

Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar
Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák
Doktori Iskola

A doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria



**BORIDOK ALKALMAZÁSA NÖVELT
ÉLETTARTAMÚ SZELEKTÍV
FORRASZTÓSZERSZÁMOK FEJLESZTÉSÉHEZ**

DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS

Sályi Zsolt

okleveles kohómérnök

Tudományos vezető:

Dr. habil. Benke Márton

egyetemi docens

Miskolc
2022

Témavezetői ajánlás

Sályi Zsolt

Boridok alkalmazása növelt élettartamú szelektív forrasztószerszámok
fejlesztéséhez című PhD értekezéséhez

Sályi Zsolttal BSc hallgató kora óta van szerencsém együtt dolgozni. A Jelölt gyakorlatiasságának, illetve problémamegoldóképességének köszönhetően már ekkor öröm volt a közös munka. Szakdolgozatát, TDK pályamunkáit, később pedig MSc diplomamunkáját is szelektív forrasztószerszámok fejlesztése témában készítette. Ennek köszönhetően rendkívül jártas a téma szakirodalmában, és alaposan elmélyült a lehetséges megoldási mechanizmusok keresésének alapelveiben. Ezek gyümölcsét PhD tanulmányai során le is aratta: számos, alapvető fontosságú saját ötletét, és ezek magvalósítását tartalmazza PhD disszertációja. A Jelölt ötletességét nagyon jól kiegészíti kitartása, amelynek eredményeként az általa kitalált technológiával kezelt forrasztószerszámok eljutottak az ipari tesztelés megvalósításáig. Véleményem szerint ez egy olyan eredmény, amely a témában megjelent publikációk (köztük rangos, Q1-es, Q2-es folyóiratokban megjelentek is vannak), ÚNKP ösztöndíj mellett ritkaságnak tekinthető PhD kutatói munka során.

Sályi Zsolttal öröm volt együtt dolgozni. Olyan kutató vált belőle, akiben az elméleti és gyakorlatias szemlélet nagyon sikeresen ötvöződik. Öszintén remélem, hogy a közös munka a PhD védését követően nem ér véget.

Miskolc, 2021.08.05.

Dr. habil. Benke Márton
témavezető

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Irodalmi áttekintés	2
1.1 A forrasztás rövid történelme	2
1.2 A kézi forrasztópáka tönkremeneteli mechanizmusa	6
1.3 Potenciális szelektív forrasztószerszám élettartam növelő lehetőségek.....	9
1.4 A TiB_2 tulajdonságainak bemutatása.....	11
1.4.1 A TiB_2 viselkedése különböző fémolvadékokban és korrozív közegekben	13
1.4.2 A TiB_2 felületi oxidációja és hatása a nedvesíthetőségre	18
1.5 Az acélok boridálása	22
1.5.1 A borid réteg viselkedése különböző fémolvadékokban és korrozív közegekben.....	30
1.5.2 A borid réteg felületi oxidációjának hatása a réteg nedvesíthetőségére	35
2. Tudáshiány, célkitűzés.....	43
3. Kísérletek.....	44
3.1 A vizsgált alapanyagok	44
3.2 A TiB_2 bevonat előállítás.....	44
3.3 A vas-borid réteg előállítás.....	44
3.4 Mikroszerkezet vizsgálatok	45
3.5 Nedvesítés vizsgálatok	46
3.6 Az oldódás szimulációja.....	46
4. Eredmények	49
4.1 Az ipari forrasztószerszámok tönkremenetelének vizsgálata	49
4.2 Az alapanyagok oldódási tesztje	51
4.3 A TiB_2 bevonat mikroszerkezet vizsgálata.....	52
4.4 A TiB_2 bevonat felületi oxid rétegének vizsgálata	53
4.5 A TiB_2 bevonat viselkedése nyugvó forraszolvadékban	55
4.6 A TiB_2 bevonat termodinamikai stabilitásának vizsgálata.....	57
4.7 A TiB_2 bevonat nedvesíthetőségének vizsgálata	59
4.8 A boridált acélok mikroszerkezet vizsgálata	60
4.9 A boridált acélok oldódása nyugvó forraszolvadékban	62
4.10 A borid réteg termodinamikai stabilitásának vizsgálata	71
4.11 A boridált acélok nedvesíthetőségének vizsgálata	73
4.11.1 Az utóhőkezelés hatása a boridált acélok forraszolvadékkal való nedvesíthetőségére	73
5. Az ipari forrasztószerszámok boridálása és tesztelése	75
5.1 Üreges acél probatest készítése és boridálása.....	75

5.2 A boridált üreges acél próbatest mikroszerkezetének vizsgálata	76
5.3 Növelt élettartamú boridált forrasztószerszám prototípus előállítás.....	78
5.3.1 Az ipari forrasztószerszámok beszerzése és boridálása	79
5.3.2 A boridált ipari forrasztószerszám tesztelése valós forrasztási körülmények között	80
5.3.3 A boridált ipari forrasztószerszám oxidmentesítése és előőnoztása	82
5.3.4 Az oxidmentesített és előőnoztott, boridált ipari forrasztószerszám tesztelése valós forrasztási körülmények között.....	84
5.3.5 Az oxidmentesített és előőnoztott, boridált ipari forrasztószerszám viselkedése három hetes tesztciklus után	85
6. Következtetések	87
7. Összefoglalás	91
8. Summary	92
Új tudományos eredmények, tézisek.....	93
Az eredmények hasznosulása	94
Köszönetnyilvánítás.....	95
Irodalomjegyzék	96
A tématerületen megjelent saját publikációk	105

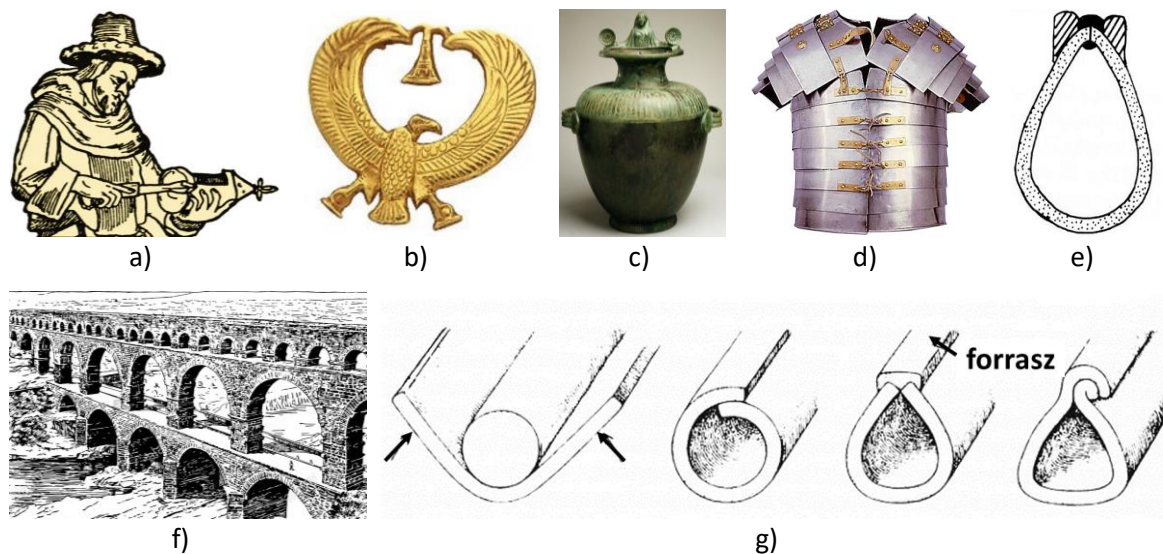
Bevezetés

Napjainkban a forrasztás jelentősége megkérdőjelezhetetlen. Életünk mára elképzelhetetlen mobiltelefonunk, autóunk, számítógépünk, háztartási eszközeink, vagy épp az internet nélkül. Ezen elektronikai eszközök meglétét hajlamosak vagyunk természetesnek tekinteni és elfeledkezünk az idáig vezető úton történt számos innovatív megoldásról. A nyomtatott áramkörök megjelenése és térhódítása mérföldkőnek tekinthető, ugyanis ennek feltalálása generálta a forraszkötések iránti megnövekedett igényeket. Ez volt az a pont, amikor a forrasztás ipari méreteket öltött. Egyre nagyobb igény mutatkozott a gyorsan kivitelezhető, jó minőségű és pontos forraszkötések iránt, ez azonban csak jól működő forrasztószerszámokkal kivitelezhető. A nedvesítő szelektív forrasztószerszámok tönkremenetele régóta ismert probléma, azonban az ólommentes forrasztóanyagok alkalmazása óta a degradációs folyamatuk jelentősen felgyorsult. Ezek jellemzően vasból, vagy nagy tisztaságú ARMCO vasból készülnek, így biztosítva a forrasztóolvadékokkal történő megfelelő nedvesítést, ami a jó minőségű forraszkötések létrehozásához szükséges. A forrasztóolvadékok azonban fokozatosan kioldják a Fe atomokat a szerszámból, ami azok tönkremeneteléhez vezet. A forrasztásra már alkalmatlan szerszámokat legtöbbször egyszerűen csak kidobják, ritkább esetben felújítják, ami nem jelent hosszútávú megoldást a problémákra. További probléma, hogy a forrasztóvállalatoknak óriási költséget jelent a szerszámok cseréje vagy felújítása, ugyanis a szerszámcsere a termelésből való kiesést is maga után vonja. Ennek hazai vonatkozása is jelentős, ugyanis Magyarország Európa forrasztóközpontjának tekinthető. BSc és MSc tanulmányaim során már foglalkoztam a problémával. Laboratóriumi körülmények között igazoltam, hogy a különböző minőségű acél alapanyagokon létrehozott nitrid réteg ellenáll az ólommentes forrasztóolvadékokkal szemben, ráadásul jó nedvesítést biztosít az olvadékkal. Ebben a témában több publikációm is megjelent, közülük az egyik Q2 minősítésű folyóiratban. Disszertációmban ugyanezzel a problémával foglalkozom, azonban két új potenciális lehetőséget mutatok be az acélból készült nedvesítő szelektív hullámforrasztó szerszámok élettartamának növelésére. Az első megoldás a PVD eljárással létrehozott TiB_2 bevonat alkalmazása, a második az acél alapanyagok boridálása. PhD kutatásaim során a lehetséges anyagtudományi megoldásokon túl az ipari szintű megvalósíthatóságot is szem előtt tartottam. Ehhez potenciális partnereket kerestem az ipari szférából. Nagy öröm számomra, hogy olyan kutatást végezhettem, melynek a végén az ipari tesztelésig sikerült eljutnom.

1. Irodalmi áttekintés

1.1 A forrasztás rövid történelme

A forrasztás művészetnek és tudománynak egyaránt tekinthető. A legtöbben azt gondolják, hogy a forrasztástechnika történelme nem nyúlik vissza mély gyökökhez, azonban akik így gondolják, azok nem is tévedhetnek ennél nagyobbat. A forrasztás valóban egy ősi kötési eljárás, ezt pedig mi sem bizonyítja jobban, hogy Izaiás próféta is megemlíti a Bibliában (Izaiás 41:7) és a régészeti feltárások bizonyítják, hogy 5000 évvel ezelőtt Mezopotámiában is alkalmaztak kezdetleges forraszkötéseket különböző arany és ezüstitárgyak összeillesztésére (1.a ábra) [1,2]. Sírkamrákból származó leletekből szintén arra lehet következtetni, hogy a forrasztás jóval Kleopátra fáraó ideje előtt kialakult Egyiptomban is (1.b ábra), majd később az ókori Görögországban (1.c ábra) és Rómában (1.d ábra) [2]. Később, amikor már jobban ismerték a különböző anyagok felhasználhatóságát, kivitelezhető lett a rézzel, ónnal és bronzal történő forraszkötések kialakítása is. Ezt leginkább Görögországban alkalmazták és művelték magas szinten különböző vázák, edények, ékszerek és kegyeleti tárgyak készítésénél (1.c ábra) [3]. Nem csoda tehát, hogy a lágyforrasztás a görögöktől származik. Egy kb. 2000 évvel ezelőtt született tanulmány pedig azt is megemlíti, hogy a római kori vízvezetékek csatlakozásait egy úgynevezett tertiarium ötvözzel (két rész ólom és egy rész ón ötvözete) valósították meg (1.e-g ábra) [2,4].



