruházási és mérési költségre van szükség. Kijelenthető továbbá, hogy a mérési módszerek során a peremszög értékét a gravitációs erőter miatt a cseppek nagysága – bizonyos mérettartományban – befolyásolja, így a cseppméret meghatározása része a kísérletsorozat előkészítésének.

2.5.1 Nyugvó csepp módszer

A nyugvó csepp módszerénél egy vízszintesen elhelyezett szilárd felszínen (szubsztrát) lévő olvadékcsepp alakját vizsgáljuk. A szilárd és az olvadék fázis közötti nedvesedési szög (Θ) a 7. ábrán látható.



7. ábra: Nyugvó csepp módszer elvi vázlata

A következő egyenlet szolgál egy gravitációs mezőbe elhelyezett vízszintes felületen nyugvó csepp alakjának leírására:

$$\frac{b}{\rho} + \frac{b \cdot \sin \varphi}{x} = 2 + \frac{z}{b} \cdot \frac{(D-d) \cdot g \cdot b^2}{\sigma_{lv}} \quad (19)$$

ahol ρ a cseppfelület görbületi sugarát jelöli annak meridián síkjában, b a görbületi sugarat a csepp tetején, $(D-d)$ a folyékony és szilárd fázisok közötti sűrűségkülönbség, g

a gravitációs gyorsulás, x és z a csepp felületi pontjának koordinátáit jelentik. Az egyenlet megoldásával megadható a felület bármely pontjának hajlásszöge, beleértve a kontaktpontot is.

Ezért tehát alkalmas ez a módszer a felületi feszültség γ_{FG} és a peremszög (Θ) meghatározására is. Látható, hogy az egyenlet ebben az alakban igen nehézkesen oldható csak meg, így sokkal egyszerűbb a peremszöget mérni egy lefényképezett (megfelelően nagyfelbontású kép szükségeltetik) csepp kontúrvonalához, az érintkezési pont közelében szerkesztett érintő segítségével.

E módszer esetén szükséges a peremszög értéken kívül több paraméter figyelemmel kísérése is. A csepp alakjához, geometriájához kapcsolódó értékek alkalmasak lehetnek a peremszög értékének kompenzációjára [14].

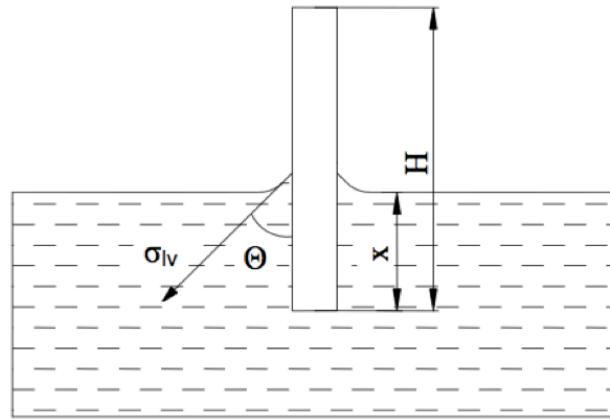
Fontos a szubsztrát felületi minősége, ami a mérés során állandónak tekinthető. Mérhető a csepp legnagyobb átmérője és magassága, ami érdekes lehet, ha az olvadék ötvözetet képez az alappal. Fontos továbbá a minta és a szubsztrát mérés előtti és utáni tömegének a pontos ismerete, amiből megállapítható a mérés során a minta által elnyelt vagy eltávozott anyag mennyisége.

A nyugvó csepp módszer a vizsgált minta tömegére (és térfogatára) érzékeny, ezért széles hőmérséklettartományban végzett mérés esetén a hőtágulás jelentős hibát okozhat [5].

Olvadott állapotú fémek esetén viszont számos előnnyel bír ez a mérési módszer. Magának a módszernek az egyszerűsége, a kis mennyiségű minta kezelése, valamint a szubsztrát egyszerű alakja. A mintát zárt térbe tudjuk helyezni, ott a kívánt hőmérsékletre felhevíteni megfelelő atmoszféra biztosítása mellett. A fényképezést egy üveg felületen keresztül stabil pozíció kialakítása után el tudjuk végezni. Fő hátránya, hogy nem igen lehet reprodukálni, főként a folyadékcsepp felületi szennyeződése miatt. Ez ellen kellően tiszta alapanyag választással, alapos előkészítő műveletekkel tudunk fellépni.

2.5.2 Wilhelm folyadékba merített lemez módszer

Ennél a módszernél egy lemezt folyadékba merítünk adott mélységig. Ekkor a lemezre kapilláris erő hat a lemez felületének irányában, a nedvesített kerületre merőlegesen. A 8. ábrán látható a kialakuló peremszög (Θ) és a mérés elrendezése [12].

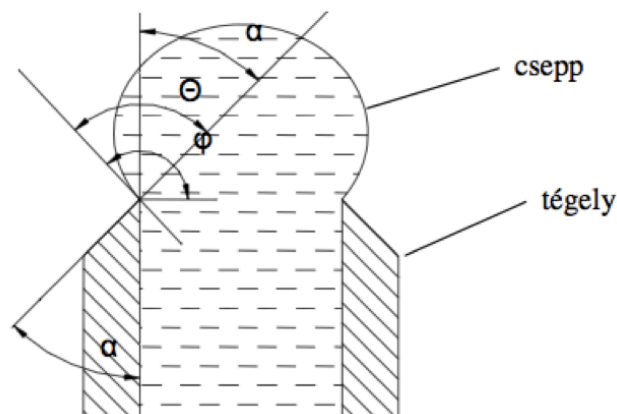


8. ábra: Wilhelm folyadékba merített lemez módszerének elvi vázlata [5]

Ez a mérési módszer pontos, megbízható eredményt szolgáltat, azonban a mérés elvégzése költséges [5].

2.5.3 Nagy csepp módszer

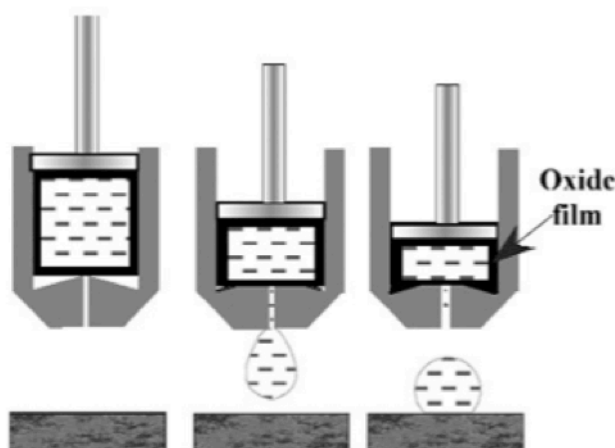
Ez a módszer egy továbbfejlesztett változata a nyugvó csepp módszernek. Egy nagyméretű cseppet hozunk létre egy éles peremmel rendelkező cső tetején, aminek átmérője jellemzően 10-20 mm közötti (nagyobb átmérő → nagyobb pontosság). A kialakuló csepp alakja körszimmetrikus lesz, az alapja a cső formáját felveszi (9. ábra). Nagy mérési pontosság jellemzi, a hiba 0,3-0,5% körüli [5].



9. ábra: Nagy csepp módszer elvi vázlata [5]

2.5.4 Adagolt csepp módszer

Szintén a nyugvó csepp továbbfejlesztett változatáról van szó. Az olvadék egy nem nedvesített, kémiaiilag közömbös zárt kerámia csőben van, ahonnan adagolható a szubsztrát felszínére egy, a cső alján elhelyezett kis átmérőjű furaton keresztül. A szabályzást az inert gáz nyomásával, vagy egy dugattyúval lehet megoldani (10. ábra). Megfelelően nagy felbontású fénykép segítségével a peremszögérték meghatározásra kerülhet, ha érintőt húzunk a csepp kontúrvonalához az érintkezési ponthoz közel.



10. ábra: Adagolt csepp módszer elvi vázlata [12]

A mérési módszer hátránya, hogy kedvezőtlenül nedvesítő anyag esetében nehézkes, mert a minta legurul a szubsztrát felszínéről. Előnye azonban, hogy a folyadékcseppek felületén található szennyeződések, oxidok, az adagolás során megszakadnak, a felülettől elválhatnak, így pontosabb eredményt ad [13].

2.5.5 Összehasonlítás

Az eljárások között alapvető különbséget a megvalósíthatóság és a mérés, valamint a kiértékelés során elérhető pontosság jelent. Kísérleteim elvégzéséhez rendelkezésemre állt a Járműgyártás és –javítás Tanszéken fejlesztett nyugvó csepp mérésére szolgáló berendezés, így kézenfekvő volt ezt választanom.

Ennél némileg pontosabb mérés lett volna a nagy csepp módszere, azonban megvalósítása nehézkes. Az adagolt csepp módszere szintén pontosabb, azonban méréseim során többször szembesültem azzal, hogy a vízszintes pozícióban lévő

szubsztrátot bizonyos ötvözetek mintái rosszul nedvesítik, legurulnak róla, így megghiúsítva a mérést.

2.6 Peremszögkiértékelés

Kísérleteim során a nyugvó csepp módszernél a peremszögmérés során a rendszerről meghatározott módon fényképeket készítünk, amelyek alapján a mérés után a peremszög az olvadék/szubsztrát helyzetéből meghatározható. Kézi kiértékelés esetén egy segédprogramot használhatunk, amivel a pontok kézi kijelölésével tudunk érintőt húzni a csepphez, így kapunk tehát peremszögértéket. Ennek könnyen belátható, hogy a legnagyobb hibája maga a mérést végző személy. Az emberi hibát leszámítva mérésenként más képpel rendelkezünk, ami már alaptól szórást okoz. Természetesen minél élesebb, jobb felbontású képpel rendelkezünk, annál pontosabban képes érintőt húzni a kiértékelő személy. Belátható azonban, hogy akár csak kétszer is pontosan ugyanoda kattintani, ugyanazt a kontaktpontot kijelölni valószínűtlen. Természetesen nagy számú kiértékelés elvégzése után a kijelölésből eredő szórás értéke csökkenthető, azonban még így sem érhető el vele egy kívánatos, megfelelően alacsony szórásszint. A szórásmező lehető leghatékonyabb redukálását automatikus kiértékelő program használatával tudjuk elérni.

2.6.1 Automatikus peremszögkiértékelés

A kiértékelések automatizálása az automatizálás előnyeit (emberi hiba megszüntetése, ami érzékszervi hibák, a monotonitás rossz túrése, érdektelenség, stb. miatt következik be) magában hordozva jelent megoldást az előbb említett problémára [15].

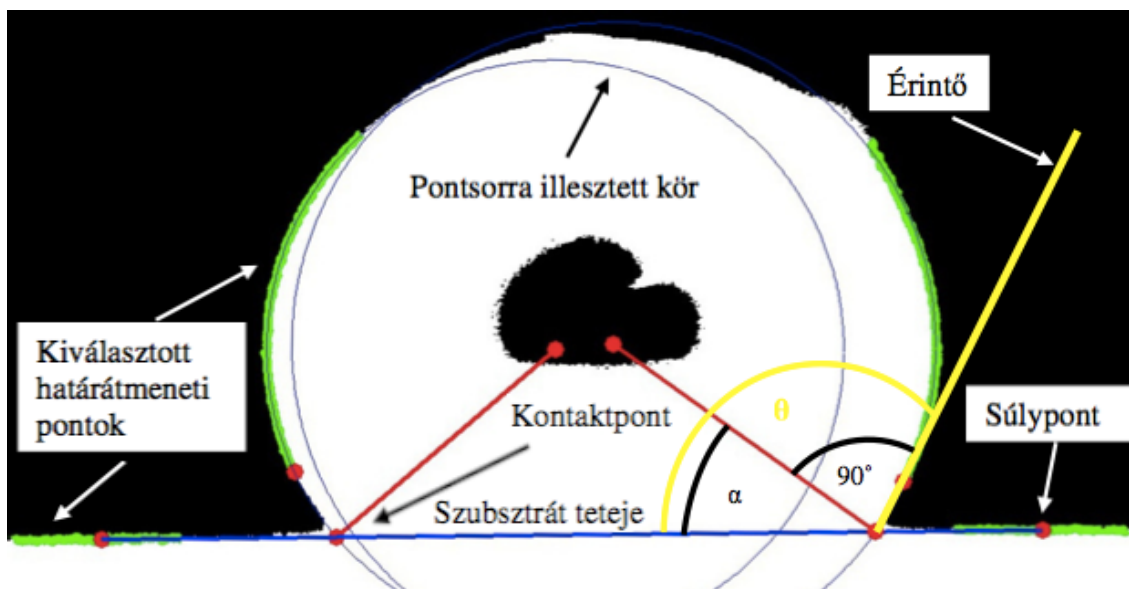
A kiértékelő program MATLAB környezetben készült el a Járműgyártás és –javítás Tanszéken néhány évvel ezelőtt. Megbízható és egyszerűen paraméterezzhető felépítése nagy segítséget nyújt a kiértékelések megfelelően pontos elvégzéséhez.

Első lépésként a program a beolvasott képet fekete-fehér formába konvertálja. A szubsztrát és a csepp maga fehér lesz, a háttér pedig fekete. Így egyértelmű határ rajzolódik ki ezek mentén, színes kép esetén ezek nehezen elválaszthatóak.

Második lépésként a kép bal, majd jobb oldalától megadott távolságban egy meghatározott intervallumon belül vertikális keresést indítunk fehér-fekete határátmeneti pont meghatározására. A keresés eredményeként adódik két pontsor (zöld

vonall), majd ezen vonalak súlypontjait összekötve megkapjuk a szubsztrát tetejét. Harmadik fő lépésként horizontális keresést indítunk az előbbi egyenestől felfelé egy meghatározott magasságig, majd pedig balra és jobbra keressük az első fehér-fekete határátmeneti pontot.

Két ívelt pontsort kapunk, amelyekre egy-egy körívet szerkesztünk. Elsőként a bal, majd a jobb oldali kör és a kezdetben meghatározott egyenes egyenleteit egymással egyenlővé téve kiadódnak a körök és az egyenes metszéspontjai. Két-két megoldás közül választjuk ki a nekünk megfelelőt. Két piros pont mutatja a szubsztrát tetejét jelző egyenes és az illesztett körök megfelelő metszéspontjait. Ezt vesszük két szélső kontaktpontnak. A csepp alsó részében a megszerkesztett körök követik a csepp ívét. A peremszög (Θ) a csepp kontaktpontjából húzott érintő és a szubsztrát teteje által bezárt csepp felőli szög. A körök középpontjaiból a kontaktpontba húzott sugarak és a kontaktpontból húzott érintők között derékszög van. A peremszögérték meghatározásához szükségesek a sugarak és az egyenesek által bezárt belső szögek értéke, amiket trigonometriai összefüggésekből határoz meg a program. A bal és jobb oldali peremszögeket megkapjuk, ha a sugár és az egyenes által bezárt belső szöghöz hozzáadunk 90° -ot. A 11. ábrán láthatóak a jellemző pontok, szögek.



11. ábra: Automatikus peremszög kiértékelés által felvett pontok

2.6.2 A kiértékelt eredmények szórása és a hibák okai

A kiértékelt eredmények esetén két fő statisztikai mutatószámra kell odafigyelni. Az egyik az átlag, amit az automatikus kiértékelő program a bal és jobb oldali peremszögértékekből automatikusan kiszámol. A kalibrációs mérések során azonos anyaggal elvégzett méréssorozat eredményeinek az átlaga a termopár beállításához meghatározó jellemző volt.

A másik mutatószám pedig a szórás, ami több tényezőből is adódik. Egyfelől a hőmérsékletszabályzó egységnek kb. 1–2 °C-os kilengése ez alá már nem csökkenthető, a kamrában maradt oxigén mennyisége szintén nem képvisel konstans értéket, valamint az ötvözetkészítéskor az öntecsben található ötvözőanyag eloszlása sem tökéletesen homogén. A szórás számítása azért fontos, mert az átlagtól nagyon elhúzó adatokat nem szabad beleszámítani az eredményekbe.

2.6.2.1 A szórás

A szórás kifejezést először Karl Pearson használta 1894-ben egyik művében, amely a korábbi hasonló jelentésű kifejezéseket váltotta fel (például Gauss vagy átlagos hiba).

A szórás (jele: σ) a statisztikában és a valószínűség számításban használt egyik szóródási mutató. Általános jelentése az átlagtól (várható értéktől) való átlagos eltérés. A szórás a variancia négyzetgyöke, tehát minden esetben egy pozitív szám, mértékegysége az eredeti elemek mértékegységével egyezik meg.

Ha az egész sokaság adatai a rendelkezésünkre állnak, akkor a szórást a következő képlettel (20) számoljuk:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n}}, \quad (20)$$

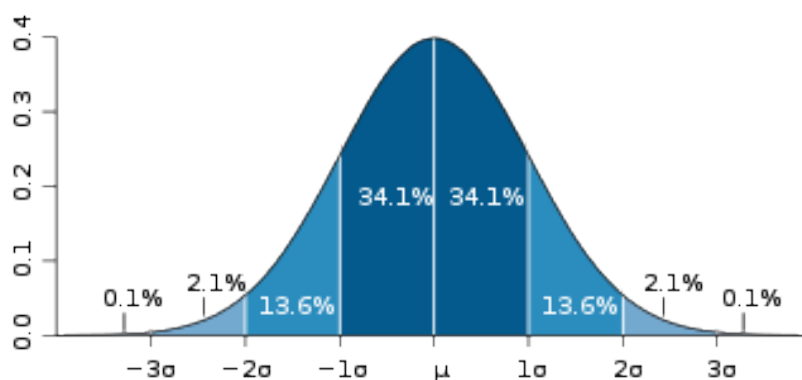
ahol x_i a megfigyelt elem $\bar{x}$ a sokasági átlag és n a sokaság elemszáma.