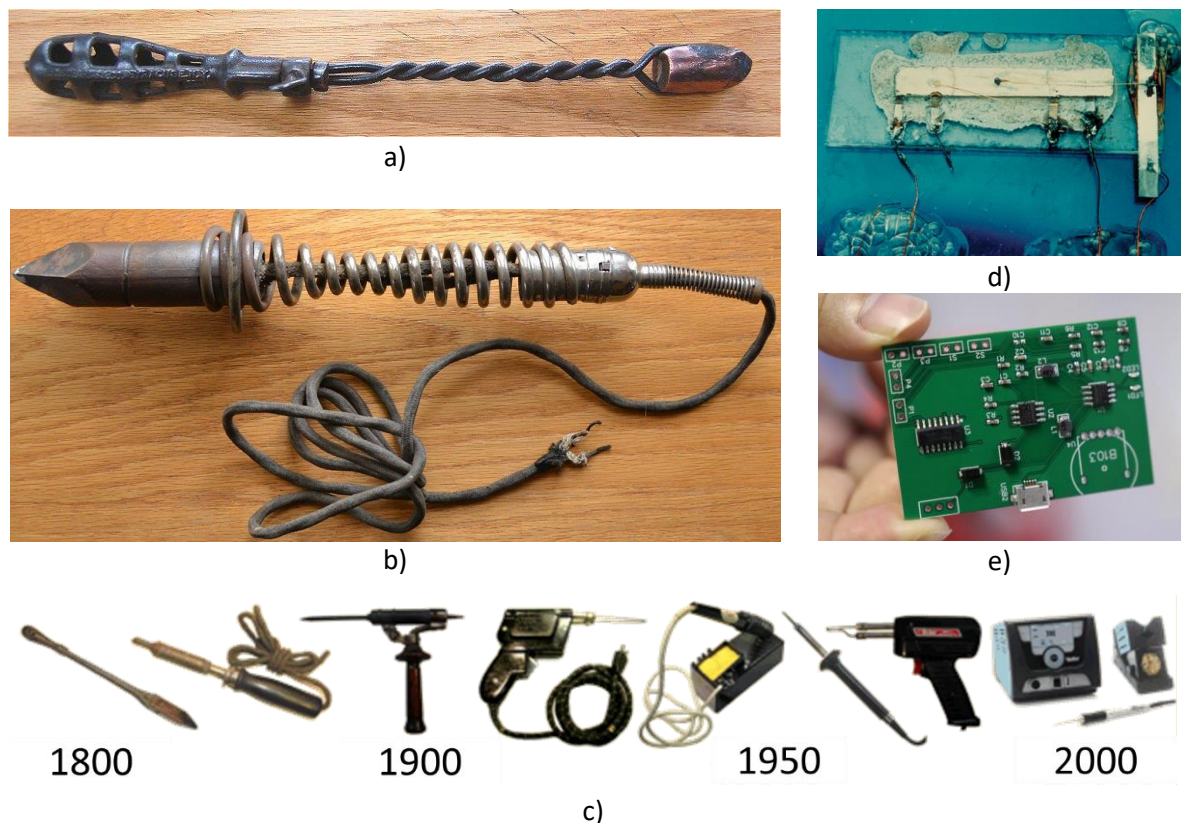
1. ábra: a) Ötvösmester Mezopotámiából (illusztráció) [5] b) Arany forrasztott ékszer Egyiptomból 5000 évvel ezelőtt [6] c) Bronzból forrasztással készült hydria (víztároló edény) Kr. e. 5. század közepe, Görög birodalom [7] d) Az ókori Római Birodalomból származó arany forrasztással díszített testpáncél [6] e,f,g) Forraszkötéssel készült csövek a római kori vízvezetékben (aqueduct) [8,9]

A forrasztás, mint tudomány valamikor a 19. század folyamán alakult ki. Az ólommal és ólomötvözetekkel történő forrasztást már évszázadok óta alkalmazzák a kézművesek. Az 1900-as évek körül a konzervdoboz feltalálásának következtében az ón és az ólom egy speciális ötvözetét használták a dobozok forrasztásához. Az ón és az ólom mennyiségének, arányának pontos ismeretével nemcsak a konzervdobozok hatékony lezárása vált megoldottá, hanem a kötések tudományos magyarázata is.

A forrasztás ősi gyökereit tehát nem lehet megkérdőjelezni, azonban, ha a technológia széleskörű elterjedését szeretnénk vizsgálni, elég csak a 19. század második feléig visszautazni az időben. Ekkor az első forrasztószerszámokat még nyílt lánggal történő hevítésre tervezték (2.a ábra). Amíg a forrasztómester egy forrasztópákával dolgozott, addig egy másik szerszámot lángon hevítettek, így oldották meg a technológia folyamatos működésének problémáját [10]. Az elektromosság feltalálásával azonban - mint az élet sok más területén is - forradalmi változások történtek. A feltalálók elkezdtek olyan eszközöket tervezni, amelyek már elektromos árammal működtek, így az elektromos ellenállással fűtött forrasztópáka is megjelent (2.b ábra). 1896-ban Richard Schneider és August Tinnerholm az American Electric Heater Company mérnökei szabadalmaztatták a világ első „elektromos fűtőberendezését”, vagy más néven az akkoriban modern elektromos forrasztópákát, amely „American Beauty” néven vált ismertté [11]. A vállalat még a mai napig is aktívan működik. 1910-ben a General Electric szintén szabadalmaztatott egy elektromos forrasztópákát [12], majd kis idővel később bemutatták annak továbbfejlesztett változatát, amely egy állvánnyal volt felszerelve, ami akkor tartotta a szerszámot, amikor a forrasztómester nem tartotta azt. A forrasztópáka széles körben történő elterjedése Ernest Sachs német mérnöknek köszönhető, aki az ipar számára készített forrasztópákát (kezdetben csak a fémeszközöket és más fémtermékeket gyártó vállalatok számára, majd később az elektrotechnikai ipar számára is). Minden kétséget kizáróan nevezhetjük az elektronika úttörőjének, hiszen a hordozható elektronikus eszközök létrehozása forrasztás nélkül lehetetlen lett volna. Sachs 1921-ben szabadalmaztatta találmányát, amelyet elsősorban ónozási műveletekhez használtak.

A készülék hamar népszerűvé vált, így Sachs megalapította az ERSA-t, ennek köszönhetően pedig a forrasztópákák fokozatosan elterjedtek egész Európában. Vállalkozói képességeinek köszönhetően a forrasztópákáit eddig soha nem látott mennyiségben kezdte értékesíteni. 1926-ban William Alferink amerikai szabadalmat jegyzett be egy forrasztóállomás megalkotására [13]. Ez volt az első ilyen típusú összetett rendszer a forrasztópáka történelmében. 1946-ban Carl Weller szabadalmaztatta a forrasztópisztolyt [14], majd megnyitotta a Weller Manufacturing vállalatot Pennsylvániában, amely termékeit cégeknek és magánszemélyeknek egyaránt értékesítette. 1949-ben az American Beauty létrehozott egy rendszert, ami lehetőséget biztosított a forrasztópáka hőmérsékletének szabályozására, de csak akkor, ha a páka ehhez a rendszerhez volt csatlakoztatva [15]. 1960-ban a Weller Manufacturing szabadalmaztatott egy hőmérséklet vezérelhető forrasztópákát [16], amely után megkezdődött a forrasztópáka aranykora. 1970-ben a Weller Manufacturing Company-t felvásárolta a Cooper Industries. A forrasztószerszámok fejlődésével egyidőben (2.c ábra) a nyomtatott áramkörök elterjedése is elkezdődött. A fejlesztések hajtóereje az volt, hogy a mérnökök gyorsabbá akarták tenni az akkori számítógépeket, azonban a sebesség elméleti korlátjaival szembesültek. Amennyiben

nagyobb feldolgozási teljesítményt akartak elérni, ehhez nagyobb helyet igénylő áramkörökre volt szükség. Ez jóval több forraszkötést követelt meg, amik minden áramkör esetében újabb potenciális emberi hibaforrást jelentettek. 1985-ben Jack Kilby a Texas Instruments-nél vállalt munkát és egy olyan ötletet dolgozott ki, ami megoldást jelentett a túl sok áramkör és túl kevés hely problémájára. Egy olyan moduláris egységet alkotott meg, ami gyakorlatilag magában foglalta a beépített vezetékeket. Kilby úgy vélte, ha félvezetőt használ –gyakorlatilag egy fémvezeték és egy nemfémes szigetelő keverékét, mint például üveg vagy szilícium – akkor olyan alkatrészt építhet, amely önmagában egy áramkör és ehhez ráadásul még forrasztani sem szükséges. Néhány vázlat készítését követően kipróbálta ötletét germánium drót és egy üveglemez segítségével. Áram alá helyezve a rendszert és az általa épített egység szinuszhullámot produkált egy oszcilloszkópon. Kilby éppen kitalálta az integrált áramkört (2.d ábra), ezzel pedig megoldotta a számítástechnika számos területén jelentkező méret és számítási sebesség ellentmondásos problémáját [17].



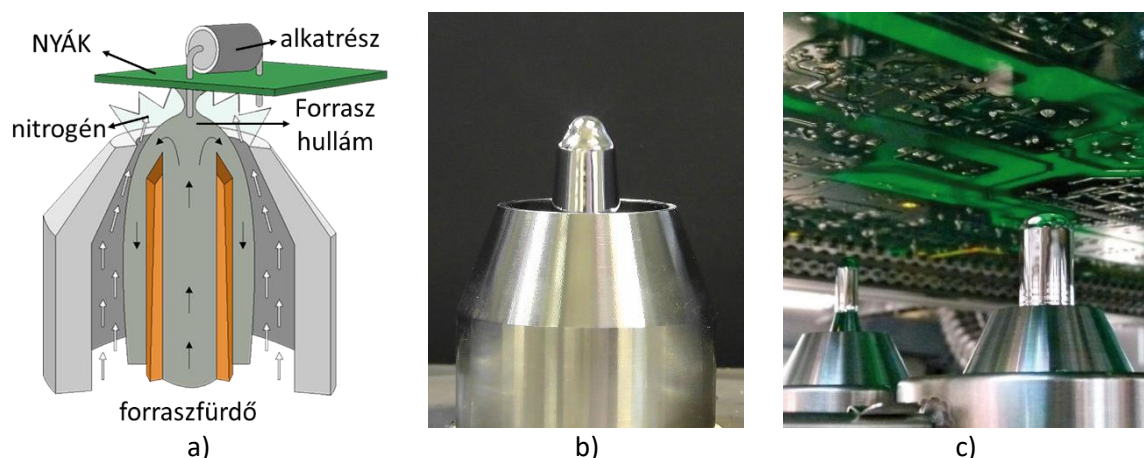
2. ábra: a) Az első, még nyílt lánggal hevített forrasztószerszám [10] b) Az első elektromos ellenállásfűtésű forrasztópáka [10] c) A forrasztószerszámok fejlődésének kronológiája [18] d) A Jack Kilby által megalkotott első integrált áramkör [17] e) Mai korszerű nyomtatott áramköri lap [19]

A 20. században történt ipari fellendülésnek köszönhetően a forrasztás szilárdan megalapozta magát gyártási folyamatként. Az elektrotechnika és az elektronika gyors fejlődése a forraszkötések iránti megnövekedett ipari igényeknek, illetve a forrasztanyagok, forrasztószerszámok és folyasztószerek fejlesztésével kapcsolatos kutatásoknak köszönhető [1]. Az elektromos hálózatok és technológiák megjelenéséhez az elektromos vezetékek

rögzítése és összekapcsolása elengedhetetlen volt, ami a forrasztások leggyakoribb alkalmazását jelentette. Rövid időn belül a forrasztóanyagok elektromos tulajdonságai váltak fontos szempontokká, valamint a kötés folytonossága is kiemelt jelentőséggel bírt. Ma a lágyforrasztás a legismertebb módszer a fémes anyagok összekapcsolására, forraszkötések létrehozására [1,2]. A forrasztóipar számára a legnagyobb változást az Európai Unió 2002-ben jóváhagyott irányelve jelentette, amely megfogalmazta az elektromos és elektronikus berendezések hulladékairól (WEEE) és a veszélyes anyagok korlátozásáról (RoHS) szóló kötelezettségeket, ezzel kijelentve, hogy 2006 júniusától az ólom, a kadmium, a higany, a hat vegyértékű króm, valamint egyéb brómozott égésgátlók használata nem engedélyezett az Európai Unión belül gyártott új elektronikus berendezésekben [2,20]. Az EU irányelvek mintájára más kormányok is hasonló korlátozásokat vezettek be. A környezet és egészségvédelmi határozatnak köszönhetően a vállalatok rákényszerültek az ólommentes forrasztóanyagok alkalmazására. Ezek a forrasztóanyagok ugyan megfelelnek az EU által előírt direktíváknak tehát nem tartalmaznak ólmot, azonban lényegesen drágábbak, ráadásul a forrasztószerszámokat is károsítják, így azok élettartama lényegesen lecsökken.

Mára a forrasztás technológiája és a nyomtatott áramkörök is sokat változtak (2.e ábra). Precíziós, programozható és pontos hőmérséklet szabályozású forrasztószerszámokra van szükség az ipari igények kielégítéséhez és a megfelelő minőségű forraszkötések biztosításához. Az emberi hibalehetőség kiküszöbölése miatt és a termelékenység biztosítása érdekében a vállalatok automatizálták a forrasztási folyamatokat és tömeges termelést vezettek be. Talán nem kizárt azt mondani, hogy ez az egyik olyan iparág, amely napjainkig a legnagyobb fejlődésen ment keresztül és ez a folyamatos innováció a jövő iparát is nagymértékben meg fogja határozni.

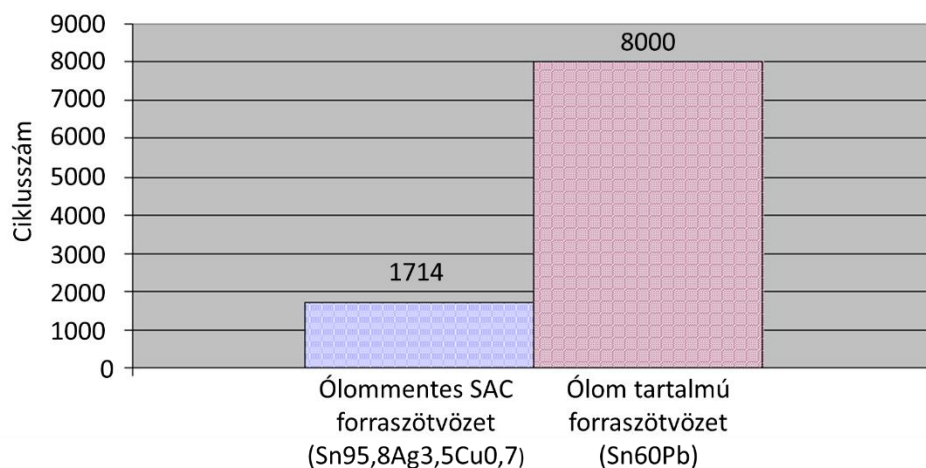
Az új ólommentes forrasztóanyagok alkalmazása nemcsak a kézi forrasztópáka élettartamára volt kedvezőtlen hatással, hanem a szelektív hullámforrasztó szerszámok tönkremenetelét is felgyorsította. Az iparban használatos forrasztószerszámok degradációs mechanizmusa nagyon hasonlít a kézi forrasztópáka esetében tapasztalt eróziós folyamatokhoz. Egyes különbségek a szerszám geometriájából, a szerszám alapanyagából, illetve a forrasztóanyag áramlásából adódnak (3. ábra).



3. ábra: a) A szelektív hullámforrasztás sematikus vázlata [21] b) A hullámforrasztó szerszám képe [22] c) A forrasztás folyamata [23]

1.2 A kézi forrasztópáka tönkremeneteli mechanizmusa

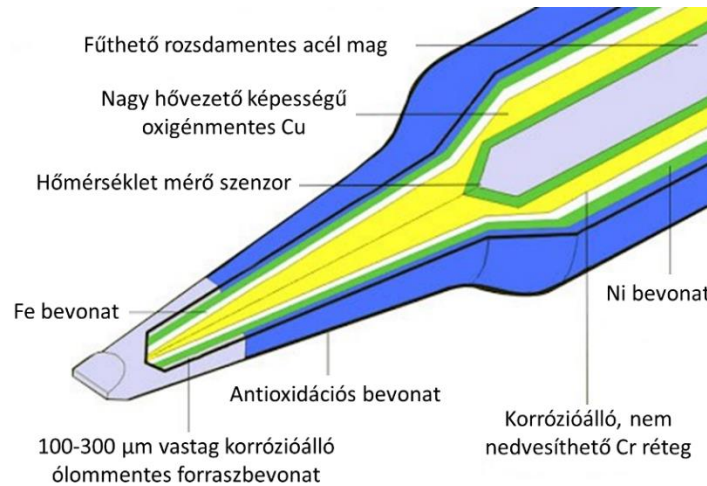
Az ipari forrasztószerszámok tönkremeneteléről rendkívül kevés szakirodalom áll rendelkezésre, ezért az ipari fűvókák degradációs mechanizmusát a kézi forrasztópáka tönkremenetelén keresztül mutatom be. A két szerszám meghibásodásához vezető fizikai-kémiai folyamatok nagyon hasonlóak. Az ólom tartalmú forrasztóanyagok alkalmazásakor (2006 előtt) a páka lassú tönkremenetelével kevésbé foglalkoztak a vállalatok, hiszen a szerszámtönkremenetelből adódó problémák nem okoztak minőségbeli eltéréseket vagy jelentős többletköltségeket. Azonban az új ólommentes forrasztóanyagok alkalmazásával a szerszám degradációja jelentősen felgyorsult (4. ábra) [24,25].



4. ábra: A kézi forrasztószerszámok élettartama ólommentes és ólom tartalmú forrasztóanyagok alkalmazása esetén [24]

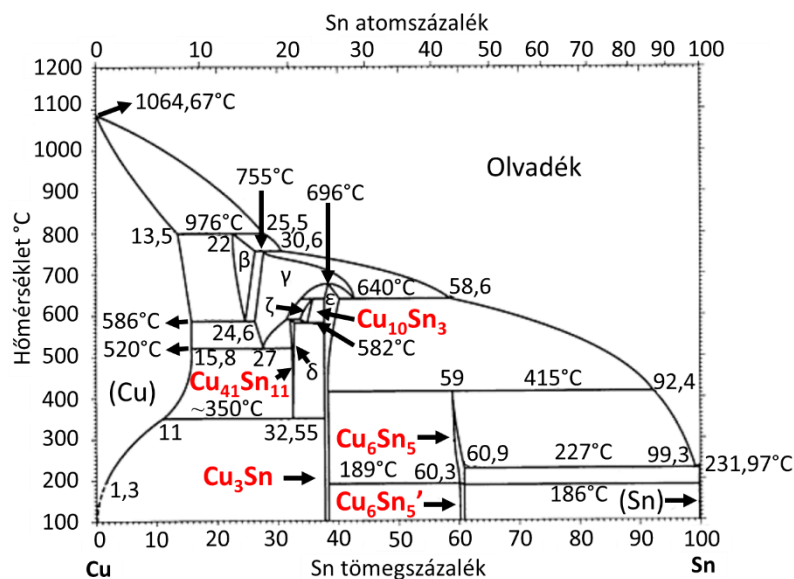
A szerszám tönkremenetele az új ólommentes forrasztóanyagok alkalmazását követően 4-5-szörösére gyorsult az ólom tartalmú forrasztóanyagokhoz viszonyítva. Ezen eredmények tudatában a forrasztóvállalatoknak megoldás kellett a probléma kezelésére, azonban teljes megoldás még ma sem létezik a szerszámtönkremeneteli problémára. Az egyre növekvő igény a forrasztópáka degradációjának megakadályozására lehetővé tette, hogy a szakirodalom is foglalkozzon a problémával, így létezik néhány tanulmány, amely a szerszám tönkremeneteléhez vezető okokat mutatja be. T. Takemoto és H. Nishikawa japán kutatók kezdtek az elsők között foglalkozni a problémával. T. Takemoto és társai a kézi forrasztószerszám vas bevonatának ellenállóképességét vizsgálták különböző ón alapú ólommentes forrasztószerszámokkal szemben. Egyaránt végeztek bemerítési kísérleteket tiszta vas és ötvözt acél mintákon, valamint tényleges forrasztópáka csúcson. Kísérleteiket 350-450°C közötti hőmérséklet tartományban végezték el 2-8 h merítési időt alkalmazva. Megállapították, hogy a vas réteg oldódása 3-3,5-ször gyorsabban bekövetkezik az ólommentes forrasztószerszámokban, mint az ólom tartalmú Sn-37Pb típusú forrasztószerszámokban. A hőmérséklet emelése és a merítési idő növelése is tovább gyorsítja a degradációs folyamatokat [26]. Egy másik tanulmányukban rozsdamentes acél oldódását vizsgálták szintén ólommentes forrasztószerszámokban merítve, ahol hasonló eredményekre jutottak. Bebizonyították, hogy a rozsdamentes acél sem áll ellen az agresszív ón alapú

ólommentes forraszolvadékokkal szemben, így a réz szerszámmag védelme érdekében ez sem jelent megoldást [27]. H. Nishikawa és társai igazolták T. Takemoto eredményeit azzal a különbséggel, hogy a vizsgálatokat nyugvó forraszcsepp módszerrel végezték el vasbevonattal ellátott oxidmentes réz szubsztráton SAC305-ös forrasztóanyaggal [28]. Hogy megértsük pontosan milyen fémtani folyamatok játszódnak le a páka és az ólommentes forrasztóanyagok között elengedhetetlen a mechanizmus alaposabb megismerése. A kézi forrasztópáka felépítését a 5. ábra szemlélteti.



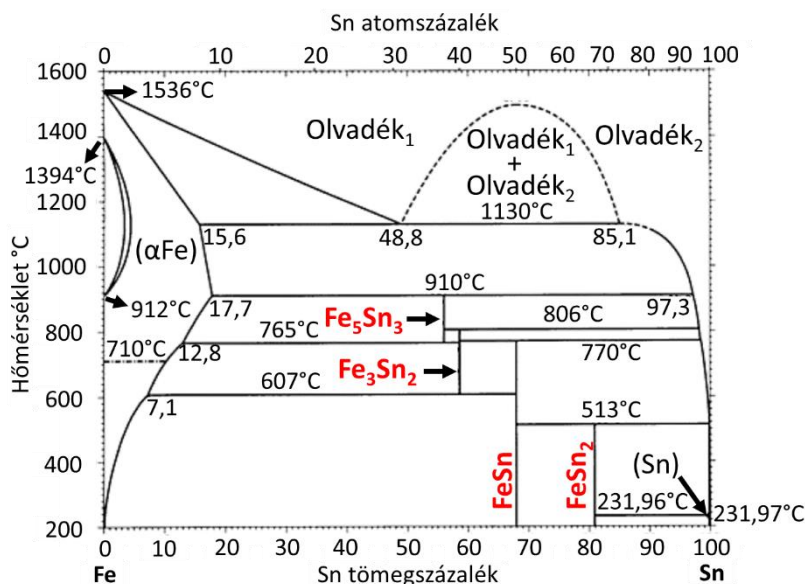
5. ábra: A kézi forrasztópáka felépítése [29]

A forrasztópáka magja rézből készül a jó hővezetőképesség biztosítása érdekében azonban a SAC ólommentes forrasztótvözetek a réz mellett ezüstöt és főként ónt is tartalmaznak, az ötvözők közül pedig az ón károsítja a szerszám réz alapanyagát. A réz-ón egyensúlyi fázisdiagramokból pedig az is kiderül, hogy pontosan milyen vegyületfázisok keletkeznek a forrasztás hőmérsékletén (6. ábra).