Azonban ha a sokaságból csak mintavételre van lehetőségünk, mert minden eleme nem megfigyelhető, akkor a módosított szórás képlettel (21) számolunk (ebben az esetben a szórást általában s -sel jelöljük):

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (21)$$

A szórást gyakran konfidencia intervallum meghatározására használják, ami megmutatja, hogy normális eloszlás esetén adott konfidencia szint mellett milyen tartományba esik a mutató.

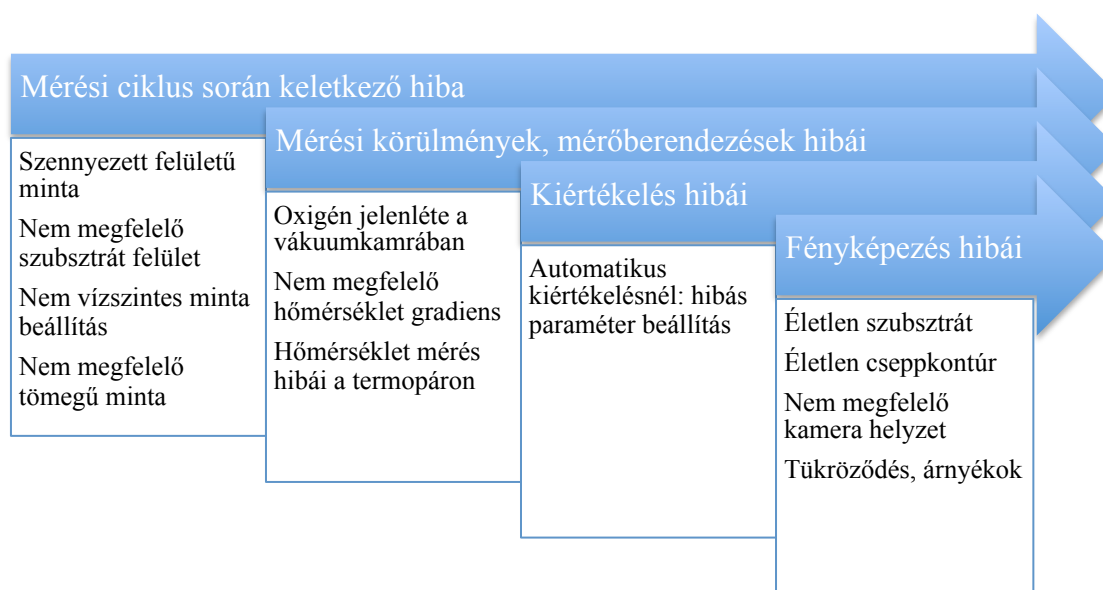
A 12. ábra azt ábrázolja, hogy normális eloszlás esetén a megfigyelések hány százaléka esik az átlag 1, 2, 3 szórásnyi környezetébe. A mérések kiértékelése során az átlagtól vett egy szórásnyi környezetet vettem értékes adatként.



12. ábra: Normális eloszlás görbéje [21]

2.6.2.2 A hibák

Ahogy minden mérés eredményei, úgy a peremszögmérés eredményei is többféle hibával terheltek. A mérést terhelő hiba a mérési hibából és a kiértékelési hibából áll. Magának a mérési technológiának a tökéletlensége, és a korábban vázolt megismételhetetlenség a fő okozó. Fontos számba venni, hogy a mérés során fellépő kis mértékű hibák, kis eltérések a mérés eredményét tekintve már nagy eltérést okozhatnak. A 13. ábrán egy Ishikawa-diagramon² kerültek ábrázolásra a lehetséges hibák.



13. ábra: Peremszögmérés hibalehetőségei Ishikawa-diagramon ábrázolva

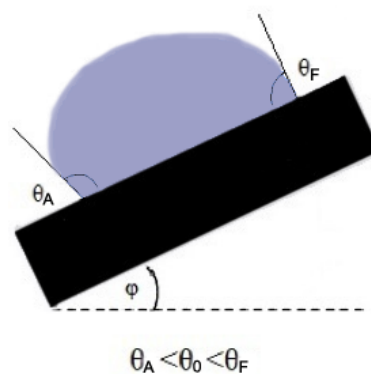
Méréseim során az alapvető hibák a következők: a kamrában maradó oxigén mennyisége a mintákban oxidációs folyamatokat indít el; a kemencében a hőmérséklet gradiens ugyan közel esik a megfelelőhöz, de nem tökéletes; a minták elkészítésekor bár négy tizedesjegy pontosságú tömegre törekedtem, de ez is mérési hibával terhelte; a szubsztrát felülete sem tökéletesen sima; valamint a fényképezési és a minta beállításokból eredő hibák.

Az előző pontban tárgyalt kiértékelési módok eltérő kiértékelési hibát eredeztetnek, azonban végig automatikus kiértékelőprogram használatával esetemben a következő kiértékelési hibák adódtak: paraméter beállítások, fényképezési hibák. A paraméter

² Ishikawa 1968-ban alkotta meg a minőségügyben, így a mérnöki munkában azóta is használatos diagramot, melynek főbb részei: részt vevő emberek, alkalmazott technika, gépek, anyagok, mérések, környezet.

beállítások megfelelő megválasztása esetén a program a geometriai számításokat megfelelő pontossággal végzi el, így azok eredményeinek a szórása elenyészően minimális.

A megolvadt minta ideális esetben szimmetrikus alakot vesz fel. Ennek egyik pillére, hogy a szubsztrát vízszintes helyzetben legyen a kemencében. Amennyiben a szilárd fázis felülete nem vízszintes a csepp legurulhat róla, vagy egyszerűen csak a megdőlt helyzetnek köszönhetően jobb és bal oldalon nem azonos peremszögek adódnak (14. ábra).



14. ábra: Megbillent szubsztrát helyzetének hatása a peremszögre [24]

Létrejön tehát egy ideálisnál kisebb és egy nagyobb peremszög. Ez kis vízszintezési hiba fennállása esetén nagyon közel lesz az ideális átlagos peremszögértékhez, ami azt jelenti, hogy a jobb és bal oldali szögek átlagaként az átlag közel esik a valós peremszöghez (Θ_0). Azonban minél nagyobb a vízszintestől való eltérés, annál nagyobb lesz a különbség a két peremszög között, tehát a szimmetrikus (ideális) csepp átlagos peremszögértékéhez vett különbség nagy lesz.

A mérési módszerek fejezetben említésre került az általam választott nagy csepp mérés esetén a fényképezésnek, mint a mérés egyik fontos részének a jelentősége. Az előbbi bekezdés alapján a szubsztrát vízszintes pozíciója egy fontos tényező, ahhoz azonban, hogy erre így is lássunk rá a gépnek is vízszintes helyzetben kell állnia. Magasság tekintetében a gép objektívén keresztül a szubsztrát felső felületét vonalban kell látnunk (nem alá, vagy fölé). A mérés során a fényképek készítése között a fényképezőgép

beállításain nem célszerű változtatni, nagy hibát okoz(hat). Az első mérési pontnál kell fókuszálni a szubsztrát felénk eső élére és a csepp kontúrvonalára lehetőleg úgy, hogy mindkettő élesnek látszódjon (pontos elhelyezést igényel az előkészületkor).

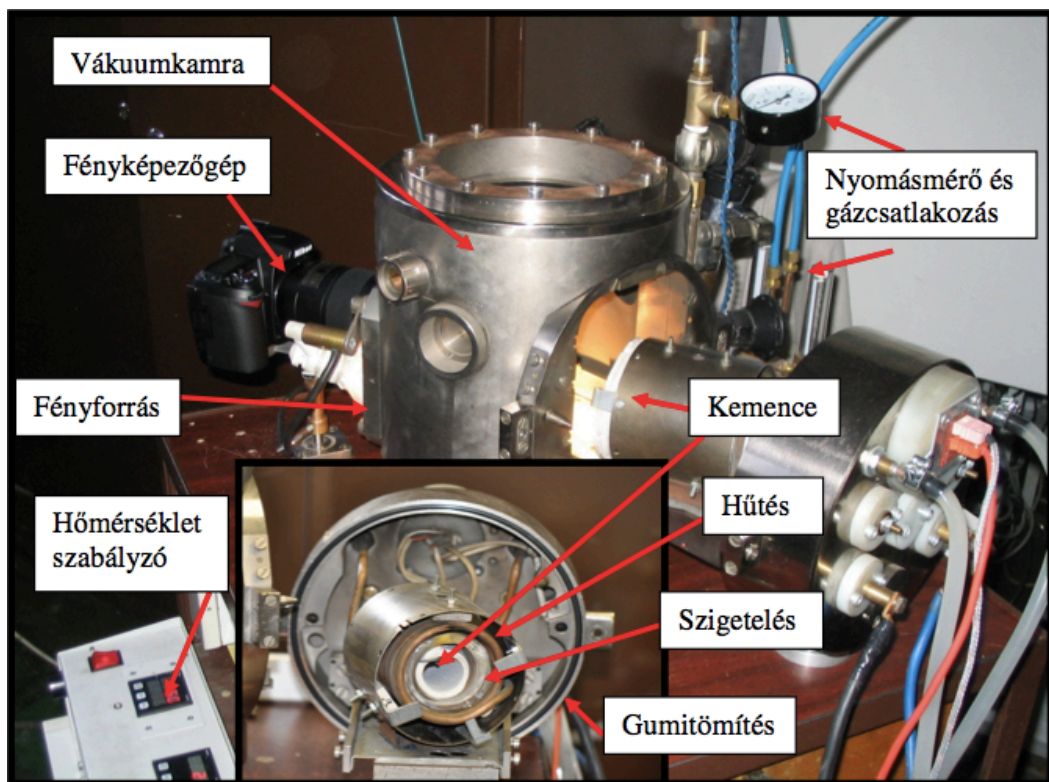
A 15. ábra bal oldalán a csepp kontúrja, a jobb oldali ábrán a szubsztrát életlen; mindkettő hibás fókusz beállítást jelent, amelyek a kiértékelést nehezítik, a hibát növelik.



15. ábra: Élességi problémák a képeken

3. A nedvesedési peremszögmérő berendezés és a mérési folyamat ismertetése

Kísérleteim elvégzéséhez a Járműgyártás és –javítás Tanszéken rendelkezésemre bocsátott berendezést (16. ábra) tudtam használni. Ennek a berendezésnek az elkészítésekor a készítő a korábban bemutatott mérési eljárások alapján figyelembe vettek különböző tényezőket. Ezek közül kettőt emelnék ki. Az egyik a költség (milyen alkatrészek kellenek hozzá, más, elavult műszerekből fel lehet-e használni hozzá valamit, illetve milyen egyedi alkatrészekre van szükség), a másik pedig a paraméterek változtathatósága, illetőleg a paraméterek megváltozása esetén bekövetkező változások megmagyarázhatósága, azaz bemenő paraméter megváltozása esetén milyen peremszögváltozás fog bekövetkezni.



16. ábra: A peremszögmérő berendezés [24]

A nedvesedést vizsgáló berendezés főegysége a vákuumkamra egy elektronmikroszkópban teljesített eredetileg szolgálatot. Mivel alapvető tulajdonságai

(vákuum tartására alkalmas, hőálló vizsgálóüvegen át megfigyelhető kívülről, megfelelő méretű a beltere, külső mérete sem túl nagy) megfelelőnek bizonyultak, így a peremszögméréshez nem használatos funkciókat kiszolgáló egységeket eltávolították, a vákuumkamra adott volt.

A vákuumot egy háromfázisú rotációs szivattyúval hozzuk létre, ami minimálisan 2 mbar-t tudott eredetileg. Ez méréseim során 6-7 mbar között változott, a peremszögméréshez még éppen megfelelő érték alatt maradt.

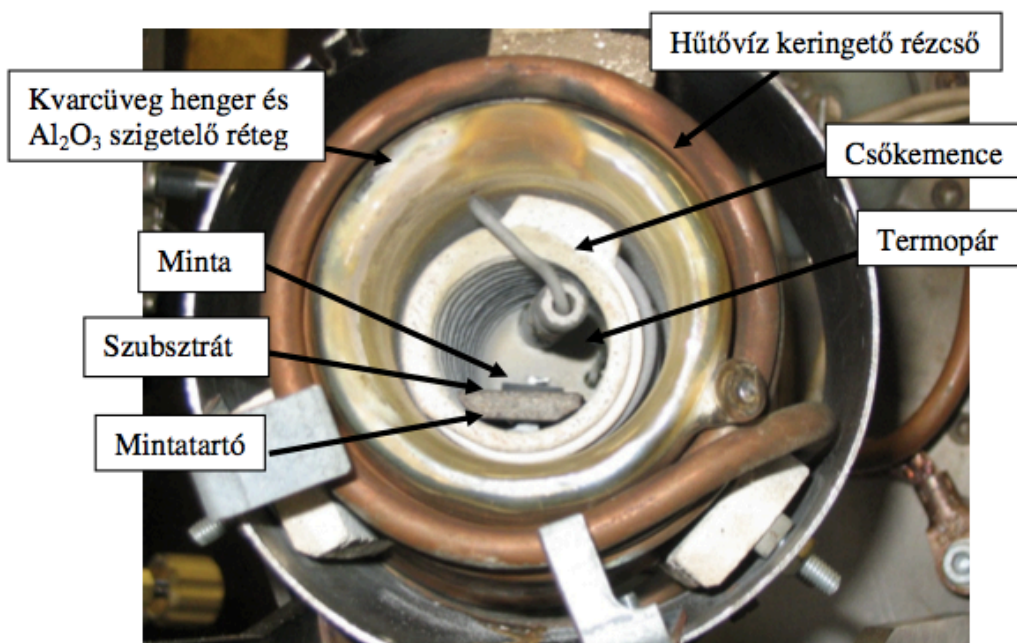
A vákuumkamrát lezárást követően több lépcsőben tiszta argon (Ar) gázzal töltjük fel, mivel az inert atmoszféra létrehozása fontos az oxidáció minimalizálása miatt.

A minták hevítésére a berendezésben egy elektromos ellenállás-fűtésű kemence került beépítésre. Fűtőszálának anyaga kantál (FeCrAlCo). Mivel maga a kantál is károsodik az oxidáció következtében, ezért a fűtőszál lecserélésre került a mérések elkezdése előtt. Ennek oka, hogy az élettartam végéhez közeledve a maximális felfűtési hőmérséklet elkezdi csökkenni, a felfűtés gyorsasága is kissé visszaesik. Ez a minták között már érzékelhető különbséget jelentett volna, így egy új fűtőszál került beépítésre.

A kemence hőszabályozását egy HAGA KD48D2 típusú szabályzóegység végzi, amely két hőmérsékletérték kijelzésére is alkalmas. Az egyik, a kemence hőmérsékletének mérése, melyhez egy termopárt használunk. Ez egy teflon érszigetelésű külső árnyékoló fémhálóval ellátott, kompenzációs vezetékkel toldalékolt N típusú (NiCrSi-NiSi) köpenyhőelem. Kis hőmérséklet kilengéssel, rövid szabályozási idő alatt eléri a kemence a kívánt hőmérsékletet. Önszabályozás funkció használata mellett optimális fűtési teljesítménnyel érhető el a kívánt hőmérséklet, a hőn tartás is szűk tartományon belül megvalósul. A másik hőmérséklet érzékelő a kamra hőmérsékletét méri, amire a gumi szigetelés alacsony hőállósága miatt van szükség. A kemencében kialakult hőt koncentrálja az Al_2O_3 paplannal bélelt és levákuumozott duplafalú, kvarcüveg szigetelés.

A kemenceszigetelés szerepe nem elhanyagolható a készülék esetében. Az alapot képező vákuumkamrában törekszünk a minél tisztább inert gázközeg létrehozására, így magának a kamrának a szigetelése a mérés eredményét tekintve igen fontos. A kamra nyílásánál egy gumiszigetelés található, amely a gázcsere elkerülése miatt igen fontos. A mérések 1200°C-os hőmérsékletig történnek, ami a tömítés károsodását jelenthetné.

Erre a hőmérsékletre csak a minta környezetében van szükség, így attól távolodva a hőmérséklet elvezetésére és szigetelésre van szükség. A szigetelésnek nem csak védő szerepe van, hanem segít a hőmennyiséget koncentrálni oda, ahol szükséges, és távol tartani a többi gépalkatrésztől. A csőkemence (17. ábra) körül kigyózó csőben áramló víz hűt úgy, hogy a kemence légtere ne emelkedjen kritikus hőmérséklet tartományba. A mérések során kialakuló nedvesedési peremszög értékét nagy mértékben befolyásolja a berendezésben található gáz összetétele. A kamrát négy lépcsős vákuumozás során inert gázzal, tiszta argonnal töltöttem fel, aminek nagy sebességű beáramlása leválasztja a falról az oxigén molekulákat. A leszívások és az újabb argon beengedése növeli a gáztérben az argongáz tisztaságát, hiszen közel ideális inert gáz előállítása a célunk. Az oxigén nagymértékű oxidációt okoz még ilyen rövid (pár perc) idő alatt is, ezért eltávolítása különösen fontos a mérési pontosság növelése céljából.