6. ábra: Cu-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [30]

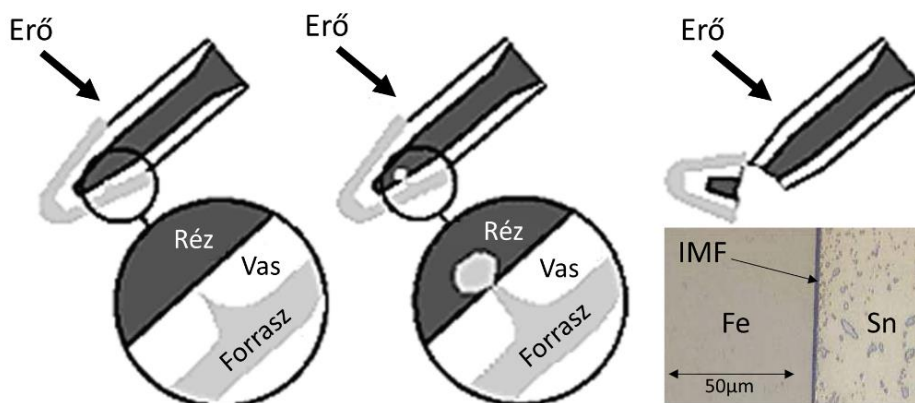
A fázisdiagram alapján megállapítható, hogy a forrasztás hőmérsékletén (kb. 300°C) Cu_3Sn és a Cu_6Sn_5 vegyületfázis két módosulata is keletkezhet. A réz / ón olvadék, valamint a réz / ólommentes forraszolvadékok között lejátszódó határfelületi reakciókat több szakirodalom is részletesen bemutatja. H. Nishikawa és társai szintén nyugvó csepp módszerrel réz szubsztráton vizsgálták az ón alapú Sn-0,7Cu (-Ni) típusú forrasztóanyag határfelületi reakcióit. A kísérleteket 250°C-on végezték el 60, 300 és 720 másodperces hőntartási időt alkalmazva. SEM vizsgálattal igazolták a határfelületen kialakuló intermetallikus vegyületfázis jelenlétét, valamint az XRD vizsgálat kimutatta a Cu_6Sn_5 , valamint a $(\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y)_6\text{Sn}_5$ fázisok jelenlétét [31]. Éppen ezért, a szerszámmag védelme érdekében azt vas, nikkel és króm réteg is védi. A nikkel réteg egy nem nedvesítő felületet képez, amelyet azért alakítottak ki, hogy megakadályozza a forrasztóanyag / ón diffúzióját a pákacsúcs munkafelületéről. E réteg nélkül a forrasztóanyag kitüntetett irányba, azaz felfelé a hőforrás felé áramolna, ami lehetetlenné teszi a forrasztóanyag felhordását, így a forraszkötés kialakítását is. A króm rétegről ismert, hogy bár rendkívül ellenállóan viselkedik a fémolvadékokkal szemben, azok rosszul nedvesítik a felületét, tehát e rétegnek a szerszám felületén további védőszerepe van. Ez az oka annak, hogy a krómot nem nedvesítő bevonatként is használják [32,33]. Mivel kézi a forrasztás során a jó nedvesítés biztosítása elengedhetetlen, a szerszám csúcsát nem vonhatják be krómmal, ezért a pákacsúcsot vas réteggel védik, amit a forraszolvadék már jól nedvesít, és a hővezető képessége is megfelelő. Ez a legfontosabb munkaréteg, amely a leginkább befolyásolja a pákacsúcs élettartamát, ezért fontos megérteni a vas réteg / forrasztóanyag határfelületén lejátszódó fizikai-kémiai folyamatokat. Ha megvizsgáljuk a vas-ón egyensúlyi fázisdiagramját az is kiderül, hogy a forrasztás hőmérsékletén intermetallikus vegyületfázisok alakulnak ki, tehát a forraszolvadék károsítja a pákacsúcs vas anyagát is (7. ábra).



7. ábra: Fe-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [30]

Ez a folyamat a tiszta ólom forrasztóanyagok alkalmazásakor egyáltalán nem tapasztalható, hiszen a vas és az ólom egyensúlyi fázisdiagramja szerint a forrasztás

hőmérsékletén nem jön létre vegyületfázis. Az ón-ólom forrasztótvözeteknél a szerszám degradációja tehát értelemszerűen végbe megy, azonban jóval lassabban, mint az ólommentes forrasztanyagok alkalmazása esetében. A vas a rézzel és az ezüsttel sem képez vegyületet a forrasztás hőmérsékletén, ezért ezen fémolvadékok szerszámkárosító hatásával nem kell számolni. Akár már néhány forrasztási ciklus alatt FeSn vagy FeSn_2 intermetallikus vegyületfázis alakul ki a vas / SAC forrasztótvözet határfelületén, ami a forrasztás során folyamatosan vastagodik, vas atomok oldódnak ki a rétegből közvetlenül a vegyületi rétegbe (8. ábra). A vas / ón, valamint a vas / ólommentes forrasztanyagok határfelületi reakcióját a szakirodalom is részletesen bemutatja [34-40]. Következésképpen a pákacsúcs előőnozása csak a jó nedvesítés biztosítása miatt elengedhetetlen, minimálisan lassítja ugyan a vas atomok kioldódását, azonban a réteg védő szerepe elhanyagolható. A vastagodó vegyületfázis eltérő hőtágulásának következtében [41] leválik a szerszám felületéről, így a pákacsúcs vas bevonata kigödrösödik, vastagsága pedig folyamatosan csökken. A probléma tovább fokozódik amikor a vas réteg annyira elvékonyodik, hogy a forrasztolvadék egyes pontokban már közvetlenül a páka réz alapanyagával érintkezik, ugyanis a réz / SAC forrasztolvadék határfelületen a degradációs folyamatok jóval gyorsabban mennek végbe. A fizikai-kémia folyamatok végén a pákacsúcs annyira meggyengül, hogy az egyszerűen eltörik a forrasztás során alkalmazott nyomó igénybevétel hatására (8. ábra).

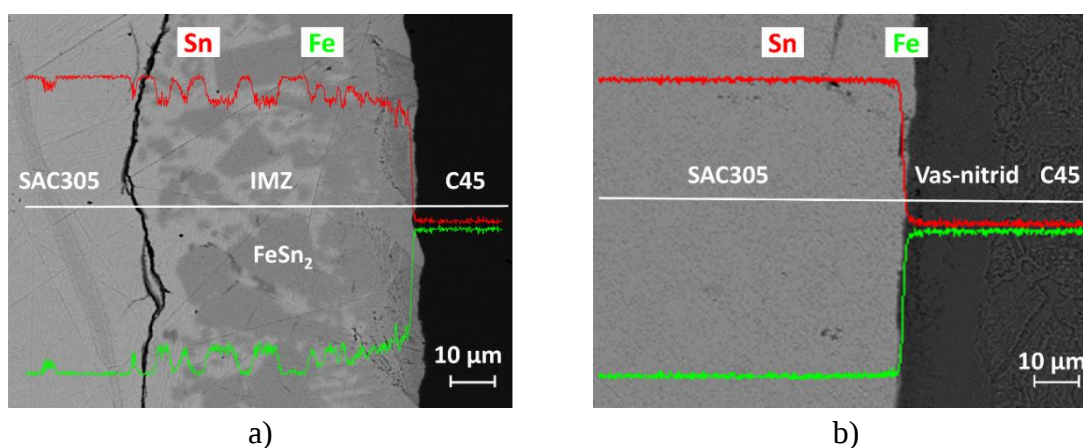


8. ábra: A kézi forrasztópáka tönkremeneteli mechanizmusa [24,42]

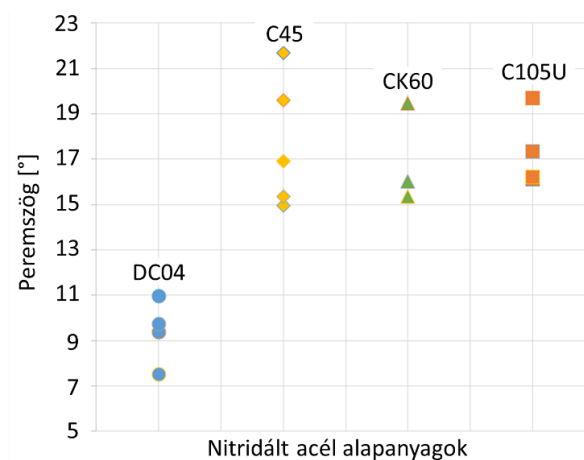
1.3 Potenciális szelektív forrasztószerszám élettartam növelő lehetőségek

A szakirodalomból megismert szerszámtönkremenetelhez vezető fémtani folyamatok ismeretében olyan forrasztószerszám alkalmazása szükséges, amely egyszerre ellenáll az agresszív ólommentes forrasztanyagok károsító hatásainak, miközben annak felületét a forrasztanyag jól nedvesíti a stabil forraszshullám kialakulása érdekében. Az irodalom az FeSn_2 intermetallikus vegyületfázis kialakulásának megakadályozására vagy mérséklésére csak kevés módszert kínál. Az egyik lehetséges eljárás a forrasztanyag módosítása. Nishikawa és társai a forrasztanyaghoz adagolt Co segítségével redukálták az FeSn_2 vegyületfázis képződését. Az eljárás ugyan valóban működőképes, azonban a

forraszkötések minősége és megbízhatósága hátrányosan változik [43]. J. Watanabe és társai Fe-MWCNT kompozit ellenállóságát vizsgálták ólommentes forraszolvadékban. Bebizonyították, hogy a kompozit anyag ellenállóképessége nő, azonban a nedvesítés csökken, ami a forraszhullám stabilitása szempontjából szintén fontos paraméter [44]. Ráadásul a kompozit előállítása jóval költségesebb is és a szerszám költséghatékony gyártása szintén egy fontos szempont. A szerszám élettartamának növelése tehát nem, vagy csak elhanyagolható mértékben javítható a forraszanyag módosításával, kompozit anyagok alkalmazásával. Sokkal inkább járható út a forrasztószerszám felületének védelme. Szerzőtársaimmal kimutattuk, hogy a különböző összetételű acélok (DC04, C45, CK60, C105U) nitridálással ellenálhatóvá tehetőek az agresszív ólommentes forraszanyag károsító hatásaival szemben (9. ábra). Az FeSn / FeSn₂ intermetallikus vegyületfázis kialakulásának megakadályozása mellett a nitrid réteg a forraszolvadék által jól nedvesíthető (10. ábra), így a nitridálás akár egy potenciális megoldás lehet a nedvesítő forrasztószerszámok élettartamának növelésére [45].



9. ábra: Nitridálás alkalmazása a szerszámtönkremenetelhez vezető FeSn / FeSn₂ vegyületfázis kialakulásának megakadályozására a) FeSn₂ vegyületfázis jelenléte az acél / forraszanyag határfelületen C45-ös acélon 20 nap nyugvó forraszolvadékba merítés után b) FeSn₂ vegyületfázis hiánya nitridált C45-ös acélon 20 nap nyugvó forraszolvadékba merítés után [45]



10. ábra: Különböző összetételű nitridált acélok SAC305-ös forraszolvadékkal való nedvesíthetősége, peremszög értékek a nitridált acélok felületén [45]

1.4 A TiB_2 tulajdonságainak bemutatása

A TiB_2 egy egyre nagyobb jelentőséggel bíró keramikus anyag a mérnöki gyakorlatban kiváló fizikai-kémiai és termomechanikai tulajdonságainak köszönhetően. Az anyag a nem-oxid műszaki kerámiák csoportjába sorolható, így néhány jellegzetes, kivételes alkalmazási területe is létezik. Ilyenek például a biokerámiák, a kerámia páncélzatok, vágószerszámok, precíziós szerszámbevonatok, kopásálló bevonatok, fémolvasztó tégely bevonatok, tűzálló anyagok, szivattyú és szelep alkatrészek, homokfúvókák, valamint katód bevonatok az alumínium gyártás során [46-50]. A TiB_2 -ot ezeken kívül a B tartalma miatt nukleáris reaktorokban neutron elnyelő anyagként is alkalmazzák [48], valamint a könnyű kompozitok alkotóeleme a repülőgépiparban és az autópiparban [51]. Őrölt por állapotban a porkohászat is használja különböző kerámiakompozitok előállítására alapmátrixként és erősítő fázisként egyaránt, valamint az öntészet is előszeretettel alkalmazza a különböző alumínium ötvözetek szemcsefinomítására [51].

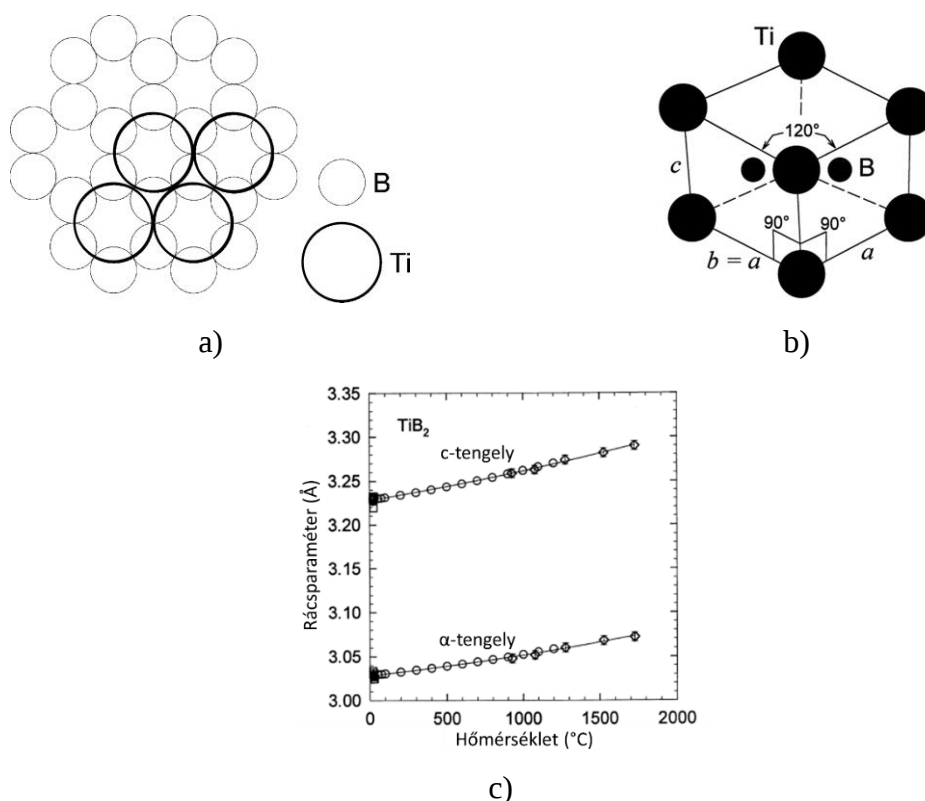
A TiB_2 -ot ipari gyakorlatban túlnyomóan bevonatként alkalmazzák, amely leválasztása különböző PVD (Physical Vapour Deposition) eljárásokkal történik, mint például a reaktív katódporlasztás (reactive sputtering), ív elgőzölés (arc evaporation), és a leggyakrabban alkalmazott magnetron porlasztás (magnetron sputtering) [52]. Nem ritka azonban a CVD (Chemical Vapor Deposition) leválasztási eljárás sem, ami ugyan magasabb hőmérsékleten történik (kb. 800-1000°C), viszont egyszerűbb berendezést igényel [53]. Termikus szórással tiszta fémek, ötvözetek, fémkarbidok, boridok, szilicidek, nitridek és különböző oxidkerámiák is rétegezhetőek, így néhány speciális esetben TiB_2 bevonat kialakítására is használják [54].

A TiB_2 -t főleg a kiváló mechanikai tulajdonságai miatt rendkívül széles körben alkalmazzák az ipari gyakorlatban, melyeket az előző fejezetben részletesen ismertettem. A szakirodalom számára a TiB_2 különböző mechanikai tulajdonságainak vizsgálata az egyik legrészletesebben kutatott tudományterület, ezért ezen a szakterületen viszonylag sok szakirodalom található meg. A TiB_2 legrészletesebben kutatott mechanikai tulajdonságai közé tartozik a jó kopásállóság [50, 55-57], a nagy keménység [50, 55, 57], a magas olvadáspont [50, 58], a nagy szilárdság alacsony és magas hőmérsékleten egyaránt (termikus stabilitás) [55, 56], a kiváló hősokkálóság [59] és a jó hő- és elektromos vezetőképesség [55, 56, 59, 60]. A TiB_2 bevonat további fontos jellemzője a korrózióállóság [50] és a különböző fémolvadékokkal szembeni ellenállóképesség, amely a bevonat kémiai stabilitásának tulajdonítható [55, 60]. A forrasztószerszámok élettartamának növelése szempontjából a bevonat utóbbi két tulajdonsága a legfontosabb. A szakirodalom a bevonat egyetlen alkalmazási korlátjaként említi meg a réteg ridegségét és alacsony törési szívósságát, ami limitálja annak alkalmazhatóságát [48, 50]. A TiB_2 legfontosabb fizikai és mechanikai paramétereit az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat: A TiB_2 fizikai és mechanikai tulajdonságai [48]

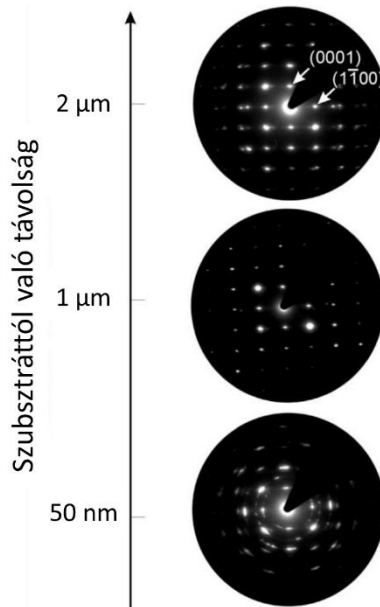
Tulajdonság	TiB_2
Kristályszerkezet	Hexagonális
Sűrűség	4,52 g/cm ³
Olvadáspont	3225°C
Keménység	2549-3569 HV
Törési szívósság	5-7 MPa·m ^{1/2}
Rugalmassági modulusz	560 GPa
Hajlító szilárdság	700-1000 MPa
Hőtágulási együttható	7,3·10 ⁶ /K
Hővezetőképesség	60-120 W/m/K
Elektromos ellenállás	10-40 μΩ·cm
Oxidációval szembeni ellenállóképesség	1100°C-ig

Mivel a TiB_2 nemcsak az ipari gyakorlatban, hanem a tudományos világ számára is fontos anyag, ezért a rácsszerkezetét a szakirodalom is részletesen tárgyalja, és a mai napig is folyamatosan vizsgálja. A TiB_2 hexagonális rácsszerkezettel rendelkezik (11. a,b ábra), ahol a Ti és B atomokat erős kovalens kötés tartja össze [52]. A hexagonális rácspan a B atomok interstíciós helyzetben helyezkednek el [58]. A rácsparméterek hőmérsékletfüggését a 11. c ábra mutatja [58].



11. ábra: A TiB_2 rácsszerkezete, a) Illusztráció a B atomok elhelyezkedéséről a hexagonális rácspan [52] b) a TiB_2 egykristály elemi cellája [58] c) a rácsparméterek változása a hőmérséklet függvényében [58].

Magnetron leválasztási eljárást alkalmazva a (0001) sík a TiB_2 növekedési irányára merőleges, függetlenül a leválasztási folyamat alatt a szubsztrát előfeszültségétől. A szemcsék orientációja azonban a csíráképződési folyamat kezdeti szakaszában véletlenszerű volt (12. ábra).



12. ábra: Transzmissziós elektronmikroszkóp felvétel a TiB_2 szemcsék diffrakciójáról a szubsztráttól való távolság függvényében [61]

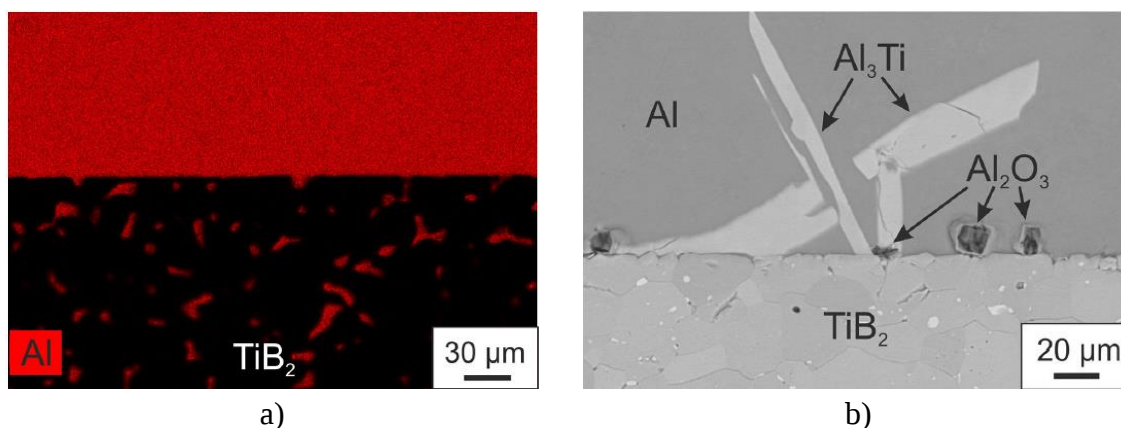
A (0001) erős textúra kialakulásának fő oka a porlasztási eljárás alatt a TiB_2 bevonat gyors [0001] irányú növekedésének tulajdonítható [61]. M. Berger és társai kimutatták, hogy a szubsztrátra pozitív előfeszültséget kapcsolva, illetve a szubsztrát saját feszültsége is a leválasztási eljárás után szálas szerkezetet eredményez. Oszlopos szerkezetű TiB_2 bevonat a szubsztrátra kapcsolt negatív előfeszültséggel érhető el [61].

A szakirodalom egységesen egyetért abban, hogy a szemcsék növekedése a bevonatolási hőmérséklet növelésével fokozatosan felgyorsul és a hexagonális szemcseszerkezet anizotrópiája káros belső feszültséget eredményez, ami a hűtés során mikrorepedések képződéséhez vezet, így csökken a bevonat törési szívóssága [48, 52, 58, 61]. A TiB_2 bevonat utólagos 400°C-os feszültségcsökkentő izzításával a maradó feszültségek relaxációja érhető el mikrorepedések kialakulása és fázisátalakulás nélkül [62]. A PVD eljárások közül a magnetron porlasztási eljárás a legalkalmasabb a belső maradó feszültségek minimalizálására [52].