17. ábra: Csőkemence és szigetelés

A kísérletekhez egy Nikon D90 típusú, digitális tükörreflexes fényképezőgépet és egy AF-S DX Mikro Nikkor 85 mm f/3.5G ED VR típusú makroobjektívet használtam. A gép beállítása az első mérési pont előtt meg kell, hogy történjen. Fix blendét, automata záridő változtatással és fix alacsony ISO-val használtam. A fókusz távolság beállítása

egyszer történik meg, ami a kiértékelésben segít, azonban ha a minta helyet változtat két mérési pont között, akkor a képek már legnagyobb valószínűséggel éleetlenek lesznek, a mérést nem lehet elfogadhatónak tekinteni.

3.1 Ötvözet alapanyagainak kiválasztása

Az általam kiválasztott ötvözetek egy, a Járműgyártás és –javítás Tanszéken folyó méréssorozatba való bekapcsolódást tesznek lehetővé. Korábban megtörtént az ezüst-ón ötvözetsor vizsgálata melyből a kapott eredmények biztatóak. Az ezüst-kadmium, ezüst-indium, ezüst-ólm ötvözetek mérései hasonló eredményeket hoztak, így kézenfekvő volt, hogy a keményfémforrasztás területén az ezüst és a réz, a lágyforrasztás terén legjelentősebb forrasztanyagként számotartott ón elemekből a réz-ón (18. ábra) ötvözetsor nedvesedési tulajdonságai kerüljenek további vizsgálatok alá.

AZ ELEMEEK PERIÓDUSOS RENDSZERE																		2							
1 H Hidrogén 1.00794																	2 He Hélium 4.003								
3 Li Litium 6.941	4 Be Berillium 9.012182															5 B Bór 10.811	6 C Szén 12.0107	7 N Nitrogén 14.00674	8 O Oxigén 15.9994	9 F Fluor 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797				
11 Na Szódium 22.989770	12 Mg Magnézium 24.3050															13 Al Alumínium 26.981538	14 Si Szilícium 28.0855	15 P Foszfór 30.97376	16 S Kén 32.066	17 Cl Klór 35.4527	18 Ar Argon 39.948				
19 K Kálium 39.0983	20 Ca Kalcium 40.078	21 Sc Szkatium 44.955910	22 Ti Titán 47.867	23 V Vanádium 50.9415	24 Cr Krom 51.9961	25 Mn Mangán 54.938045	26 Fe Vas 55.845	27 Co Kobalt 58.933200	28 Ni Nikkel 58.6934	29 Cu Réz 63.546	30 Zn Cink 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germánium 72.61	33 As Arzén 74.92160	34 Se Szelen 78.96	35 Br Brom 79.904	36 Kr Kripton 83.80								
37 Rb Rubidum 85.4678	38 Sr Stroncium 87.62	39 Y Ittrium 88.90585	40 Zr Cirkónium 91.224	41 Nb Nióbium 92.90638	42 Mo Molibdén 95.94	43 Tc Technécium (98)	44 Ru Ruténium 101.07	45 Rh Ródium 102.90550	46 Pd Palládium 106.42	47 Ag Ezüst 107.8682	48 Cd Kadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Ón 118.710	51 Sb Antimon 121.760	52 Te Tellúr 127.60	53 I Jód 126.90447	54 Xe Xenon 131.29								
55 Cs Cézium 132.90545	56 Ba Bárium 137.327	57 La Lantán 138.9055	58 Ce Cérium 140.116	59 Pr Praseodimium 140.90768	60 Nd Neodimium 144.24	61 Pm Prométium (145)	62 Sm Szamárrium 150.36	63 Eu Eurórium 151.964	64 Gd Gadolínium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Diszprórium 162.50	67 Ho Holmrium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Tólium 168.93421	70 Yb Mterbium 173.04	71 Lu Lutecium 174.967									
87 Fr Francium (223)	88 Ra Rádium (226)	89 Ac Aktínium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	(269)	(272)	(277)														
58 Ce Cérium 140.116	59 Pr Praseodimium 140.90768	60 Nd Neodimium 144.24	61 Pm Prométium (145)	62 Sm Szamárrium 150.36	63 Eu Eurórium 151.964	64 Gd Gadolínium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Diszprórium 162.50	67 Ho Holmrium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Tólium 168.93421	70 Yb Mterbium 173.04	71 Lu Lutecium 174.967												
90 Th Tórium 232.0381	91 Pa Protaktínium 231.03588	92 U Urán 238.0289	93 Np Neptúnium (237)	94 Pu Plutónium (244)	95 Am Amerícium (243)	96 Cm Kürrium (247)	97 Bk Berkélium (247)	98 Cf Kalifornium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelévium (258)	102 No Nobélium (259)	103 Lr Laurencium (262)												

29	2 8 18 1
Cu	
Réz	
63.546	

50	2 8 18 4
Sn	
Ón	
118.710	

18. ábra: Mengyelejev féle periódusos rendszer, a kiválasztott elemek [23]

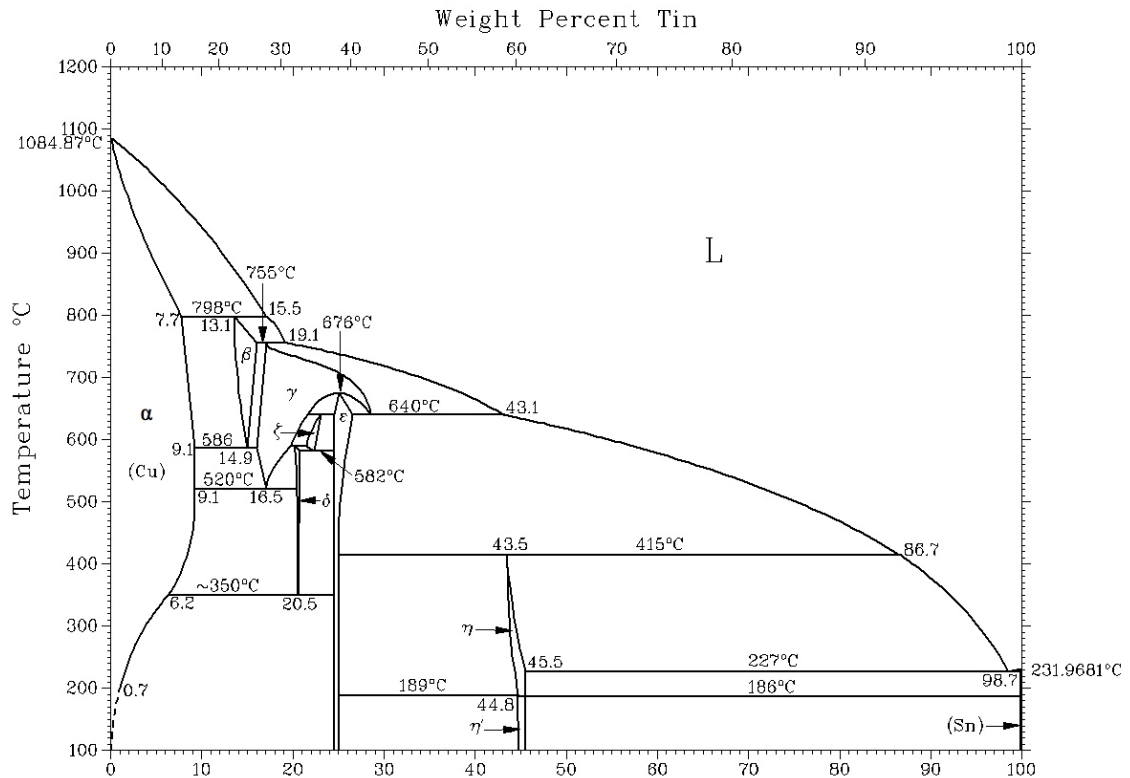
Bekapcsolódok továbbá a Miskolci Műszaki Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának Nanotechnológiai Tanszékén a Dr. Kaptay György által jelenleg kidolgozás alatt álló, a világon egyedülállónak számító elméleti peremszögmérő szoftver validálásába is.

Amiről az általam végzett peremszögmérések, a nedvesedési tulajdonságok vizsgálata szól, az valójában egy, a fázisok közötti változás jelenségére magyarázatot adni kívánó összefüggés.

Az egyensúlyi fázisdiagramok likvidusz vonala fölött egyes kutatók szerint az olvadék állapotban lévő ötvözet szerkezete egységes, az olvadék anyagi tulajdonságai azonosak, egyfázisú olvadék van a rendszerben [8]. Ezen elméletet képviselők szerint a szilárd oldatnak nincsen hatása az egyfázisú olvadéokra. Világos tehát, hogy ennek az állításnak, illetve az ezzel szemben álló elméletnek, mely szerint a likvidusz fölött is hatással van az olvadék tulajdonságaira az alatta található szövetszerkezet- de természetesen minél tovább haladunk a likvidusztól ez a hatás annál gyengébbé válik - a magyarázatát a likvidusz hőmérsékletének közvetlen környezetében kell keresnünk. A vizsgálat tárgya tehát, hogy a szilárd fázisban lévő fázisállapotok milyen hatással vannak az olvadék állapotban mérésre kerülő nedvesedési peremszög értékére [5].

Ez egy elméleti feltevés, a tudomány jelen állása szerint nem bizonyított egyértelműen helyes-e ez a nézőpont, azonban gyakorlati tapasztalatok alapján megközelítve a kérdést kísérleteim során fókuszálva a szilárd oldat tartomány vizsgálatára, valamint az egyfázisú mezők fölött lévő olvadékok és a kétfázisú összetételek nedvesedésének változásaival kívánom bizonyítani, hogy a likvidusz fölött sem szűnik meg a szövetszerkezet hatása az olvadék tulajdonságaira.

A réz-ón ötvözet sor egyensúlyi fázisdiagramja a 19. ábrán látható.



19. ábra: Réz-ón fázisdiagram [25]

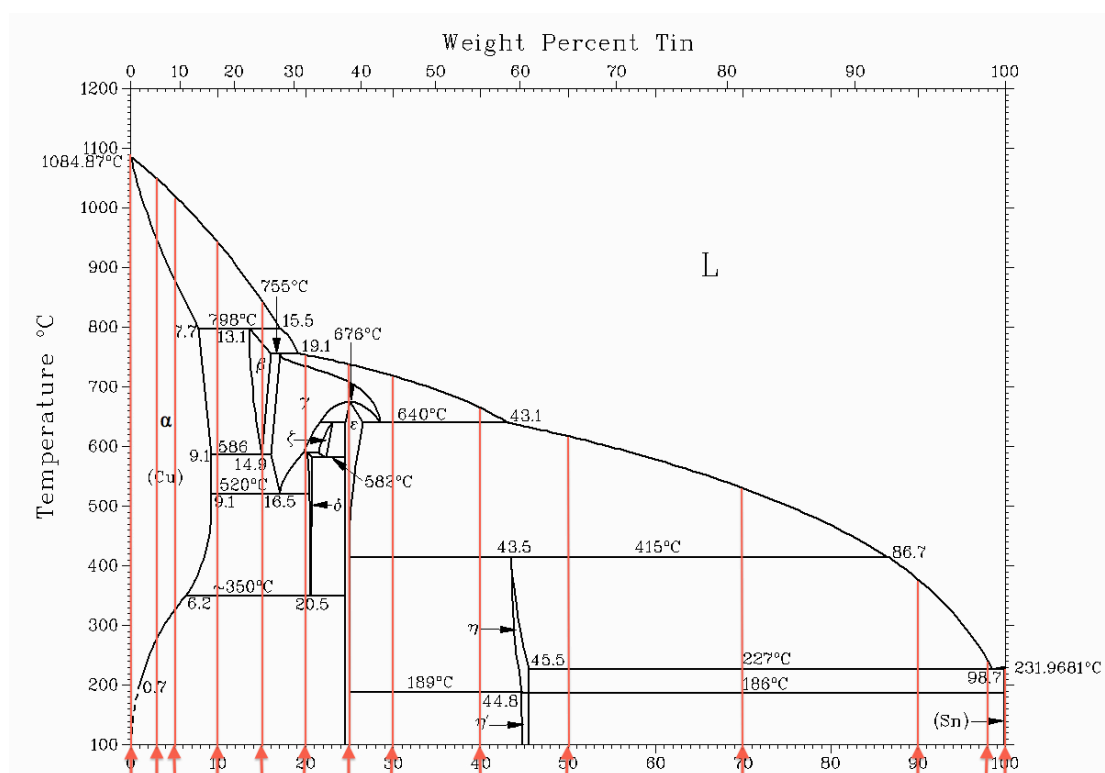
A fázisdiagramban az összetétel és a hőmérséklet függvényében jelenítjük meg az ötvözetet. Látható, hogy sok fázis és szövetelem található a diagramon, így az egyfázisú rendszert kétfázisú követ elmélet szerint több ilyen változást is meg tudunk figyelni. Eddigi tapasztalatok alapján az átmeneteknél a peremszögben mindig ugrás következik be. Vizsgálódásaink során a megolvadt állapot közvetlen környezetében lévő anyagi tulajdonságok utalnak arra, hogy az egyfázisú olvadékban igenis van a szilárd oldatnak hatása [19].

A vizsgálatokhoz az ötvözetek úgy kerültek kiválasztásra, hogy azok külön fázisban legyenek, nevezetesen összetételükkel helyezkedjenek el (20. ábra).

Az 1. táblázat tartalmazza a kiválasztott ötvözetek összetételét.

1. táblázat: Vizsgált ötvözetek összetétele

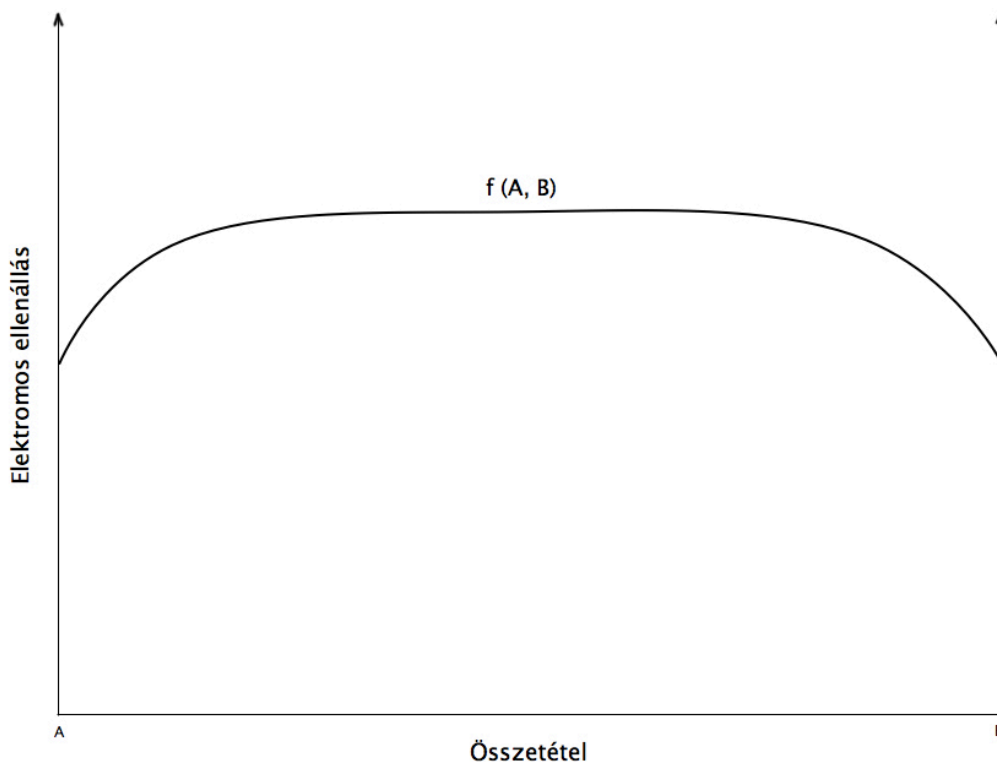
Kiinduló fém	Oldott anyag	Oldott anyag mennyisége (at. %)
Cu	Sn	0, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 70, 90, 98, 100



20. ábra: A kiválasztott összetételű anyagok réz-ón fázisdiagramban ábrázolva

Látható tehát, hogy a szilárd oldatban elhelyezkedő 3-5% ónnal ötvözött rézötvözetek egy fázisban vannak. Több fizikai tulajdonság, de legfőképp az elektromos ellenállás változása egyértelmű, a fémek elektromos és hővezetőképessége jó. Ez a két tulajdonság gyakran együtt áll fenn, mivel a szabad elektronok mindkét tulajdonságban jelentős szerepet töltenek be. Az elektronszerkezet megváltoztatása szisztematikusan rontja az anyag fajlagos elektromos vezetőképességét (reciprokát véve a fajlagos elektromos ellenállását).

Ez akkor is fennáll, ha egy nálánál jobban vezetővel kezdjük el szennyezni. Jelleghelyes diagramként (21. ábra) ezt a következőképpen tudjuk ábrázolni korlátlanul oldódó fémek fajlagos ellenállás változására (ρ) tekintve (réz-ón esetében ezt vehetjük modellnek).