1.4.1 A TiB_2 viselkedése különböző fémolvadékokban és korrozív közegekben

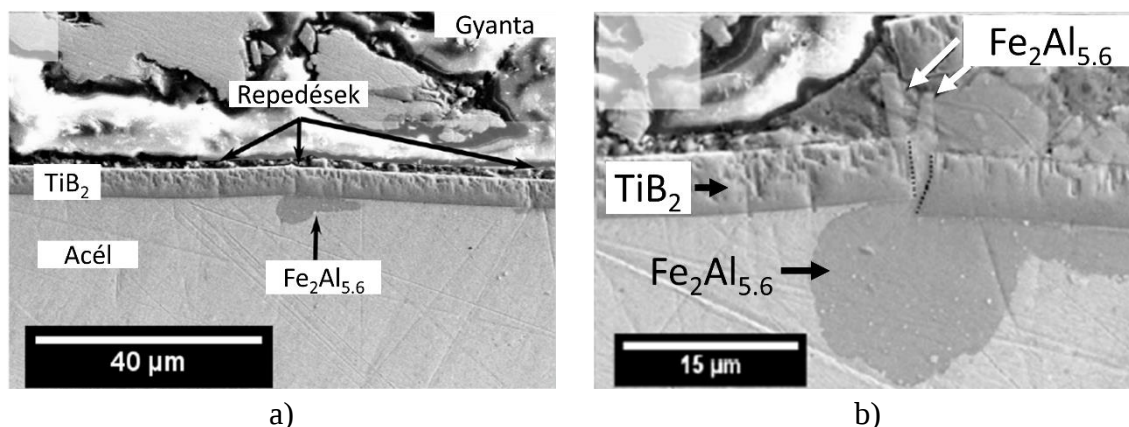
A szakirodalomban a TiB_2 ellenállóképessége egyes fémolvadékokkal szemben ipari alkalmazása miatt részletesen kutatott szakterület. Leginkább az Al olvadékokkal szembeni viselkedése a legfontosabb, ugyanis kedvező tulajdonságainak köszönhetően a TiB_2 -ot az

alumínium öntészetben más kerámiák mellett is alkalmazzák [63-69], valamint a TiB_2 az úgynevezett Hall-Héroult alumínium elektrolízis során inert katód alapanyagként is használják az elektrolizáló cellákban [70, 71]. Az Al / TiB_2 határfelületen lejátszódó reakciókat alacsony és magas hőmérsékleten is a szakirodalom részletesen bemutatja. Duarte és munkatársai Al olvadékba merítettek $650 \pm 10^\circ\text{C}$ -on 150 percig TiB_2 bevonattal ellátott nitridált acél mintadarabokat, majd a mikroszerkezet vizsgálatok eredményeiből megállapították, hogy a bevonat kiváló eróziós ellenállást és kémiai stabilitást mutat az Al ötvözet olvadékkal szemben. Megállapították, hogy a TiB_2 bevonat lényegesen nagyobb ellenállóképességet mutat az Al ötvözet olvadékaival szemben, mint a szerszámacél és a nitrid réteg. A bevonat egyetlen gyengepontja a felületi mikrorepedések és a porozitások, amiken keresztül az olvadék érintkezik a szubsztrát alapanyagával [72]. A szemcsehatár menti erózió jelenségét Al olvadékban M.S. Jensen, valamint Zdaniewski és társai is alátámasztják [73, 74], továbbá L. Xi és társai szintén megerősítették, akik 1000°C -tól magasabb hőmérsékleten az Al olvadék penetrációját detektálták TiB_2 kerámia mikropórusain és a szemcsehatárain keresztül. Al_3Ti vegyületfázist azonosítottak 1400°C -on, azonban a TiB_2 szemcsék sértetlenek maradtak az Al olvadék / kerámia kölcsönhatása során még 1400°C -on is (13. ábra) [51].



13. ábra: Az Al / TiB_2 határfelület az izoterm peremszög mérés után a) elemtérkép a határfelületen a 800°C -os 2 órás tesztek után b) a TiB_2 oldódása az 1400°C -os 15 perces tesztek után [51]

X. Chen és társai Al olvadékot tároló acélkád falazatának élettartamát javították TiB_2 bevonat alkalmazásával. Megállapították, hogy a bevonat kiválóan alkalmas az Al-12.07 wt.% Si olvadék falazatra gyakorolt degradációjának megakadályozására. Az 1080 órás oldódási tesztek után az erodált réteg vastagsága több, mint 92%-kal kisebb volt a TiB_2 bevonat nélküli referencia acélmintákhoz viszonyítva [75]. Ramos és társai H13-as szerszámacél felületére PVD eljárással TiB_2 -t választottak le, ami diffúziós határként működött a 800°C -os Al olvadékkal szemben. A szerzők megemlítik, hogy a TiB_2 hőtágulási együtthatójának jelentős hatása van a repedések kialakulására, amik gyengítik a bevonat védelmi hatásfokát [76]. A repedésmentes TiB_2 bevonat ellenáll az Al olvadékkal szemben (14. ábra).



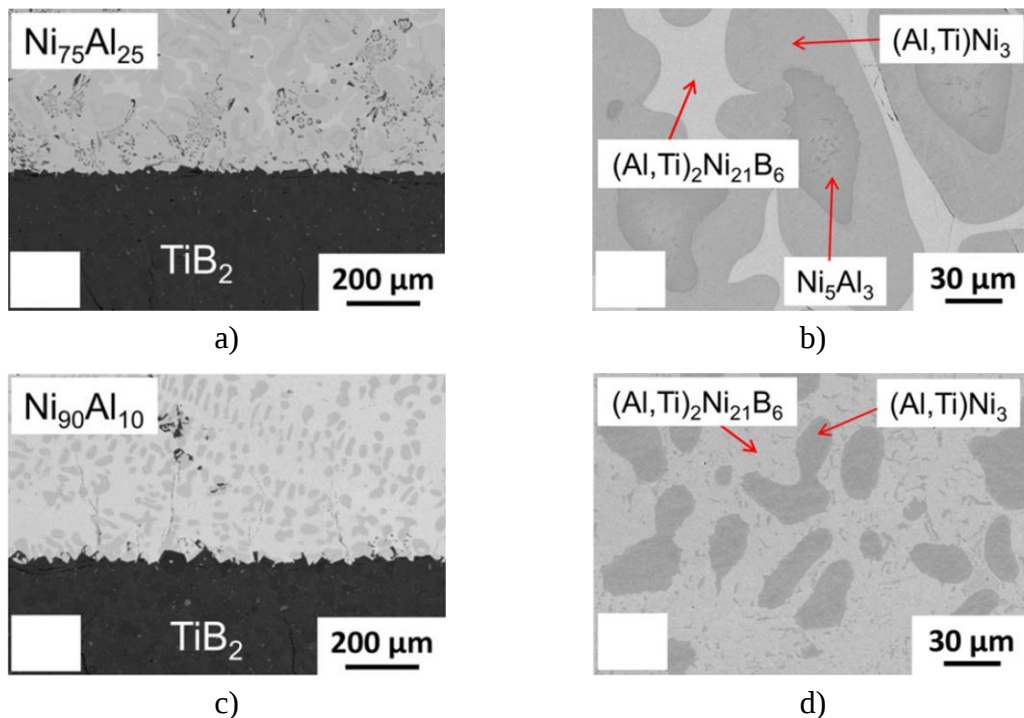
14. ábra: A TiB_2 bevonat repedéseinek hatása az acélszubsztrátra a) repedések a TiB_2 bevonaton, b) $Fe_2Al_{5,6}$ fázisok kialakulása [76]

Li-li Zhang és társai a TiB_2 részecskék Al olvadékokra gyakorolt szemcsefinomító hatásait vizsgálták. Egy modellt javasoltak, ami a TiB_2 részecskék kinetikáját írja le a teljes feloldódási és megszilárdulási folyamat alatt. Ennek értelmében megállapították, hogy a TiB_2 részecskék nem stabilak az Al olvadékokban, feloldódhatnak és durvulhatnak, majd a hűlési periódusban növekedhetnek is [77]. Érdeemes megemlíteni, hogy a gyakorlatban is ezt a modellt alkalmazzák. Lixa Xi és társai kutatásukban a Ni-Al olvadék / TiB_2 határfelületen kialakuló intermetallikus vegyületfázisokat tanulmányozták ultramagas hőmérsékleten. A kísérleteikhez különböző Ni:Al arányú ötvözetet használtak (2. táblázat).

2. táblázat: A vizsgált Ni-Al ötvözetek összetétele, az ötvözetek olvadáspontja (T_{olv}) és a kísérletek hőmérsékletei (T_k) [78]

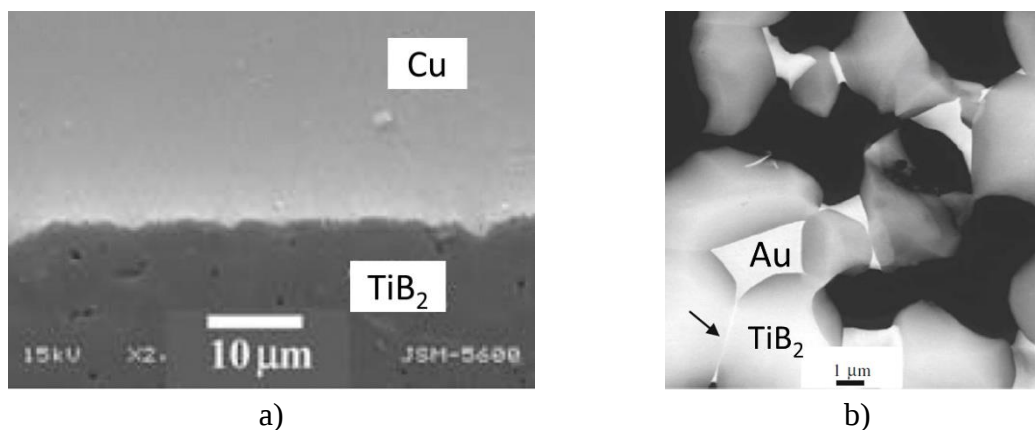
Ni (at%)	100	90	75	50	40	25	5	0
T_{olv} (°C)	1455	1446	1370	1650	1547	1109	690	660
T_k (°C)	1500	1488	1450	1688	1606	1147	857	880

Azt tapasztalták, hogy a tiszta Al olvadékban a TiB_2 nem oldódik, sőt a bevonat oldódása a $Ni_{50}Al_{50}$ és $Ni_{40}Al_{60}$ ötvözetben egyaránt csekély. Olvadtt, tiszta Ni-ben és Ni-ben gazdag Al ötvözetben a TiB_2 jelentősen oldódik, új $(Al,Ti)Ni_3$ és $(Al,Ti)_2Ni_{21}B_6$ vegyületfázisok képződése mellett (15. ábra) [78].



15. ábra: Mikroszerkezeti SEM felvétel a) $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ / TiB_2 határfelületről b) a határfelületen detektált vegyületfázisokkal c) $\text{Ni}_{90}\text{Al}_{10}$ / TiB_2 határfelület d) a határfelületen detektált vegyületfázisokkal [78]

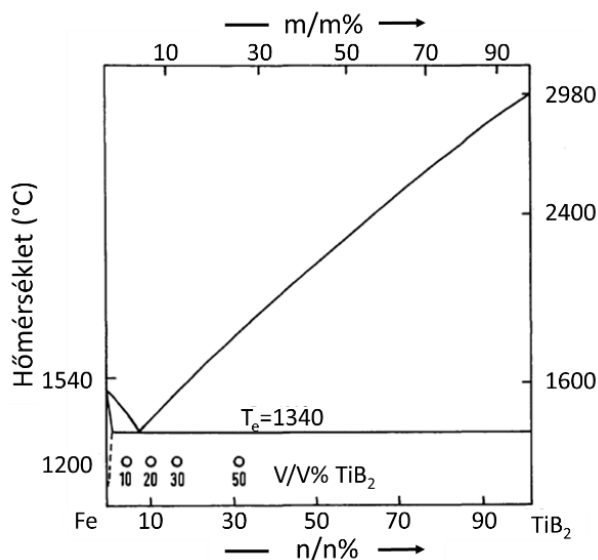
Néhány tanulmány Cu és Au olvadékban is vizsgálja a TiB_2 oldódását. M. Aizenshtein és társai kutatási eredményeik alapján megállapították, hogy sem a TiB_2 / Cu olvadék, sem pedig a TiB_2 / Au olvadék határfelületén nem alakultak ki új vegyületfázisok (16. ábra). A kísérleti eredményeik jó egyezéért mutattak a termodinamikai számításaikkal [79-81].



16. ábra: A TiB_2 / Cu,Au határfelület mikroszerkezeti felvétele a) SEM felvétel a TiB_2 / Cu határfelületről [79] b) STEM felvétel a TiB_2 / Au határfelületről [81]

A szakirodalom a TiB_2 ellenállóképességét is vizsgálja tiszta vas és acél olvadékban egyaránt. Amikor a TiB_2 felületén oxid réteg található V. Ghetta és társai 1300°C -on másodlagos vákuumban Fe_2TiO_4 oxid jelenlétét detektálták a TiB_2 / tiszta vas és acél olvadék között is. A keresztcsiszolaton végzett SEM vizsgálatok alapján megállapították, hogy a

TiB₂ / Fe, acél határfelületen minimális, vagy egyáltalán nem mutatható ki szemcseközi korrózió. A megszilárdult Fe / acél cseppek alatt azonban minden esetben üregképződés mutatható ki [82]. B. S. Terry és társai 1600°C-on Fe₂B és TiC vegyületfázisok képződését detektálták a TiB₂ / Fe, acél határfelületen. Az Fe-Ti-B-C fázisdiagram kvázi kétalkotós Fe-TiB₂ része 1600°C-on 16% TiB₂ oldhatóságot mutat (17. ábra), így ezen a hőmérsékleten a TiB₂ jelentős oldódása várható. A TiC vegyületfázis képződése nagymértékben függ az acél C tartalmától, ezért ez a fázis a tiszta vas olvadékban nem alakul ki [83].



17. ábra: A kvázi kétalkotós Fe-TiB₂ egyensúlyi rendszer [83]

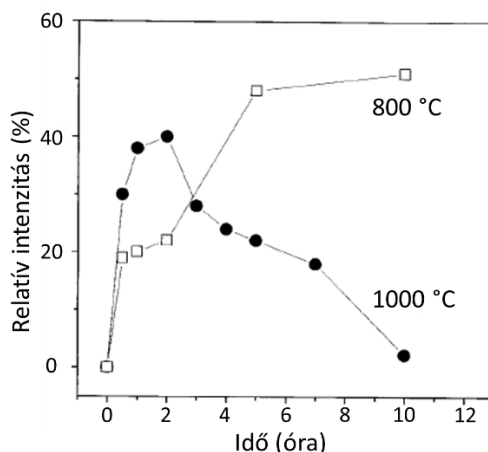
A TiB₂ / SAC ólommentes forraszolvadék határfelületi reakcióiról a szakirodalom nem ad részletes információt. S.M.L. Nai és társai pormetallurgiai eljárással SAC forrasztótvözethez TiB₂ részecskéket adagoltak, így egy új forraszkompozitot hoztak létre. A porkeveréket 140 bar nyomáson tömörítették, majd 175°C-on 2 óráig szinterelték, majd szobahőmérsékleten extrudálták. Mikroszerkezeti SEM vizsgálatokkal igazolták, hogy az Ag₃Sn és Cu₆Sn₅ vegyületfázisok kialakulása mellett más Ti vagy B tartalmú vegyületek nem képződtek a forraszkompozit előállítása során [84]. A TiB₂ viselkedését különböző olvadékokban a 3. táblázat foglalja össze.

3. táblázat: Szakirodalmi összefoglaló a TiB_2 viselkedéséről különböző fémolvadékokban

Szakirodalom	Vizsgált anyag	Közeg	A bevonat viselkedése
Duarte és t. [72]	TiB_2	Al-12Si-1Cu(Fe) olvadék	Ellenálló
Jensen és t. [73]	TiB_2	Al olvadék	Ellenálló
Zdaniewski és t. [74]	TiB_2	Al olvadék	Ellenálló
Xi és t. [51]	TiB_2 kerámia	Al olvadék	Ellenálló 1000°C-ig
X. Chen és t. [75]	TiB_2 bevonat	Al-12.07 wt.%Si olvadék	Ellenálló
A. Ramos és t. [76]	TiB_2 bevonat	Al olvadék	Ellenálló
L.-l. Zhang és t. [77]	TiB_2 részecske	Al olvadék	oldódás, szemcsedurulás
Xi és t. [78]	TiB_2	Al és Zn olvadék	Al: Ellenálló Zn: nem áll ellen
Aizanshtein és t. [79-81]	TiB_2	Cu és Au olvadék	Cu: Ellenálló Au: Ellenálló
V. Ghetta és t. [82]	TiB_2	Fe olvadék	Ellenálló
B.S. Terry és t. [83]	TiB_2	Fe olvadék	Nem áll ellen
S.M.L. Nai és t. [84]	TiB_2 szemcsék	SAC forrasztótvözet	Ellenálló

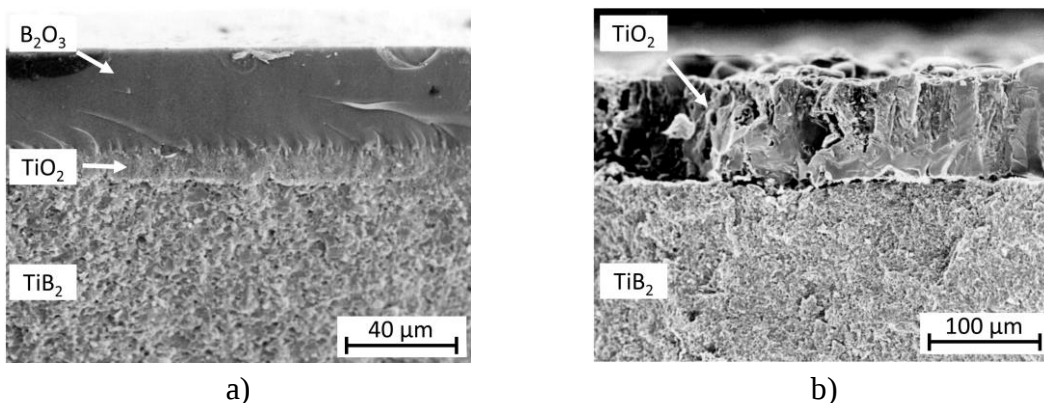
1.4.2 A TiB_2 felületi oxidációja és hatása a nedvesíthetőségre

Amennyiben a TiB_2 -ot nedvesítő forrasztószerszámok felületvédelmére akarjuk alkalmazni, az ólommentes forrasztóolvadékkal szembeni ellenállóképesség mellett a felület nedvesíthetősége is kardinális szempont. A szakirodalomban a felület nedvesíthetőségét leginkább alumínium olvadékkal vizsgálják magas hőmérsékleten. A TiB_2 ólommentes forrasztóolvadékkal való nedvesíthetőségét az irodalom nem tárgyalja. Abban azonban a szakirodalom is egyetért, hogy a TiB_2 felületi oxidációja nagymértékben befolyásolja a nedvesítés mértékét a különböző fémolvadékokkal szemben. Bizonyított tény, hogy a tömbi TiB_2 felületén szobahőmérsékleten könnyedén kialakul a TiO_2 -réteg és a hőmérséklet emelkedésével O_2 jelenléte mellett a vastagsága növekszik [51, 85]. Magasabb hőmérsékleten (800-1000°C) a TiO_2 mellett a B atomok oxidációjából származó B_2O_3 alakul ki a TiO_2 felületén. Young-Hang Koh és társai a TiB_2 oxidációs viselkedését vizsgálták emelt hőmérsékleten (800-1200°C). Megállapították, hogy a TiB_2 felületén szobahőmérsékleten csak a TiO_2 detektálható és B_2O_3 nem alakul ki. A hőmérséklet és a kezelési idő emelésével azonban a B_2O_3 is megjelenik és folyamatosan vastagodik (18. ábra), tehát a TiB_2 rétegben a hőmérséklettől függően mindkét elem oxidációja végbemegy.



18. ábra: A B_2O_3 csúcs relatív intenzitásának változásai a TiB_2 csúcsokhoz képest 800 °C és 1000 °C -os kezelés után [86]

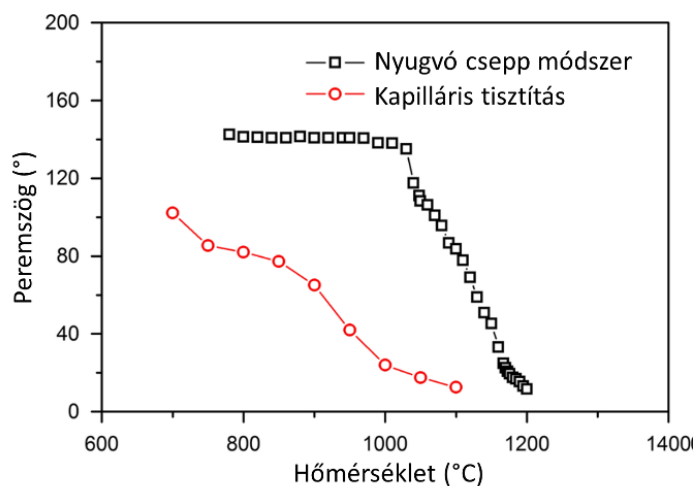
A szerzők 1000 °C alatti hőmérsékleten parabolikus tömegnövekedést figyeltek meg a felületen képződő TiO_2 (sz) és B_2O_3 (f) kialakulása miatt, mely folyamathoz tartozó kémiai reakciót az 1. egyenlet mutat be. A teljes oxidált réteg két elkülönülő vékonyabb rétegből áll, egy belső kristályos TiO_2 -ből és egy külső B_2O_3 -ból (19.a ábra). Amikor az oxidáció hőmérséklete 1000 °C-nál magasabb a folyamat végén gáz halmazállapotú B_2O_3 és kristályos TiO_2 keletkezik (2. egyenlet). A lehűlést követően a felületet nagy TiO_2 szemcsék alkotják egy erősen texturált kis mennyiségű TiO_2 mátrixba ágyazva (19.b ábra) [86].



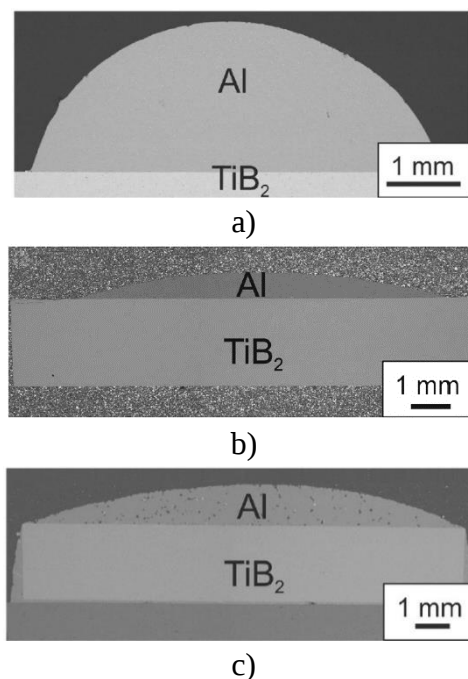
19. ábra: A TiB_2 mintadarabok töretfelületének pásztázó elektronmikroszkópos felvétele levegő atmoszférát alkalmazva a) 800 °C-on 10 óráig b) 1200 °C-on 2 óráig [86]

Hasonló következtetésre jutottak D. B. Lee és társai is, akik az oxidációs folyamat vizsgálata során megállapították, hogy a B_2O_3 szilárd üvegszerű réteget alkot a TiB_2 felületén 450 °C-alatt, azonban 450 °C-felett a B_2O_3 megolvad [87].