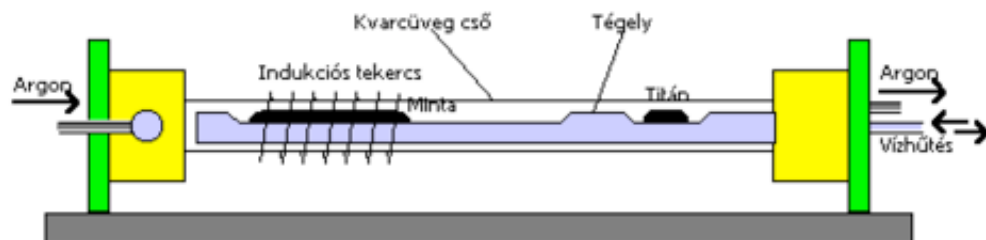
21. ábra: Elektromos ellenállás és összetétel összefüggése

Az összetétel függvényében kis ötvöztartalomig folyamatosan romlik a vezetőképesség, majd beáll egy közel állandó értékre, amit követően a másik alkotónál ugyanez a folyamat figyelhető meg. Az a jelenség, hogy kis ötvöztartalomnál van „ugrásszerű” változás (romlás), annak tudható be, hogy az elektronszerkezetet megváltoztattuk.

3.2 A mérési ciklus leírása

1. A vizsgált ötvözetek előállításának első lépése az alapanyag választás. 99,96% tisztaságú ónt, és 99,99% tisztaságú rezet használtam fel a minták előállításához. Ezek az összetételek költség és pontos mérés tekintetében már kellő pontosságot

képviselnek, ugyanis ennél tisztább anyagok gyakorlatilag alig adnának pontosabb eredményt (a mérést, kiértékelést terhelő hibák egy nagyságrenddel nagyobb befolyással bírnak), viszont árban 5-10-szeres növekményt jelentenek. A minták elkészítésekor 5,500 g tömeg elkészítésére törekedtem. Ettől kismértékű eltérés előfordul, $\pm 2\%$, azonban ez nem jelentős, a mérések pedig amúgy is az ebből kimért mintákból készülnek. A minták alapanyagait hidegvágóval, ráspollyal, reszelővel, különböző érdességű csiszolópapírokkal munkáltam meg, hogy a kívánt tömeget kiadják. Fontos, hogy kis darabok – reszelékek- ne kerüljenek bele, mert túl kicsi anyagrészek esetén az ötvözetkészítés során nem alakulnak ki megfelelő örvényáramok (ha a szemcseméret kisebb a behatolási mélységnél, a megolvasztás nem jön létre). A részemre biztosított hidegtégelyes olvasztásnál (elvi felépítés a 22. ábrán látható) a mintatartó és a fűtőszál vörösrézből készül (jó hővezetési tényező miatt), folyamatos hűtővíz áramoltatás pedig a túlmelegedés ellen megoldott [22]. Az ötvözetek elkészítését az MTA SZFKI segítségével a KFKI-ban végeztem, ahol a hidegtégelyes olvasztó berendezés és a szakmai támogatás rendelkezésre állt.



22. ábra: Hidegtégelyes olvasztó berendezés elvi felépítése [22]

Az indukciós melegítés előnye, hogy az áram csak a tekercs felületén folyik, amit egy kézi mozgatóeszköz segítségével tudunk a minta és a titán között mozgatni. A behelyezéskor betesszük a titán segéddarabot és a mintatartó tégelybe a kimért, gondosan ellenőrzött összetevőket. A kisebb darabokat tesszük alulra, a nagyobbakat ráhelyezzük. Lezárást követően 5 perces argon gázzal történő átöblítés következik. A hevítés elkezdésekor a tekercset a titán fölé helyezzük, majd így hevítjük fel. A titán megköti az oxigént, így

csökkenthető a mintán maradó oxigén mennyisége, ami oxidációhoz vezet. Ez a folyamat 1-2 percet vesz igénybe, majd az indukciós tekercs pozícióján változtatva elkezdjük összeolvasztani a réz-ón darabokat. Az összeolvadás folyamatában látható örvényléseknek köszönhetően lesz az ötvözet szerkezete homogénabb, melynek mértékét úgy tudjuk növelni, ha az eljárást néhány alkalommal megismétljük úgy, hogy az újbóli hevítés előtt fordított helyzetben helyezzük vissza a mintatartóba. Természetesen ha a tetején képződött oxidréteget finomcsiszolópapírral eltávolítjuk, úgy tudjuk csökkenteni az ötvözet oxidtartalmát.

2. Az elkészített öntecsekből készíthetők el a minták. A mintaméret, mintatömeg meghatározásakor tapasztalati alapon a 0,235-0,240 g-os tömegintervallumba eső próbadarabok kialakítása a következő lépés. A minták elkészítéséhez használt szerszámokat etilalkohollal tisztítottam el a különböző ötvözetek megmunkálása között, így próbáltam az összetételen a legkisebb változtatásokat is elkerülni. A minták tömege ebbe a szűk intervallumba esve lényegében közel azonos térfogatot eredményez (természetesen a réz-ón sűrűségkülönbség az ötvözetsoron „haladva” látható azért). Fontos, hogy legyen egy alapja a mintának, illetve minden oldala meg legyen csiszolva, felületi oxidáció ne legyen rajta.
3. A szilárd fázisként kiválasztott grafit szubsztrát a használatot megelőzően előkészítést igényel. A felületét csiszolással és polírozással karcmentessé kell alakítani, közben ügyelve, hogy az élek merőlegessége megmaradjon. *(a szubsztrát felületéről részletesen a 4.1.1 Felület minőség c. fejezet számol be).* Ezt követően 96%-os tisztaságú etanollal (C_2H_5OH) került letisztításra a rajta maradó finom grafitpor réteg.

A peremszögre hatással van a grafit szubsztrát felületi érdessége, így ennek ismerete azért is szükséges, ha más mérési eredményekkel össze akarjuk hasonlítani a kapott eredményeket.

A kerámia tartóra helyezett szubsztrát, és az arra helyezett minta pozíciója fontos. A vízszinteség beállítása, aminek jelentősége korábban ismertetésre került itt számít leginkább. A kemencébe való behelyezést követően a vákuumkamra lezárása következik, majd az üveg ellenőrző nyíláson át, már a

fényképezőgép optikáján keresztül egy ellenőrzés. Ez fontos amiatt is, mert a minta legurulhat, illetve mert a vízszintességet ekkor lehet még egyszerűen korrigálni.

4. A vákuumkamra terének oxigén mentesítésének érdekében többszöri vákuumozásra és nagy tisztaságú argonnal való átöblítése a teendő. Négy átöblítéssel és vákuumozással tekintetem a gáztérben lévő közegre inert gázként. Több átöblítés már nem változtatott volna jelentősen a bent lévő gázkeverék összetételén. A leszívási folyamat időszükséglete kb. 8 perc, majd következik az argonnal való feltöltés és 2,5 mbarig való leszívás. A legkisebb elérhető vákuumig tartó leszívás után légköri nyomásig felöltöttem argonnal a vákuumkamrát.

A kamra falán, a mintán, a szubsztráton, a berendezésben lévő felületeken megtapadó oxigén molekulák eltávolítása lényegében a nagy sebességgel beáramló argongáz árammal történik. Természetesen ez is csak egy határig jelent javulást, ugyanígy egy határig tudunk csak az előzőnél nagyobb vákuumot létrehozni, hiszen a vákuumszivattyú paraméterei véges értékek.

5. A kamra előkészítését követően a folyadékűtés térfogatáramát beállítjuk. A felfűtés a kívánt hőmérséklet megadásával kezdődik. Az első mérési hőmérsékletnél a fényképezőgéppel beállítjuk az élességet, majd elkészítjük a felvételt. Célszerű egy-két percet várni a hőmérséklet elérése után, hogy a csepp egésze átvegye a hőmérsékletet, így pontosítunk a mérésen. Az automata hőmérsékletszabályzót használva emeljük több lépcsőben a hőmérsékletet a kívánt értékre, majd a felvételeket elkészítjük a már vázolt módon. Rögzítésre kerül továbbá a kemence hőmérsékletének mérése is, aminek nem megfelelő emelkedése utalhat az elégtelen hűtőközeg áramlásra.
6. A mérések elvégzése a kiértékeléssel ér véget. Ennek részletes tárgyalása az *2.6.1 Automatikus peremszögkiértékelés* c. fejezetben olvasható.

4. Kísérleti eredmények

4.1 Peremszög értéket befolyásoló jelenségek

A kialakuló peremszögértéket befolyásoló tényezők közül a felületi minőség és az oxidáció a két fő tényező, amivel a mérések megkezdésekor, még a kiértékelés előtt foglalkozni kell. Külön kiemelendő, hogy az irodalomban található értékek összehasonlíthatóságánál a felület anyaga, a felület minősége meghatározó feltétel.

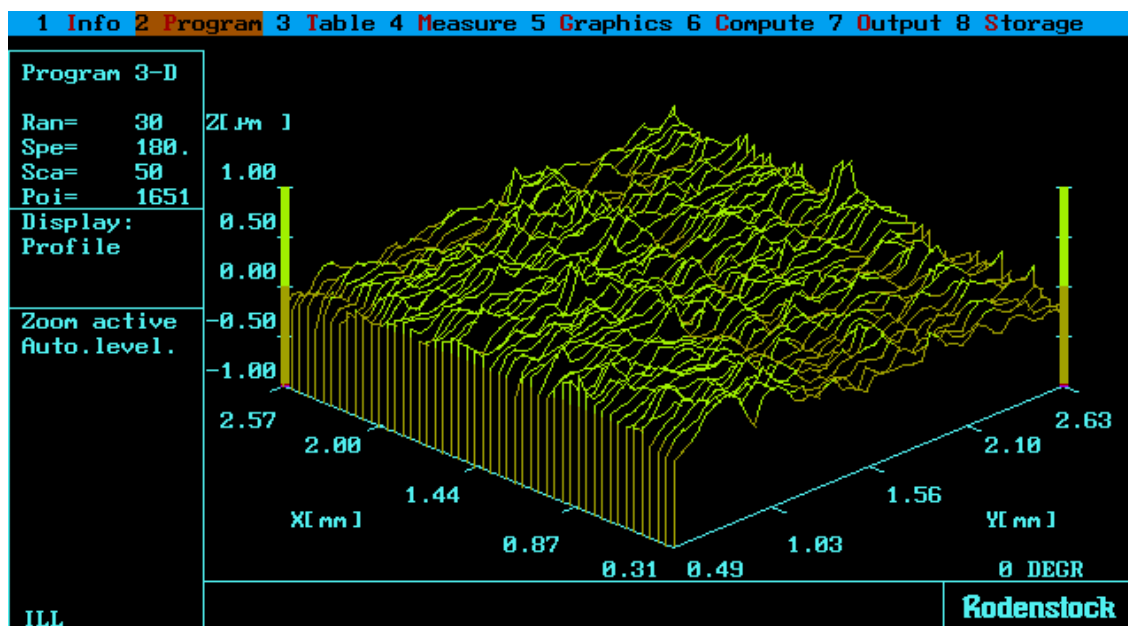
4.1.1 Felület minőség

A szilárd fázis felületi minősége befolyásolja a kialakuló olvadékcsepp nedvesítésének mértékét. A vizsgálandó minták szubsztrát anyaga grafit, melynek felületét finom, 2500-as csiszolóvászonnal, ezt követően polírozással tettem karcmentessé. majd a rajta maradó grafitpor réteget etanollal eltávolítottam.

Mivel a felületi érdességnek jelentős hatása van a peremszögre, ezért fontosnak tartottam megvizsgálni, hogy az egyes előkészítések között milyen eltérések vannak, és ezek milyen módon befolyásolják az egyes méréseket. Mivel a minták között elegendően kicsi különbséget hozott a vizsgálat, így az előkészítés megfelelőnek tekinthető. A vizsgálatához használt eszköz a Járműgyártás –és Javítás Tanszék diagnosztikai laboratóriumában található Rodenstock RM600-as lézeres felületi topográf, a hozzá tartozó V2.22-es verziószámú kezelőfelületet biztosító és egyben kiértékelő programmal (23. ábrán látható a felület).

Az ismertetett módon előkészítettem 6 darab szubsztrát felületét, majd kiválasztottam 4 darabot véletlenszerűen, hogy a vizsgálatot azokon végezzem el. A vizsgálat szisztémája a következő volt:

- egy szubsztráton két újrabeállással végzem el a vizsgálatot amely így nem ugyanott fog végbemenni
- 16 mm^2 -es területet jelöltem ki vizsgálandó felületként $30\text{ }\mu\text{m}$ -es felbontással
- véletlenszerűen kiválasztottam a felületről 4 db profilt.

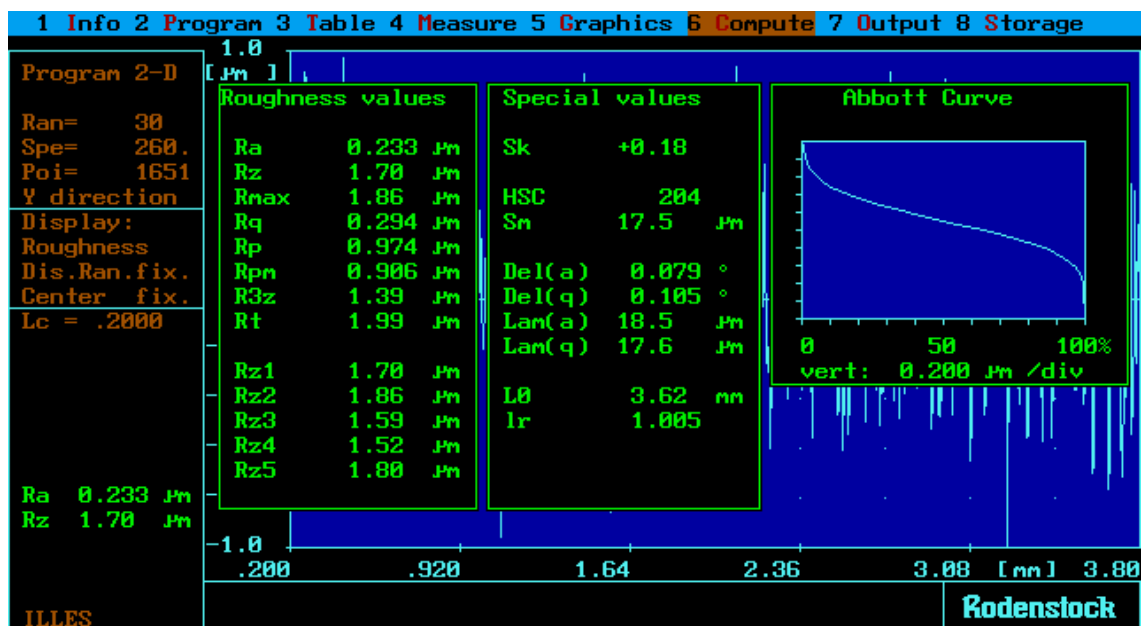


23. ábra: GrafIt szubsztrát képe felületi topográffal vizsgálva

A 4 szubsztrát összesen 8 (+1 teszt) vizsgálatot eredményezett, vizsgálatonként 4 metszősík mentén való kiértékeléssel, ami összesen 32 db kiértékelést jelent. Ezt a volument elegendőnek találtam az egész méréssorozathoz felhasznált szubsztrátok átlagos felületi érdességének, felületi tulajdonságainak extrapolálására.

A mérés hibáit alapvetően redukálni tudjuk a lézeres felületi topográf hibáira, illetve a kiértékelő rendszer hibáira, alapvetően a kiértékelés automatizáltsága miatt emberi hiba a vizsgálatba nem kerül. A megvizsgált tartomány mérete nagyobb, mint a csepp és a szubsztrát érintkezési felülete, valamint mivel az újrabeállást követően egy másik felületet is megvizsgálunk, így tulajdonképpen növeljük a megvizsgált felület méretét.

A nedvesedési peremszög értékét $\Theta_0 < 90^\circ$ között az érdesség csökkenti, míg $\Theta_0 > 90^\circ$ esetén növeli [9].



24. ábra: Kiválasztott profil jellemző értékei

Nedvesedési tulajdonságok vizsgálatokor három értéket szoktak a szakirodalomban kiemelni (2. táblázat). Az R_a értéke az észlelt profil pontjainak a középvonaltól mért átlagos távolsága az alaphossz tartományban. λ a vízszintes fő hullámhosszt, l_r pedig egy arányszám a profil valódi és látható hossza között.

2. táblázat: Szubsztrát lézeres topográfával mért felületi mutatói

Szubsztrát anyaga	R_a [μm]	λ [μm]	l_r [-]
C	$0,238 \pm 0,007$	$17,02 \pm 0,52$	$1,006 \pm 0,001$

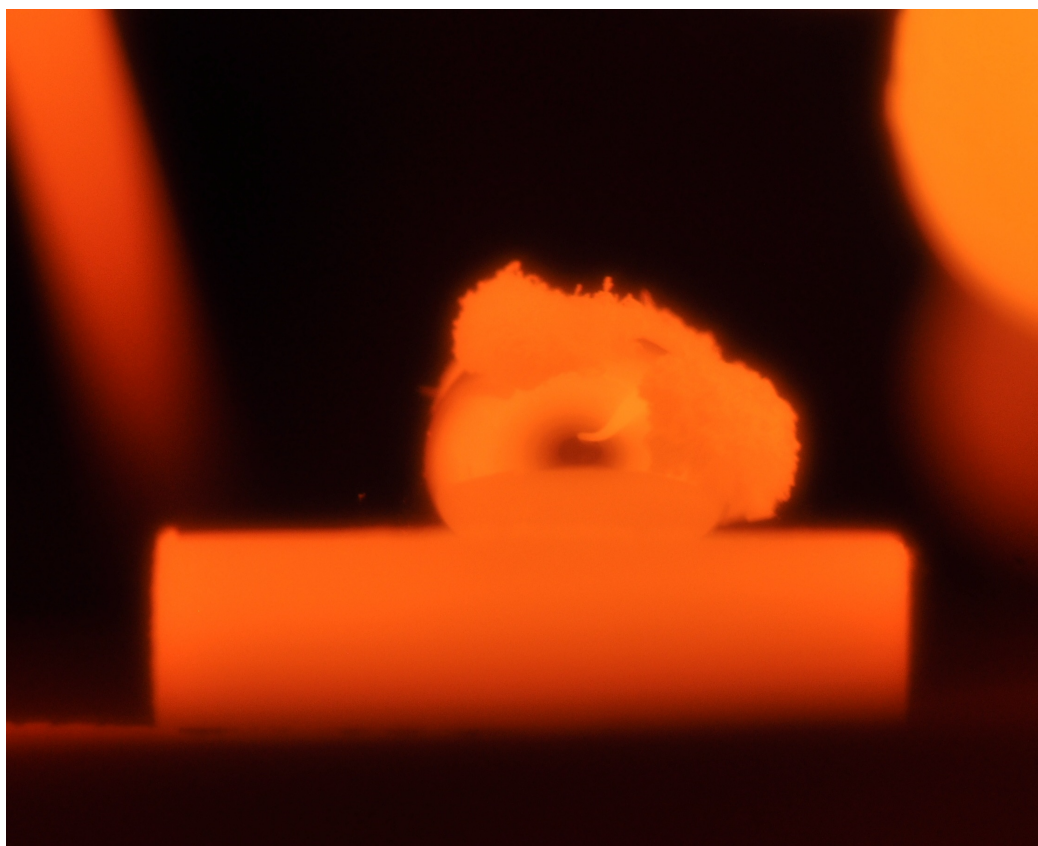
4.1.2 Oxidáció

Az oxidációs hajlam anyagoként eltérő, bizonyos anyagok esetében már szobahőmérsékleten is oxidréteg képződhet. Forrasztásos kötések elkészítésekor a folyasztószer feladata a felületen meglévő és a forrasztási hőmérsékleten képződő oxidréteg eltávolításával illetve a képződés megakadályozásával a forrasztandó felületet megtisztítsa, elősegítse az alapfém nedvesítését és a forrasztanyag szétterülését [10].

A minták elkészítésekor már említésre került, hogy az alapanyag teljes felszínének a csiszolásával távolítjuk el az oxidréteget. Peremszög mérés esetén a vákuumkamrában bent maradó oxigén oxidréteget képez a megolvadt csepp felületén (ez látható a 25.

ábrán), amely befolyásolja a nedvedesési tulajdonságokat, a kialakuló peremszög értékét [16].

Forrasztásos kötések készítésekor, többkomponensű anyagok előállításánál nagyon fontos jelenséggé kell ezzel számolni. Ha a létrejövő oxidréteg vastag, akkor az olvadás során oxidálódott a fém felülete. Vékony réteg esetében nanomiliméteres oxidréteg szigetek jönnek létre, látszólag sima felület alakul ki, azonban bármilyen vékony is ez a réteg, megakadályozza a szubsztrát és a tiszta folyékony fém kapcsolatát, így változtatja a peremszög értékén, befolyásolja a mérés pontosságát [20].



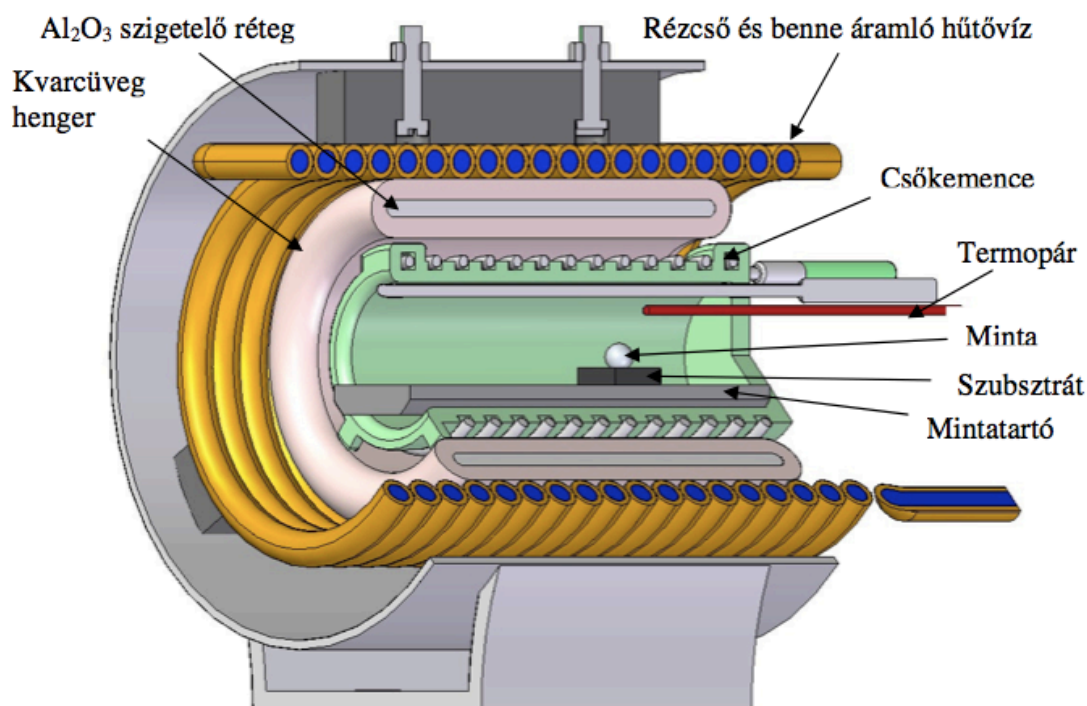
25. ábra: Cu50Sn50 olvadék fázis felületén látható oxidréteg 1100°C-on

A mérőberendezés ismeretetésekor az oxigén teljes eltávolítását és inert gázközeg létrehozását már ismertettem. Ez a feladat nem fog tökéletesen végbemenni, ugyanis a berendezés belső felén, a behelyezett tárolón, mintán is megtapadnak az oxigén molekulák. Az argon átöblítés az oxigén jelentős részét eltávolítja, azonban ez a folyamat nem megy végbe tökéletesen. A hőmérséklet növekedésével együtt a kamra és a berendezés egyéb részeinek felületéről az oxigénmolekulák elkezdnek leválni majd a mérőtér gázterébe bekerülve a minta felületén oxidréteget képeznek. Az így létrejövő

oxidréteg szigetek áramlása látható az alább fényképen, ahol a mozgást a cseppen belüli áramlások biztosítják.

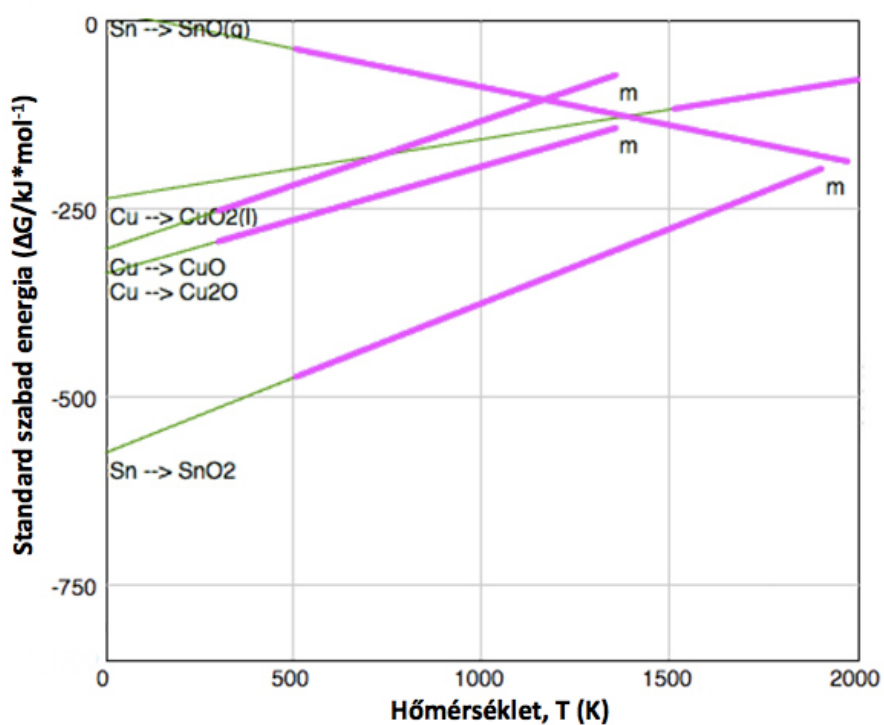
Az előző években a csőkemence szigetelése úgy került átalakításra, hogy a szigeteléshez felhasznált anyag a magas hőmérséklettel szemben ellenálló legyen, felülete a minél kisebb fajlagos felület elérése miatt a lehető legsimább legeyn, illetve hővezetési tényezője alacsony legyen. A belső tér felületének csökkentésével a pórusokban megtapadó oxigén mennyisége csökkent, így a vákuumkamra gázterében kevesebb, a mérést befolyásoló oxidréteg tud kialakulni.

Az így módosított, pontosabb mérést lehetővé tevő kemence szigetelés a 26. ábrán látható.



26. ábra: Csőkemence és szigetelésének 3D modellje [24]

Az oxigénfelvevő képességek alakulása az alábbi Ellingham-diagramon (27. ábra) látható, oxidossági hajlam, hőmérséklet függvényében. A diagramon látható, hogy az ón oxigén felvevő képessége nagyobb, mint a rézé, ezért a minták felületén, illetve magukban a mintában az oxidossági problémák elsősorban az ónnál jelentkeznek. Ez ad magyarázatot arra, hogy a réz-ón ötvözet soron a tiszta réztől a tiszta ón felé haladva, a mérések elvégzése közben az oxidossági problémák egyre jelentősebbek lesznek.



27. ábra: A vizsgálatban részt vevő anyagok Ellingham-diagramja [26]

Érdekes, hogy bizonyos ötvözeteknél néhány esetben (kis ónötöző tartalom - 3-5% esetén) az ón oxidációja az egész csepp kialakulásának megakadályozását is okozta. Ennek oka eddig ismeretlen, további irodalom kutatással próbálom az okát megtalálni.

4.2 Fázisdiagramok

Egy anyag fázisdiagramja az adott anyag halmazállapotait mutatja egy p-T diagramon. Ezek a fázisdiagramok alapvető információkat adnak egy anyag fázisairól, azok viszonyairól. Kétalkotós ötvözeteket nem tudnánk megjeleníteni ebben a formában, ezért kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramot használunk. A fázisdiagram területei, a fázishatárok helyzete fontos információkat tartalmaznak.

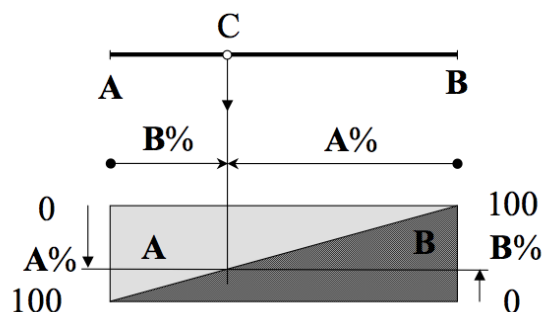
4.2.1 Kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramok

Kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramok ábrázolására lehetőségünk van két termodinamikai állapothatározó függvényében. A harmadik változót, a nyomásváltozást elhanyagolhatjuk, ez az egyszerűsítés megengedhető, ugyanis a fázisdiagramok önmagukkal párhuzamosan tolódnak el nyomásváltozás hatására. Így a hőmérséklet és a vegyi összetétel az, amelyek a vizsgált rendszer lehetséges fázisainak létét befolyásolják [8].

A Gibbs-féle fázisszabály egyszerűsített alakja a következő:

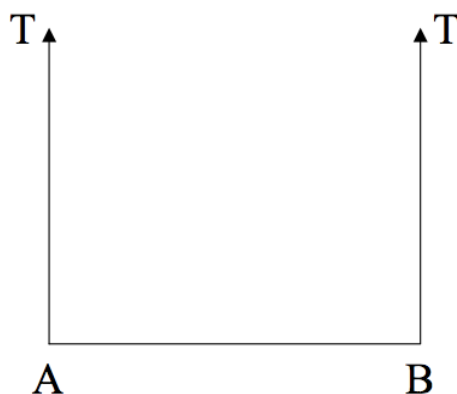
$$F + Sz = K + 1 \quad (20)$$

Egy tetszőleges egyenes szakasz segítségével könnyedén ábrázolhatjuk a kétalkotós rendszer (az alkotók a továbbiakban: A és B) vegyi összetételét. A szakasz egyik végpontja szimbolizálja az egyik komponenst ötvözetlen állapotban, a másik végpontja a másikat. Ez alapján a szakasz két végpontja között minden egyes pont egy meghatározott arányú elegyét jelenti a két komponensnek. Ez látható a 28. ábrán.



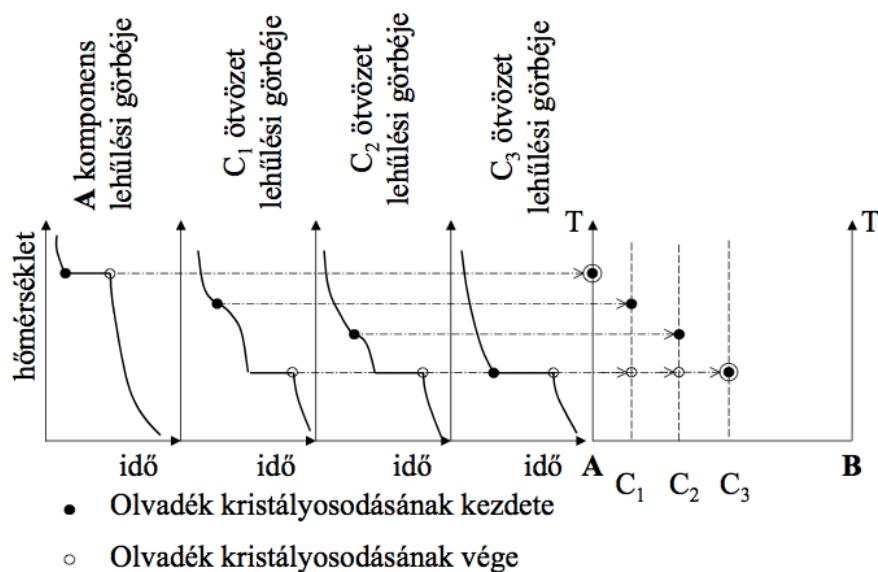
28. ábra: Két alkotós rendszer vegyi összetételének ábrázolása [8]

A szakaszon felvett C pont és a B végpont közötti távolság az A komponens mennyiségével, a C pont és az A pont közötti távolság a B komponens mennyiségével arányos. Ha erre az egyenesre merőleget állítunk és a rendszer hőmérsékletét ábrázoljuk a függőleges tengelyen, akkor a diagram (29. ábra) egész területén minden egyes pont egy hőmérséklet értéket és egy vegyi összetételt jelöl ki, amely az adott hőmérsékleten az A és B komponensből álló rendszer fázisállapotát meghatározza [8].



29. ábra: Kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram tengelyeinek felépítése [8]

Valódi fázisdiagramok meghatározására többféle módszer alapján van lehetőség. A lehülési görbék felvételét alkalmazó módszert véve a vizsgálatra kiválasztott két komponens módszeresen változtatott összetételű elegyeinek mindegyikét meg kell olvasztani, majd hűlésük során mérni kell az ötvözet hőmérsékletét az idő függvényében. Ha a lehülési görbe (30. ábra) felvételekor valamilyen módszerrel vizsgáljuk az elegy halmazállapotának változását, akkor hozzárendelhető a lehülési görbék egyes pontjaihoz az olvadék kristályosodásának kezdő és befejező hőmérsékletét.



30. ábra: Lehűlési görbék [8]

Egy vonallal összeköthetők azok a pontok, amelyek a hőelvonás során a kristályosodás kezdő hőmérsékletét jelzik. Ebből a pontsorozatból kapjuk meg az ún. likvidusz vonalat, ami azt a legalacsonyabb hőmérsékletet jelzi, ahol az ötvözet még 100 %-ban folyékony halmazállapotú.

A kristályosodás befejező hőmérsékleti pontjait összekötve megkapjuk az ún. szolidusz vonalat, amely alatt a szilárdoldat fázis területe van és amelynek két végpontja nem az egyenesen van, hiszen az alkotók kristályosodásának befejező hőmérséklete a tiszta anyagra nézve ennél magasabb hőmérsékleten kezdődik és fejeződik be [8].

4.3 Nedvesedés vizsgálata réz-ón ötvözetekben

Az olvadék csepp nedvesedési tulajdonságainak vizsgálata grafit alapon történik, így a kapott réz-ón peremszögértékek nem összevethetőek egyéb más alapokon (pl. kerámia, fém) végzett mérési eredményekkel, tehát például forrasztási környezetben kialakulóval sem.

A csepp kialakulásának folyamata az olvadási hőmérséklet interpolált értékénél megfigyeléseim szerint általában nem indul el egyértelműen ($T_{\text{opCu}} = 1083^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{opSn}} = 232^{\circ}\text{C}$). Ebben befolyásoló szerepe van a felületen kialakuló oxidrétegnek (lásd 4.1.2-es fejezet). Az oxidréteg olvadási hőmérséklete magasabb, annak rétegvastagsága nagyban befolyásolja, hogy a minta milyen hőmérsékleten tud egészében átolvadni.

Néhány ötvözetnél ez az elfogadhatónál nagyobb mértékben tolta ki a cseppkialakulás hőmérsékletét, ilyenkor a mérést megszakítottam, a kemencét visszahűtöttem így a mérést nem-megfelelőnek nyilvánítottam.

A korábban ismertetett módokon készítettem el az ötvözeteket, valamint végeztem a kísérleteket. Elsődleges vizsgálatnak tekinthető a fényképezőgépen keresztül vizsgált kép ami alapján a mérést végző személy azt vizuálisan, tapasztalatok alapján meg tudja állapítani, hogy a mérés látszólag rendben zajlik-e. Ilyen például az olvadáspont vizsgálata, minta-csepp elmozdulás, stb. A fázisdiagram likvidusza mentén végig követhető, hogy adott összetételnél milyen elméleti olvadáspont adódik. Ez egyfelől a felületi oxidációtól, másfelől pedig az anyag pontos összetételétől is függ. Mivel helyenként meredek a likvidusz, így ott nagyon kis összetétel eltérés is okozhat jelentősnek számító (5-10-15°C-os) olvadáspont csökkenést-növekményt – kizárólag ez utóbbit tapasztaltam (véltetően a felületi oxidáció, illetve a hőmérséklet lengés miatt).

4.3.1 Nedvesedési szög változása oldott anyag mennyisége szerint

Szilárd oldat tartományban a szerkezetre nézve most nem tiszta rézről, vagy tiszta ónról beszélünk, hanem az A komponens (28. ábra) rácsában helyezkednek el a B komponens atomjai. Ez fordított esetben természetesen a fázisdiagram másik oldalán fordítva van.

A réz-ón ötvözetsor 9,1%-os ón ötvözőtartalomig egy α -fázissal (α -szilárd oldat tartománnyal) rendelkezik, aminél egy szövetszerkezet változás tapasztalható. Ez egy külön fázis, ami most nem külön halmazállapotot jelent, hanem eltérő szerkezetet.

A kiválasztott 14 ötvözet közül 2 esik ebbe a tartományba (Cu₉₇Sn₃, Cu₉₅Sn₅) és egy éppen a tartományon kívül (Cu₉₀Sn₁₀) található. Mivel itt fázisváltozás tapasztalható, ezért külön érdemes a fázisdiagramnak erre a területére fókuszálni.

Az ötvöző növelésével a szisztematikusan megváltoztatott elektronszerkezet különféle változásokat okoz a közel hasonló anyagok között akkor is, ha azok egy fázisba esnek.

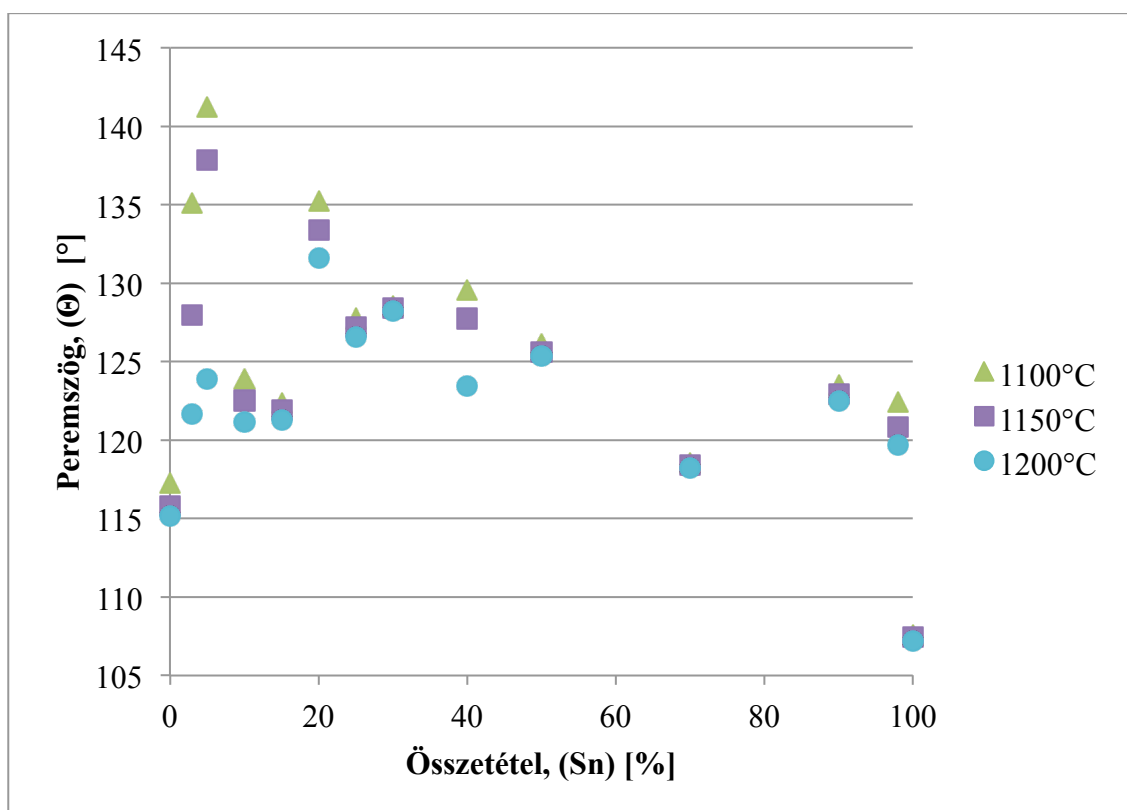
A réz-ón ötvözetsor fázisdiagramján 7 különböző fázist (β , γ , δ , ϵ , ζ , η , η') találunk. A kísérlet során megvizsgált ötvözetek összetételét úgy vettük fel, hogy minél több egyfázisú területek alatt legyen, mivel a köztes összetételű anyagok peremszög értékeivel így összevethetők a változás mértéke.

A 3. táblázatban látható, hogy mely fázisokban milyen összetételű - külön a méréshez legyártott- ötvözetek találhatók.

3. táblázat: Egyfázis tartományban lévő ötvözetek

	α	β	γ, δ	ε
Cu tartalom (%)	100, 97, 95	85	80	75

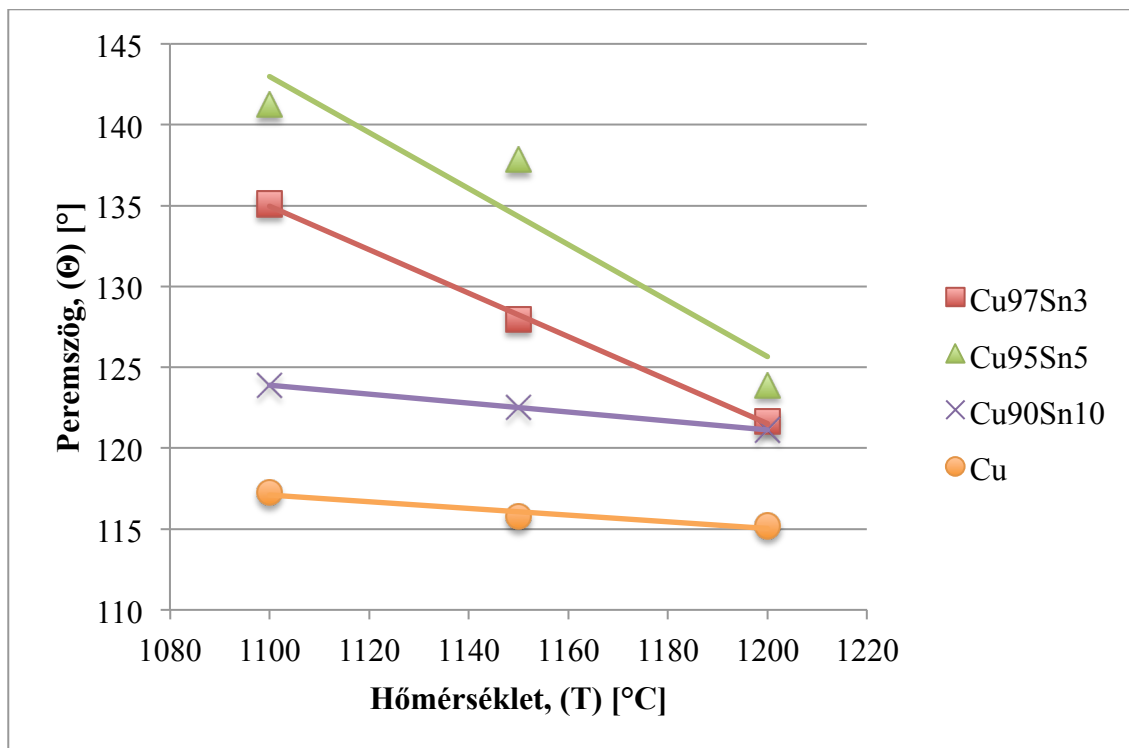
A kísérlet során vizsgált minták mindegyikének 1100, 1150 és 1200°C-on mértem a nedvesedési peremszögét. Ezek összefoglaló eredményeit tartalmazza a 31. ábrán látható diagram.



31. ábra: Nedvesedési peremszög értékek Cu-Sn összetétel függvényében, grafit szubsztráton

Tiszta réz esetén kicsi szórást láthatunk, alacsony tehát a hőmérsékletfüggés értéke. Mindössze 3%-os óntartalommal a Cu97Sn3 ötvözet peremszöge nagy ugrással emelkedik, a hőmérsékletfüggése is jelentősen nő. Ugyanígy a Cu95Sn5 esetében, ami az ötvözetsor legmagasabb peremszögértékét éri el -ezzel a legrosszabbul nedvesítő-, a hőmérsékletfüggése szintén kiemelkedően magas. A Cu90Sn10 már a Cu-szilárd oldat tartományon kívülre esik, látható, hogyhirtelen lecsökken a peremszög értéke (32.

ábra), a szórás is sokkal szűkebb tartományon belülre esik. Ekkor kétfázisú a rendszer, a szilárd oldat tartományon túl haladva, a β -fázison innen van az összetétel. A peremszög magasabb értékre ugrik vissza, mint tiszta réz esetén.



32. ábra Nedvesedési peremszög hőmérséklet függése Cu, 3, 5, 10 at. %-os Sn ötvözőtartalommal grafit szubsztráton

Cu85Sn15 hőmérsékletfüggése kisebb, a nedvesítési tulajdonságok nem változnak jelentősen, az összetétel szerint a β -fázis van hatással az olvadék tulajdonságaira.

Cu80Sn20 a γ -fázis felett van, látszik az egyfázis hatása, a nedvesedése jelentősen romlik, Θ értéke hirtelen megnő, a szórás kisebb, mint a szilárd oldatban lévő anyagok esetében. A γ -fázis egy nagy területet elfoglaló fázis, hatása az olvadéokra jelentős – mivel a vizsgálat hőmérséklete nincs távol a Cu80Sn20 olvadáspontjától-, ezt látjuk a peremszög nagy ugrásában és a hőmérsékletfüggés magasabb értékében. A kohéziós erő a nagyobb ötvözőtartalomnak köszönhetően megnő, a tömbi hatás az olvadék határfelületén is jelentkezik, a nedvesedés romlik.

Cu75Sn25 az ϵ -tartomány fölött található, csökken a peremszög, javul a nedvesedés, csökken a szórása. ϵ is egy nagy kiterjedésű fázis, erős hatással van az anyag tulajdonságaira, azért változik ilyen nagy mértékben a peremszög.

Cu70Sn30 kétfázisú tartományban van hőmérsékletfüggést alig tapasztalunk, nagyon kicsi a peremszög megváltozása.

Cu60Sn40 nagy hőmérsékletfüggést mutat, több mintát is kimérve azt tapasztaltam, hogy úgy viselkedik, mintha valamilyen egyfázis felett lenne. A nedvesedés romlik, az effektus felismerhető, azonban ez az összetétel a fázisdiagram alapján nincsen semmilyen fázisban. Mivel több kísérlet során is ez az effektus jelent meg, így annak kiderítésére, hogy itt mi okozza ezeket a változásokat elektromikroszkópos összetétel vizsgálatot terveztem, amire a következőkben kerül sor.

Cu50Sn50 esetében alacsony a hőmérsékletfüggés értéke, a nedvesedés jobb (a Cu60Sn40-hez képest), a rendszer kétfázisú tartományban van. Ekkor majdnem 500°C-kal van a vizsgálat hőmérséklete a likvidusz fölött, az alatta lévő szövetszerkezet hatása itt alig érzékelhető. Ez a fajta „lecsengés” érzékelhető Cu30Sn70 esetén is, a szórásmező egészen összehúzódik, nagyon alacsony a hőmérséklet függés értéke, a nedvesedés javul, a tiszta anyagokhoz képest itt a legjobb. Ekkor az ötvözés nem csak a tömbi állapot elektronok szintű stabilitását okozza, hanem következménye van a határfelületi energia csökkenésére, így tehát a csökkenő peremszögértékre, a javuló nedvesedésre.

Cu10Sn90 esetén a rendszer kétfázisú állapotban van, de közel a tiszta ónhoz. A peremszög megnő, a szórás némileg nagyobb, nedvesedése romlik. A vizsgált összetételek közül ez az utolsó réz tartalmú ötvözet, a Cu2Sn98 némileg jobban nedvesít, viszont a hőmérsékletfüggése nagyobb, valószínűsíthetően az ón szilárd fázis közelsége jelenik itt meg, valamint hogy egy eutektikus folyamat közelében van, ahol a likvidusz és a szolidusz egybeolvad.

Elérve a tiszta ónt ugrásszerű csökkenés látható, az elektronszerkezet nagy mértékű változása csökkenti a felületi feszültséget, a hőmérsékletfüggése alacsony, hiszen szilárd oldat tartományban van az anyag, közel 1000°C távolságra a likvidusztól.

A két legjobban nedvesítő anyag a tiszta ón és a tiszta réz, az ötvözött anyagok nagyobb hőmérsékletfüggést, illetve rosszabb nedvesedést mutatnak. Cu40Sn60 kivételével az

ismertett irányokban történik a változás, a szilárd oldat tartományban jelentős változás tapasztalható, majd abból kilépve ugrásszerű csökkenés. A likvidusztól távolodva, két fázisú rendszerben a csökkenő olvadásponti hőmérsékletek miatt az olvadék fázisban tapasztalható, mérhető jellemzők nagyon gyengén érzékelhetőek.

A különböző fázisok fölött lévő olvadékok szembetűnő változást mutatnak a nedvesedést vizsgálva, hőmérsékletfüggésük magas, nedvesedésük romlik.

4.3.2 Tömegcsökkenés, térfogatcsökkenés okozta változások hatásai

A mérés során az olvadék cseppből eltávozó anyagmennyiséget a minták mérés előtti és mérés utáni tömegének a különbségéből állapíthatjuk meg.

A 4. táblázat a réz szilárd oldat tartományában lévő ötvözekek tömegeinek értékeit tartalmazza. Látható, hogy a kigőzölgött fém tömege minimális, átlagosan 0,000125 g a tömegcsökkenés, ami $\sim 0,070003\%$ -a a minták tömegének. Ez a nagyon kicsi anyagmennyiség $\sim 0,012 \text{ mm}^3$ térfogatváltozást jelent, aminek a peremszögmérésre való hatása kb. $0,005\text{-}0,01^\circ$ tartományba esik. Ez a változás teljességgel elhanyagolható.

4. táblázat: Cu szilárd oldatban lévő minták tömegeinek változása a peremszögmérés hatására

Összetétel	Mérés előtti tömeg [g]	Mérés utáni tömeg [g]	Tömegcsökkenés [g]	Tömegcsökkenés [%]
Cu	0,2370	0,2369	0,0001	0,0421
Cu97Sn3	0,2395	0,2394	0,0001	0,0417
Cu95Sn5	0,2377	0,2374	0,0003	0,126

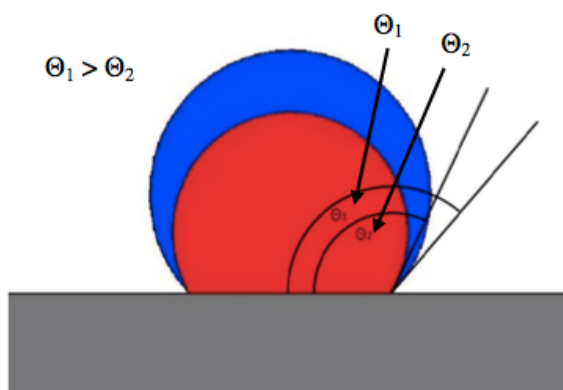
Természetesen az ötvözetsor többi mintáját is lemértem (5. táblázat), ezeket az adatokat tartalmazza a következő táblázat. Az óntartalom növekedésével együtt nő az elgőzölgött fémtartalom is. Az ón alacsonyabb olvadás- és forráspontja miatt az eltávozó fémgőz túlnyomó része ón lehet, kisebbik része réz, azonban ennek a pontos mértéke, illetve ez az arány akkor lenne kimutatható, ha a mérés előtt és után pontos anyagvizsgálat történne. A legnagyobb fajlagos tömegcsökkenés a Cu10Sn90 esetén volt, ami azért érdekes, mert nem ennek a mintának a legnagyobb az óntartalma. Ennél az ötvözetnél

4,7177% volt a tömegcsökkenés értéke. Cu90Sn10 – Sn közötti ötvözeteknél átlagosan kb. 0,01-0,7° a peremszögváltozás mértéke a kigőzölgésből eredő tömegcsökkenés miatt. Ez az érték még a mérés szóráshatárán belül helyezkedik el.

5. táblázat: Réz-ón minták tömegeinek változása a peremszögmérés hatására

Összetétel	Mérés előtti tömeg [g]	Mérés utáni tömeg [g]	Tömegcsökkenés [g]	Tömegcsökkenés [%]
Cu90Sn10	0,2378	0,2370	0,0008	0,336
Cu85Sn15	0,2332	0,2319	0,0013	0,557
Cu80Sn20	0,2379	0,2344	0,0035	1,4712
Cu75Sn25	0,2378	0,2344	0,0034	1,4297
Cu70Sn30	0,2351	0,2305	0,0046	1,9566
Cu60Sn40	0,2382	0,2271	0,0111	4,6599
Cu50Sn50	0,2372	0,2291	0,0081	3,4148
Cu30Sn70	0,2358	0,2257	0,0101	4,2832
Cu10Sn90	0,2374	0,2262	0,0112	4,7177
Cu2Sn98	0,2303	0,2211	0,0092	3,9947
Sn	0,2361	0,2273	0,0088	3,7272

A minta tömegének, ezáltal a térfogatának a csökkenésének a peremszögre gyakorolt hatását szemlélteti a 33. ábra. A magas hőmérséklet eredményeképpen történő kigőzölgés hatását megvizsgáltam, jelentős hatása nincsen, így az eredményeimet nem befolyásolja, azok további korrekcióra nem szorulnak.



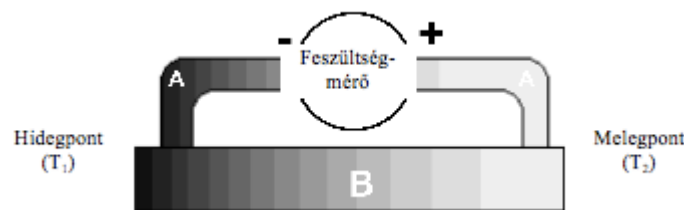
33. ábra: Tömeg- és térfogatcsökkenés hatása a peremszög értékére [24]

4.4 Termofeszültségmérés

A réz-ón ötvözet sor elemeit termofeszültségméréssel is megvizsgáltam, egy a nedvesedésméréstől független mérési módszerrel, de egy és ugyanazon a mintákon vizsgálni tudjam a bekövetkező változásokat. Ha itt is megjelennek megfelelő tendenciák és szisztematikus változások, akkor ezek alátámaszthatják a nedvesedésmérési eredményeket. Ennek elméleti háttérét, valamint a mérőberendezést a következőkben mutatom be.

A termoelektromos módszer kijelzi a termoelektromos erőt, amely a Fermi-szinthez közeli vezető elektronok kis változására érzékeny, és amelyet a lokális mikroszerkezet megváltozása idézhet elő [5].

A termoelektromos technika a Seebeck által felfedezett (1822) effektuson alapul, melynek vázlata a 34. ábrán látható. Ennek lényege, hogy mikor két különböző A és B vezető elektromos áramkört alkot, áram folyik át, akkor a két különböző anyag csatlakozási pontjai eltérő hőmérsékletűek [17].



34. ábra: Termoelektromos áramkör vázlata [18]

A Seebeck effektus keletkezésének az alapja, hogy a melegebb végnél az elektronok magasabb energiaszintre gerjesztődnek, azaz a Fermi-Dirac eloszlás szerint több elektron van a Fermi-energiaszint (EF) felett és kevesebb alatta. A melegebb pontnál lévő magasabb energiaszinten lévő elektronok úgy képesek csökkenteni energiájukat, hogy a hideg pont felé elmozdulnak. Ennek következtében a hidegpont negatív, a melegpont pozitív töltésű lesz, így feszültség indukálódik a rúd mentén. Az indukált feszültség és a rúd ellenállása miatt megfelelő áramerősségű áram jön létre [17].

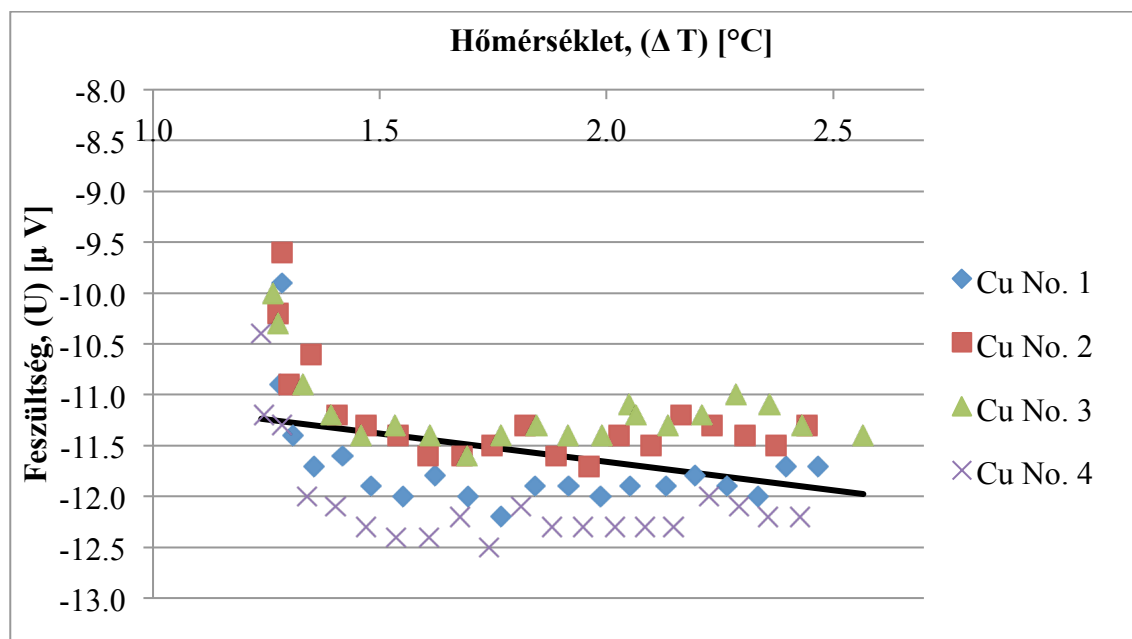
Ha a feszültségmérő csatlakozó A vezetői a B rúddal megegyező anyagból vannak, a hőmérsékletkülönbség azonos feszültsége indukál a csatlakozó vezetékben, mint a rúdban, így a műszer nem mutat feszültséget. Ha a csatlakozó vezetékek eltérő anyagból készülnek, eltérő feszültség indukálódik A-ban, és EA-EB feszültség olvasható le a műszerről. Az EAB feszültség a hőmérséklettel változik, a változás mértéke pedig a

termoelektromos erő: SAB. A termoelektromos erő a Volt/Kelvinben mért változás, ami a termoelektromos csatlakozás entrópiaváltozásának közvetlen fokmérője [18].

A mérés során kiválasztottam a megmaradt öntecstörötekből a legnagyobb méretűeket. Ezek felszínét érintettem két különböző hőmérsékletű kontaktponttal (hideg- és melegpont). A melegpontot szobahőmérséklet felett tartjuk, a hidegpont pedig szobahőmérsékletű marad. Mérjük a feszültséget a két kontaktpont között egy nanovoltmérő berendezés segítségével, valamint egy, a ΔT és ΔU értékeket megjelenítő, DOS-alapú programmal.

A méréssorozat első lépéseként készítettem 2×4 próbamérést tiszta rézzel, majd pedig minden egyes ötvözettről 4 mérést. A méréseknél fokozottan figyeltem, hogy azok közel ugyanolyan hőmérséklettartományban mozogjanak, így minél több, értékes adatot tudjak kiértékelni (mérésenként 20 mérési pontot vettem fel).

Az ebből kinyert adatokat először táblázatos formába átalakítva alakítottam át, majd pedig grafikonokat készítettem (35. ábra). A kapott adatok közül az első néhányat (változó számú, általában 2-3 mérési pont) nem vettem figyelembe, mert ott nagy a szórás. A kapott görbékre trendvonalat illesztettem, majd ezeket tettem bele egy összegző diagramba. Ha egy mérés során kilógott egy mért érték a megfelelő hőmérséklet intervallumból, azt a kiértékeléskor már nem vettem figyelembe.



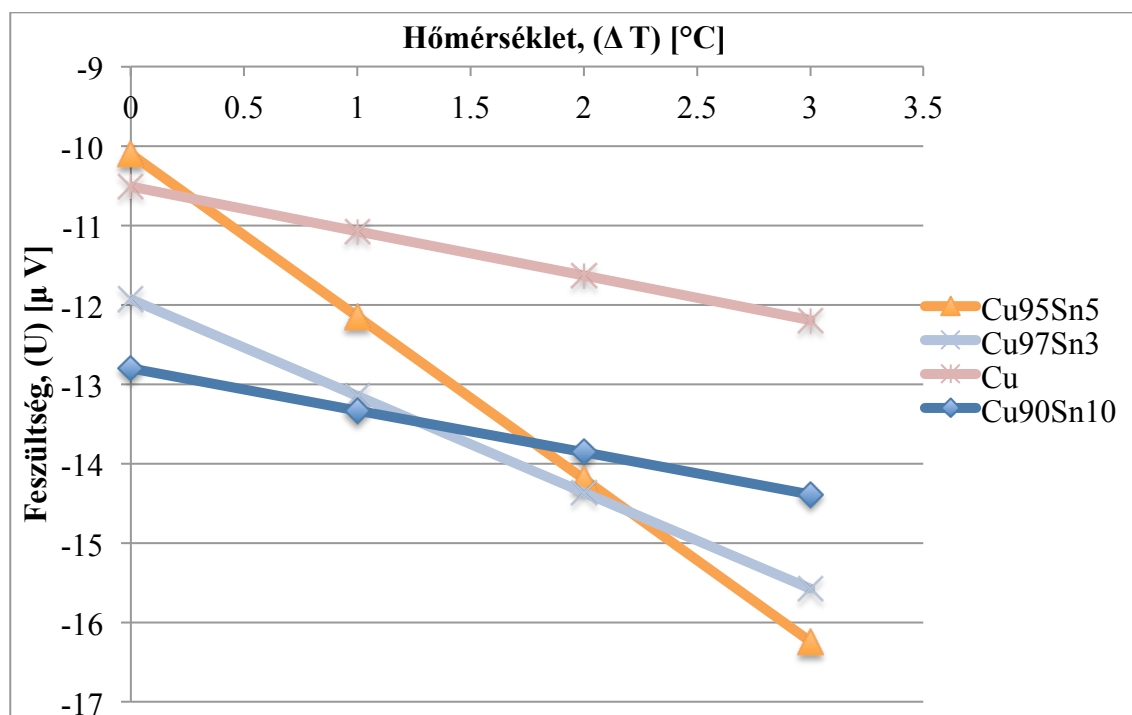
35. ábra: Tiszta réz termofeszültség mérésének adatai

A mérést elvégeztem az egész ötvözetsorra. A tiszta réz és a szilárd oldat tartományába eső ötvözetek mérési adataiból készített diagram a 36. ábrán látható. Látható, hogy a kapott egyenesek meredeksége nagyban különbözik. Minél nagyobb ötvözőtartalom van az anyagban, annál meredekebb görbét figyelhetünk meg. Az ötvözés hatására negatív irányba tolódik el a termofeszültség, mely annak köszönhető, hogy az elektronszerkezet stabilizálódott, az ötvöző komponenst (ónt) beötvöztük. Az ötvözés hatására az elektronok mobilitása lecsökkent, a vezetőképesség változását a 21. ábrán bemutattam. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy az ötvözött anyagot termikus energiával nem tudjuk olyan könnyen gerjeszteni, elektromos vezetésnél pedig az elektronok kisebb mobilitásának köszönhető a rosszabb vezetés, nagyobb ellenállás.

A termofeszültség értéke tehát függ az ötvözők mennyiségétől, azaz az alapanyag és az ötvöző pontos összetételétől, azaz a termofeszültség értékére az egyensúlyi fázisdiagram területei (fázisai) hatással vannak.

A legkisebb hőmérséklet különbséghez tartozó feszültség értékek nagyot szórnak (lásd 35. ábra), így azokat nem szabad valósnak tekinteni.

Ezt látjuk a 36. ábrán, ahol a meredekség az ötvöző anyag növelésével együtt növekszik a szilárd oldatban, majd a nagyobb ötvözőtartalom miatt lejjebb tolódik, a kétfázisú tartomány elérésekor (Cu90Sn10) ismét laposabbá válik.

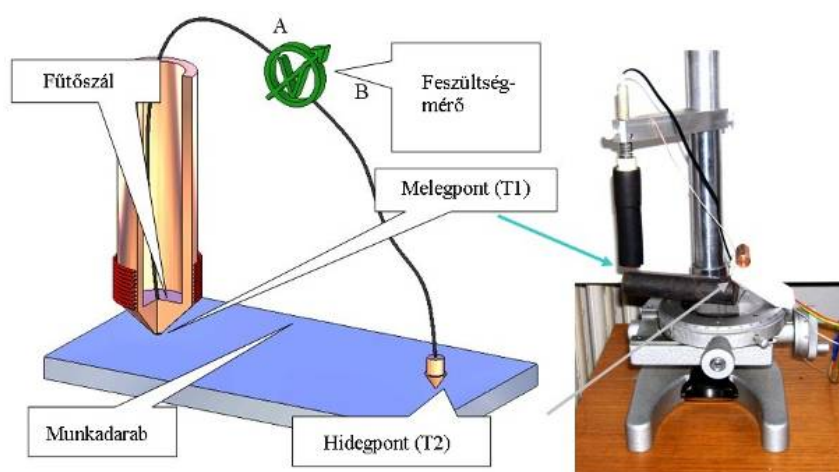


36. ábra: Cu szilárd fázis és Cu90Sn10 termofeszültség értékei

A termofeszültség méréssel kapott eredmények, a kapott görbék egymáshoz viszonyított helyzete, a megjelenő tendenciák ugyanazt a képet adják, mint a peremszögmérés során kapott tartalom: a fázisdiagram kapcsolatát a peremszög és a termofeszültség értékére.

A méréseket egy alkalommal végeztem el, így elkerülendő az eltérő hőmérséklet értékeket - érdekes volt megtapasztalni, hogy a laborhelyiségben működő légkondicionáló-berendezés zavarta a mérést, a ventilláció szembetűnően változtatott a melegponti-hidegponti hőmérsékleteken, így azt kikapcsolva új tesztméréseket készítettem, majd így folytattam a mérést, közben figyelve a berendezés közvetlen közelében lévő hőmérsékletet).

A mérőberendezés ábrája a 37. ábrán látható.



37. ábra: A mérés elve [18] és a berendezés fényképe [5]

5. Réz alapú keményforrasztás

A forrasztás olyan eljárás, amelynek során a fémes anyagokat megömlesztett forrasztóanyag köti össze. A forrasztóanyag olvadási tartománya kisebb az alapfémekénél, így ezek nem olvadnak meg, a forrasztóanyag és az alapanyagok nem olvadnak össze a kötés létrejötte során. Világos tehát, hogy a kötési folyamat preferenciái, a kötési tulajdonságok a fázishatárokon lejátszódó folyamatok körülményei között keresendők. Ez alapján tehát a szilárd fázisok anyagi jellemzői és a forrasztóanyag anyagi tulajdonságai, valamint annak szétterülése és nedvesítési folyamatai a forrasztási felületeken fogják megadni a forrasztásos kötés tulajdonságait.

5.1 Nedvesítés és szétterülés

Bartell megállapítása szerint már bemutatásra kerültek a dolgozatban a nedvesítési, nedvesedési típusok. Ez alapján tehát, ha valamely forrasztóanyagcsepp elég magas hőmérsékletre melegszik, a szilárd fázis felületére jutva háromféleképpen viselkedhet.

Forrasztási szempontból ezek a következők:

- összefüggő folyadékként szétterülés kis nedvesítési szöggel (tökéletes nedvesítés).
- ellapult cseppként a felületen maradás (tökéletlen nedvesítés).
- igen nagy túlhevítés esetén hegyes nedvesítési szöggel alkot ellapult cseppet, majd a csepp a lehűlés közben összehúzódik és 90° -os, vagy annál nagyobb nedvesítési szöget vesz fel (elmaradó nedvesítés).

A nedvesítési szög nagyságát befolyásolja az alapanyag, a forrasztóanyag és a környezeti közeg, ami ebben az esetben: folyasztószer, védőgáz, vákuum.

Forrasztásos kötések létrehozásánál a nedvesítés mértéke néhány éve lett csak igazán érdekes az alkalmazók számára. A kötések létrehozásánál napjainkat megelőzően előtérben voltak a szilárdsági jellemzők, míg a súly- illetve árcsökkentést okozó kedvezőbb nedvesítési preferenciákra nem irányult figyelem. A járműgyártásban elvárt folyamatos súlycsökkenés növekvő teljesítmény, de csökkenő károsanyag kibocsátás mellett alaposan át- és újragondolt metódusokra készíteti a mérnököket.

Példaképpen vehetjük egy korszerű személygépkocsi hűtőrendszerét. Manapság a hűtőrendszerekben a hűtőfolyadék túlnyomáson dolgozik, a termosztátok 100-110 °C között nyitnak. A túlnyomás, a szűk keresztmetszetű csövekben áramló magas hőmérsékletű folyadék több szempontból is komoly elvárásokat támaszt a kötésekkel szemben:

- pontos kötés biztosítása folyadék és gáz halmazállapotú közegekkel szemben
- nagy ellenállás hőtágulással szemben
- tartós, időtálló
- javítható
- esztétikus.

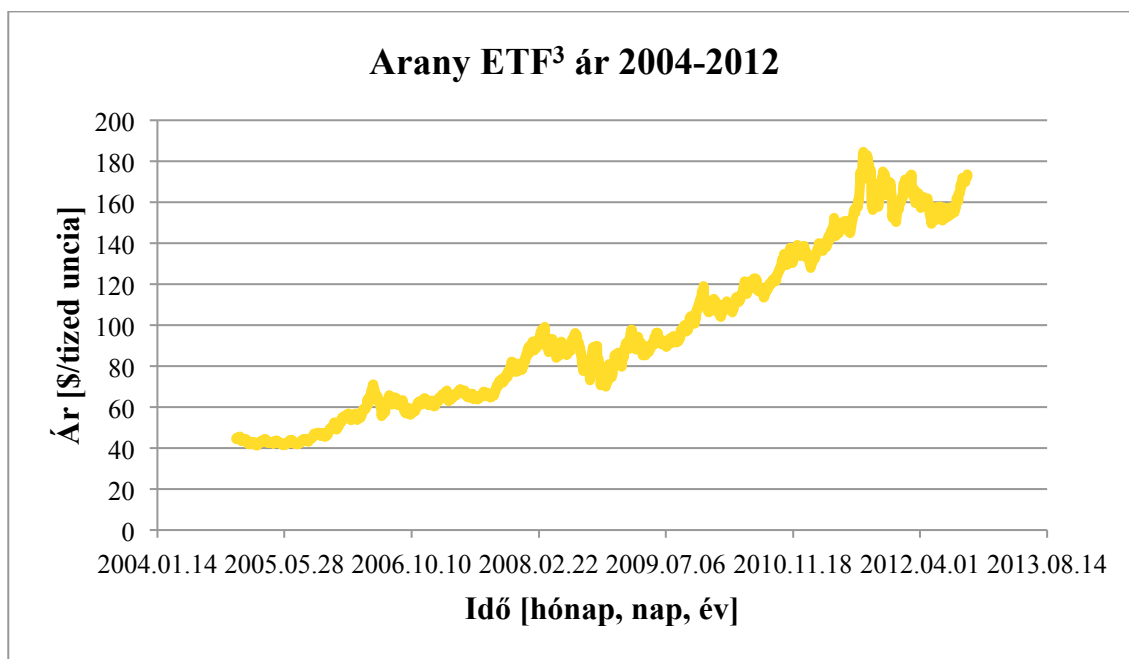
Az egy gépkocsira jutó forrasztanyag tömege, a felvitel ideje önmagában véve nem jelentős. Azonban milliós darabszámok mellett már kellő nagyságrendű az a felvitt forrasztanyag ami valójában nem lát el kötési szerepet, pusztán a nem legmegfelelőbb összetétel-hőmérséklet (technológia) miatt került fel, valamint súlyos költség az az idő, amit a felesleges forrasztanyag felvitel miatt a gép/ember használatban volt.

Mivel ma már leginkább robotok végzik ezeket a műveleteket, így különösen pontosan adagolható a mennyiség, szabályozható a hőmérséklet, redukálható a művelet idő és a felhasznált anyagmennyiség.

Elektronikai alkatrészek gyártásánál ugyanez a helyzet. Egy korszerű okostelefonban átlagosan 0,3-0,4 g arany (Au) található. Ezt az aranyat -jelenleg- kivenni a leselejtezett készülékekből nem érdemes, így „egyszer használatosként” tekinthetünk rá.

Könnyedén belátható tehát, hogy a gyártónak (és így a vásárlóknak is) érdekük, hogy minél kevesebb nemesfémeket kelljen felhasználni, és így kifizetni. A gyártók egyre drágábban jutnak hozzá az értékes forrasztanyagokhoz, mivel a kitermelés volumene jóval kisebb növekedést mutat, mint a felhasználásé, a vásárlók pedig egyre alacsonyabb árakat követelnek.

A 38. ábrán 2004-2012 közötti időszakban látható az arany tőzsdei ára dollár/tized uncia áron.



38. ábra: Arany ETF ára 2004 és 2012 között [27]

A grafikonon folyamatos emelkedés figyelhető meg [27]. Kis visszaesés volt tapasztalható 2008 első negyedétől kezdve, ami a 2008-2009-es gazdasági világválságnak tudható be. Ennek előzménye az amerikai jelzáloghitel-válság, ami az ingatlan- és bankszektorból indult 2006 végén. Az évtized végére lényegében az egész fejlett világ recesszióba került, de a fejlődő országok (főként Kína és India) növekvő számú fizetőképes beruházóval és vásárlóival erőteljesen húzza magával a jármű- és elektronikai ipart. Azóta Európa fejlett országai is növekvő pályára álltak. Az eltelt évek alatt a fejlesztésbe, innovációba investáló vállalatok nagy előnyre tettek és tesznek szert napjainkban is, hiszen bár eladásaik éveken át csökkentek, vagy stagnáltak, a vásárlók elvárásai mit sem csökkentek.

A fellelhető nyersanyag készlet árának emelkedésével párhuzamosan előtérbe kerültek a nyersanyag étvágyat csökkentő műszaki megoldások. A kutatásom eredményeképpen optimalizálhatóvá válik a forrasztási folyamat, amivel a forrasztásokhoz használt arany, ezüst, réz, stb. mennyisége csökkenthető, így gazdaságosabb gyártási folyamat tervezhető.

³ ETF (Exchange Traded Fund) tőzsdén kereskedett befektetési alapot jelent, vagyis egy olyan befektetési alap, amelynek befektetési jegyeivel a tőzsdén úgy kereskednek, mint a részvényekkel (vagyis napközbeni kereskedés is van)

6. Összefoglalás

Az anyagok nedvesítő tulajdonságainak ismerete a korszerű járműanyagok felhasználása, a kor leginnovatívabb gyártástechnológiáinak alkalmazása mellett létfontosságú. A jármű- és elektronikai iparban felhasználását tekintve növekvő tendenciát mutató forrasztásos kötések számához, az ezekkel szemben támasztott magas elvárások teljesítéséhez elengedhetetlen a forrasztóanyagok nedvesítésének, a nedvesítést befolyásoló körülményeknek, tényezőknek az ismerete.

Dolgozatom első felében ismertettem a felületi feszültség és a határrétegek fizikai-kémiai alapfogalmait, a nedvesedéshez kapcsolódó alapjelenségeket. Bemutattam a peremszögmérési módszerek közül a legelterjedtebbeket, ezek közül részletesen kifejtettem az általam is használt nyugvó csepp módszert. A mérés és kiértékelés hibáinak vizsgálata során feltártam a lehetséges hibaforrásokat, ezeket a felhasznált mérési módszer lehetőségeihez képest minimálisra csökkentettem. Eredményeim összehasonlíthatóságát a szisztematikus vizsgálati módszerekben, a folyamatos, széleskörű és pontos adatrögzítésben és az automatikus kiértékelés pontosságában látom.

Részletesen ismertettem az ötvöztetőkészítés folyamatát, mely folyamat eredményeképpen a kísérletet saját készítésű ötvözetek mintáiból végezhettem el.

A vizsgált Cu-Sn ötvözeteken végzett kísérleteim eredményeiből kiderült, hogy a réz és az ón nedvesítőképesége tiszta anyagként jobb, mint azokat egymással ötvözve. Az ötvözőanyag kis tartalma esetén amíg a szilárd oldat tartományban van az összetétel, nagy mértékű változást tapasztalhatunk mind a nedvesítés, mint pedig a hőmérsékletfüggés tekintetében. A kis mértékűnek tekinthető alapanyag elgőzölés miatt tekinthetjük a peremszög értékeket összehasonlíthatónak, így tehát a peremszögtértekre illesztett lineáris regressziós egyenesek meredekségét nem befolyásolja számottevő mértékben az eltávozott anyag mennyisége. A meredekség, azaz a nedvesedés változásának mértéke a hőmérséklet függvényében megmutatta, hogy a likvidusz közelében érzékelhető, hogy az olvadék fázis tulajdonságaira is hatása van az alatta kialakuló szövetszerkezet. Az általam végzett kísérletsorozat továbbá arra

is rámutatott, hogy minél jobban távolodunk a likvidusztól, annál kevésbé érvényesül az Eötvös-szabály.

Termofeszültség vizsgálataim szintén alátámasztották, hogy a fázisdiagram (az ötvözet összetétele, a fázisszerkezet) hatással van a termofeszültség értékére. Így megfigyelhető, hogy szilárd oldat tartományban, majd a kétfázisú rendszerbe átlépve ugyanazt a tendenciát kapjuk, mint peremszögváltozás és hőmérsékletfüggés esetén. A kapott kapcsolat nem véletlen, hiszen az elektronszerkezeti viszonyok, az azokban bekövetkező változás nem csak a termofeszültség értékére, a vezetőképesség alakulására, hanem a feszültségállapot és így a határfelületi feszültség értékére is hatással van.

A 2006. július 1-jétől betiltott ólom alapú forrasztanyagok kiváltása komoly feladat elé állította az anyagtudósokat, mérnököket. Új, a korábbinál jobban nedvesítő, kifáradással szemben ellenállóbb és tartósabb kötést biztosító forrasztanyag megtalálása a cél. Az ón-ólom eutektikus forrasztanyagok általános elterjedését mutatja, hogy közel 2400 évvel ezelőtt a rómaiak kezdték el használni, és egészen a 20. század végéig a legelterjedtebb forrasztanyagként alkalmazták őket. A folyamatos fejlesztéseknek köszönhetően az elvárt szilárdsági jellemzőkkel bírtak, azonban az elvárásoknak megfelelően az új ólommentes forrasztanyagoknak emberi szervezetre ártalmas anyagot nem szabad tartalmazniuk, így az ólomtartalmú forrasztanyagokat betiltották.

A keményforrasztás alapvető nyersanyagaként a réz és az ezüst, lágyforrasztásnál az ón dominál. A Járműgyártás és –javítás Tanszéken kifejlesztett berendezésen korábban mérésre került az ezüst-ón ötvözetsor, jelen dolgozat témájaként pedig a réz-ón ötvözetek nedvesedési tulajdonságait vizsgáltam. A közeli jövőben szeretném kutatási munkámat tovább vinni, és kísérletekkel meghatározni a réz-ezüst ötvözetsor nedvesedési tulajdonságait. Ezen ismeretek birtokában általánosan levonható következtetéseket kapnánk a három fő, legnagyobb mértékben felhasznált forrasztanyag nedvesedési tulajdonságairól.

Távolibb jövőben szereplő tervem a réz-ezüst ötvözetsor vizsgálatát követően az iparban felhasznált forrasztanyagok összetétel-módosításának a vizsgálata. Az említett

hármass rendszerből (ezüst-ón-réz) nyert tapasztalatok alapján kedvezőbb tulajdonságú, kisebb tömegből nagyobb szilárdságú, kifáradással szemben ellenállóbb, de ugyanakkor jól nedvesítő forrasztanyag megalkotása a célom.

Ehhez szükségem van a méréshez használt berendezés átalakítására. Első lépésben nagyobb vákuum létrehozására és a csőkemencében lévő hőmérsékleteloszlás pontosságának növelésére, kisebb hőmérsékletkilengést megengedő hőmérsékletszabályzó egységgel.

A mérések automatizáltságát szoftveresen kívánom fejleszteni, hogy számítógépes környezetben előben látható legyen a fényképezőgép által látott képen keresztül az aktuális peremszög érték, mely folyamatosan - megfelelően nagy felbontással - kerülne rögzítésre. Egy adott anyagpár összetételének teljes tartományán való vizsgálattal pedig egyértelműen bemutatható lenne a fázisdiagram és a peremszög kapcsolata.

Ezzel párhuzamosan tanulmányozni, majd pedig fejleszteni kívánom a jellegzetes forrasztásos kötések kialakításának geometriáját, hogy minél könnyebb és mechanikailag erősebb kötések kialakítása legyen lehetséges gazdaságossági szempontok szem előtt tartása mellett.

Egyértelmű kapcsolatot találtam a fázisdiagram alakja, területei és a nedvesedési peremszög, valamint a hőmérsékletfüggés változásának mértéke között. Ez a kutatási terület egy olyan tématerületet, valós anyagtudományi és így műszaki problémát érint, melyben a kutatók állásfoglalása a mai napig nem egységes. Egy részük szerint folyékony fázisban a fázisdiagram likvidusz alatti területének nincsen hatása, ezzel szemben sikerült meghatározni a szilárd oldatok és az egyfázisok fölötti olvadék fázisok nedvesedést rontó hatását. Ezt a peremszögmérésen kívül termofeszültség vizsgálattal is alátámasztottam, így a Cu-Sn kétfázisú forrasztanyag összetétele nedvesítési szempontokból optimalizálható.

7. Irodalomjegyzék

- [1]: E Wolfram: Nedvesedés és folyadékadhézió, ISBN 963 05 3513 0, 1982
- [2]: E. Wolfram: Kontakt nedvesedés, Akadémiai Kiadó, 71.71828, 1971
- [3]: Hiemenz, P. O. – Vold, R. D.: J. Colloid Sci., 1965
- [4]: G. Kaptay: Határfelületi nano-jelenségek előadás jegyzet, Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi kar, 2010
- [5]: Z. Weltsch: Fémolvadékok és szilárd kerámiafázisok között nedvesedés vizsgálata nyugvó csepp módszer segítségével, Diplomamunka, BME KSK JJT, 2008
- [6]: S. Balla, K. Bán, A. Bárdos, A. Lovas, A. Szabó, Z. Weltsch: Járműanyagok, ISBN: 978-963-279-628-4, 2012
- [7]: Yanashima R, García AA, Aldridge J, Weiss N, Hayes MA, et al., Cutting a Drop of Water Pinned by Wire Loops Using a Superhydrophobic Surface and Knife. PLoS ONE 7(9): e45893. doi:10.1371/journal.pone.0045893, 2012
- [8]: G. Búza: Kétalkotós ötvözetek egyensúlyi fázisdiagramjai, 2003
- [9]: R. N. Wenzel: Industrial & Engineering Chemistry Research 28, 988, 1936
- [10]: M. Beckert, A. Neumann: Forrasztás, ISBN: 963100418x, 1974
- [11]: Z. Vandrú: Fémek felületi feszültsége, Szakdolgozat, ELTE Anyagfizikai Tanszék, 2009
- [12]: N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana: High-temperature Wettability Measurements in Metal/Ceramic Systems – Some Methodological Issues; Current Opinion in Solid State and Materials Science 9 pp. 241-253, 2005
- [13]: N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Parreton, K. Nogi: Measurement of Contact Angle and Work of Adhesion at High Temperature; Journal of Materials Science, 2005
- [14]: R. C. Hulaa, C. Edtmaiera, M. Holzwebera, H. Huttera, C. Eisenmenger-Sittnerb: The Wetting Behaviour of Silver on Carbon, Pure and Carburized Nickel, Cobalt and Molybdenum Substrates, Applied Surface Science 256, pp. 4697-4701, 2010
- [15]: Yi Y. Zuo, Chau Do, A. W. Neumann: Automatic Measurement of Surface Tension from Noisy Images Using a Component Labeling Method, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 299, pp. 109-116, 2007
- [16]: Zhang Fu Yuan, Kusuhiro Mukai, Katsuhiko Takagi, Masahiko Ohtaka, Wen Lai Huang, Qiu Sheng Liu, Surface Tension and It's Temperature Coefficient of Molten Tin

Determined with the Sessile Drop Method at Different Oxygen Partial Pressures –

Journal of Colloid and Interface Science 254, pp. 338-345, 2002

[17]: F. D. Richardson: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Academic Press

London, Vol. 2. Ch. 12. ISBN: 0-12-587902-4, 1974

[18]: J. P. Fulton, B. Wincheski: Automated characterization using the thermoelectric

method, Analytical Services and Materials Inc., 1993

[19]: Z. Weltsch, A. Lovas, J. Takács, Á. Cziráki, G. Tichy, A. L. Tóth, L. Illés:

Wetting Ability of Ag Based Molten Alloys on Graphite Substrate, Solid State

Phenomena, Vol. 159, pp. 117-120, 2010

[20]: S. A. Sanchez, J. Narciso, E. Louis, F. Rodriguez-Reinoso, E. Saiz, A. Tomsia:

Wetting and Capillarity in the Sn/Graphite System, Materials Science and Engineering

A 495, pp. 187-191, 2008

[21]: J. Kemp: Normal Distribution Curve that Illustrates Standard Deviations, 2005

[22]: L. Bujdosó: Nem egyensúlyi ötvözetek előállítása olvadáksugaras gyorsítással,

SZFKI , 1993

[23]: http://www.bpc.edu/mathscience/chemistry/history_of_the_periodic_table.html

(2012. október 10.)

[24]: J. Hlinka: Nedvesedési tulajdonságok vizsgálata ezüst alapú ötvözetek és grafit

között, BME KSK JJT, 2011

[25]: Alloy Phase Diagrams Center,

<http://www.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>, 2012. július 2.

[26]: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php

2012. október 12.

[27]: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/gold/5-year/>

2012. október 14.