A TiB_2 nedvesíthetőségét különböző fémolvadékokkal (Cu, Au, Ni, Al, Fe, Ti) több kutatás is részletesen bemutatja [88]. A Cu / TiB_2 rendszerben például a felület jó és rossz nedvesíthetősége is egyaránt bizonyítható. 1100°C -on Ar atmoszférát alkalmazva a peremszög értékek 143° - 158° közötti tartományban voltak, míg 1120°C -on vákuumban ugyanez az érték csupán 58° volt [89]. Ez is bizonyítja, hogy a TiB_2 nedvesíthetősége nagymértékben függ a felületi oxid-réteg kialakulásától. Az Ar védőgáz még ha 99,9999%-os tisztaságú is mindig tartalmaz ppm. koncentrációban O_2 -t, ami miatt a TiB_2 felülete oxidálódni fog. Ha kizárjuk az O_2 -t a rendszerből, akkor a nedvesíthetőség lényegesen javul. Egyes kutatások alátámasztják, hogy a Cu és az Au olvadékok jól nedvesítik a nem sztöchiometrikus TiB_2 ($\text{TiB}_{1,9}$ és $\text{TiB}_{1,95}$) felületét [90]. Ha a Ni nedvesítőképességét vizsgáljuk vákuumban 1480 - 1500°C -tartományban jó nedvesítés (0° - 20°) tapasztalható, míg He és Ar védőgáz alatt 39° és 72° peremszög mérhető [89]. A legtöbb tanulmány az Al nedvesítőképességéről található a szakirodalomban. Ezekről az irodalmakról általánosságban elmondható, hogy magas hőmérsékleten az Al olvadék jól nedvesíti a TiB_2 felületét [51, 91, 92]. L. Xi és társai magas hőmérsékleten (700 - 1400°C) vizsgálták a nedvesítési és határfelületi reakciókat az Al olvadék és a TiB_2 között. Megállapították, hogy kb. 800°C -on kezd el nedvesíteni az Al olvadék a TiB_2 felületét, és kb. 1100°C -on tökéletesen nedvesíti azt (20. ábra). A szerzők a megszilárdult Al csepp / TiB_2 határfelület keresztmetszetén végzett SEM vizsgálatokkal is alátámasztották a peremszög mérés során kapott eredményeiket. Ezt szemlélteti a 21. ábra.



20. ábra: A peremszög értékek hőmérsékletfüggése Al olvadékkal TiB_2 szubsztráton különböző módszerekkel mérve [51]



21. ábra: Keresztmetszeti SEM felvétel az Al / TiB₂ határfelületről az izoterm nyugvó csepp peremszögmérő módszer után különböző hőmérsékleten és időben, a) 800°C 2 óra, b) 900°C 1 óra, c) 1400°C 15 perc [51]

V. Ghetta és szerzőtársai a tiszta vas és oldott TiB₂-t tartalmazó vasötvözet nedvesítőkéességét vizsgálták szinterelt TiB₂ szubsztráton, 1300°C-on, 10⁻⁴-10⁻⁵ Pa nyomáson. Arra a következtetésre jutottak, hogy a TiB₂ szubsztrát oxigén tartalmának növekedésével mindkét esetben a nedvesíthetőség jelentősen leromlik [82]. L. Xi és társai empirikus eredményeik alapján megállapították, hogy a tiszta Ti olvadék a folyamatos hevítés során 850-900 mbar nyomáson Ar védőgáz alatt 1550°C-on tökéletesen nedvesíti a TiB₂ szubsztrátot. A Ti-Al ötvözetek azonos tesztparaméterek mellett már közvetlenül az olvadáspontjuk elérése után jól nedvesítik a TiB₂ szubsztrátot [93].

Összességében kiemelném, hogy létezik átfogó szakirodalom a TiB₂ viselkedéséről olvadt alumíniumban és néhány más fémolvadéokban, azonban az irodalomban nincs adat a TiB₂ és az Sn alapú ólommentes forraszolvadékok közötti határfelületi reakciókról, valamint a TiB₂ és az Sn alapú forrasztötvözetek között lejátszódó fémtani folyamatokról. Az irodalom nem tárgyalja a TiB₂ bevonat alkalmazhatóságát szelektív forrasztószerszámok élettartamának megnövelésére, a szerszámok felületének védelmére, és a degradációs folyamatok megakadályozására. A TiB₂ bevonat felületén már szobahőmérsékleten is kialakuló TiO₂ és B₂O₃ oxidok lerontják a felület forraszolvadékkal való jó nedvesíthetőségét, ráadásul a felületi oxidok eltávolítása laboratóriumi körülmények között is nagy kihívást jelent, az ipari termelésben pedig a termelékenység romlása nélkül jelenleg nem megoldható.

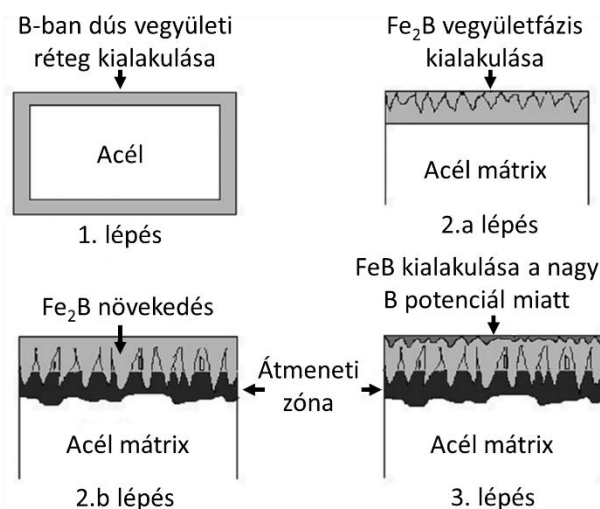
1.5 Az acélok boridálása

A boridálás egy olyan termokémiai hőkezelés, mellyel a vas alapú szubsztrát felületébe juttatott B hatására felületkeményítő és kopásálló hatás érhető el. A technológia széles körben alkalmazható fémes, nemfémes és cermet, (szinterelt fémmel kombinált kerámia mátrixból álló kompozit) anyagcsoportokon egyaránt. Egyes szakirodalmak gyakran említik az eljárást diffúziós boridálásnak, ugyanis az eljárás magában foglalja a bór atomok diffúzióját az alapfém rácsába, ahol a felületen rendkívül kemény bór vegyületek képződnek. A kialakuló felületi borid réteg egy, illetve kétfázisú lehet (FeB és Fe_2B). A folyamat kétlépcsős reakció, ahol először a bórképző anyag és az anyag / vegyület közötti reakció játszódik le, ami nagymértékben függ az időtől és a hőmérséklettől. A második lépésben történik a diffúzió, mely folyamat az előzőhöz képest sokkal gyorsabban megy végbe. A boridáló eljárásokat a boridáló közeg szerint lehet csoportosítani, így megkülönböztetünk szilárd, folyadék / olvadék, gáz és plazmaközegben végzett boridálást. A szilárd közeg leggyakrabban valamilyen porkeverék ($\text{B}_4\text{C}+\text{KBF}_4+\text{SiC}$) vagy egyes esetben paszta ($\text{B}_4\text{C}+\text{Na}_3\text{AlF}_6$). A folyadék közegű boridálást általában valamilyen B tartalmú sóolvadékban végzik ($\text{LiF}+\text{NaF}+\text{KF}+\text{B}_4\text{C}$, $\text{LiF}+\text{NaF}+\text{KF}+\text{B}_4\text{C}+\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{B}_4\text{C}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{H}_3\text{BO}_3$ vagy CaCl_2+B) az acél ötvözettségétől függően. Gázboridálás esetén a leggyakoribb B leadó közeg a BCl_3 , BHCl_2 , a BF_3 és a B_2H_6 . A plazmaboridálás az előbb említett eljárásokat kombinálja a reakcióterben ionizált gáz kialakításával magas hőmérsékleten, nagy nyomáson vagy elektromos áram bevezetésével, a töltött részecskék elektromos térrel történő felgyorsításával [94-96].

A boridálásnak számos előnye ismert, például, hogy a kialakuló réteg keménysége a felülettől egészen a diffúziós réteg mélységéig egyenletes. További előnyös tulajdonság, hogy az elérhető keménység többszöröse a bármely más felületkeményítő eljárással elértnek. A nagy keménység hozzájárul a kopással, valamint a felületi fárasztó igénybevétellel szembeni ellenállóssághoz. További előnyöknek említhető még a keménység megtartása magas hőmérsékleten, korrózióállóság savas környezetben, egyes fémolvadékokkal szembeni inertitás, kenőanyagok használatának csökkentése, illetve a hideghegesztésre (Olyan eljárás, amely során a hideg anyagot annak folyáshatáránál lényegesen nagyobb feszültséggel terhelik az összekötendő felületeken. A tudomány ezt a folyamatot szilárdtest diffúciónak nevezi [97]) való hajlam [95]. Hátrányként megemlíthető, hogy a boridálás folyamata rendkívül rugalmatlan és munkaigényes, valamint a hagyományos termokémiai folyamat nagyon lassú. A boridált réteg megmunkálásra, részleges eltávolításra rendkívül érzékeny és csak nagyon drága eljárásokkal valósítható meg. A szakirodalom rendkívül széles körben foglalkozik a különböző technológiai eljárással létrehozott vas-borid réteg mechanikai tulajdonságaival. A legtöbbet vizsgált paraméterek közé tartozik a keménység, mikrokeménység, ami az anyagminőség és a technológia függvényében 1000 és 2700 HV értékek között változhat. Továbbá részletes kutatások találhatók a borid réteg kopásállóságáról [98-100], kifáradási szilárdságáról [101], törési szilárdságáról [102, 103], illetve magas hőmérsékleten vizsgált kopás és törésállóságáról [104, 105]. A különböző szakirodalmak részletesen összehasonlítják a boridált réteg mechanikai tulajdonságait, és

mikroszerkezeti változásait további hasonló célú termokémiai hőkezelésekkel (cementálás, nitridálás) [106-108].

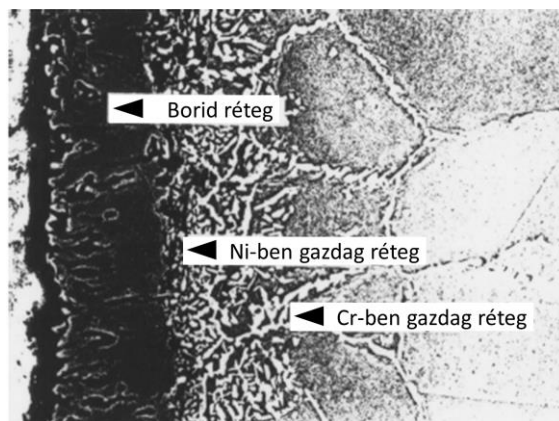
A vas-borid réteg mikroszerkezeti tulajdonságait a szakirodalom részletesen bemutatja, ugyanis a vasötvözetek, így főleg az acélok az első anyagok közé tartoztak, amiken alkalmazták a boridálási eljárást. A termokémiai hőkezelés eredménye egy nagyon jellegzetes, más technológiai eljárásokkal összetéveszthetetlen „tű-szerű”, vagy több tanulmányban is említett „fűrészfog morfológiájú” vegyületi réteg [109], amely kívül FeB , alatta pedig Fe_2B fázisokból áll [110]. A borid réteget alkotó fázisok egymástól jól elkülöníthetőek, a fázisok átmenetét éles határvonalak jellemzik [94, 109, 110]. Lehetséges azonban egyfázisú, kizárólag Fe_2B fázist tartalmazó borid réteget is kialakítani a különböző eljárások paramétereinek (hőmérséklet, idő és B aktivitás) változtatásával, vagy az acél kémiai összetételének beállításával, de akár a boridálási technológia megválasztásával is [111-113]. Például a szilárd közegű paszta boridálást (paste boriding) Armco vason, illetve karbonacélokon alkalmazva egyfázisú (Fe_2B) borid réteg alakul ki [114]. A borid réteg mikroszerkezeti sajátosságai jelentősen befolyásolják a réteg mechanikai tulajdonságait, mint például a keménységet, kopásállóságot, vagy a törési szívósságot. A réteg vastagsága a kezelési idővel és a hőmérséklet beállításával kontrolálható, amit különböző kinetikai modellekkel igazoltak [115-118]. A különböző, acélokat ötvöző elemeknek és azok mennyiségének jelentős hatása van a vas-borid réteg mikroszerkezeti tulajdonságaira és a kialakuló réteg vastagságára. Az ötvöző elemek közül néhány a boridálási eljárás alatt beépül a borid rétegbe, ahol különböző ötvözőfém-boridokat képez. Néhány ötvöző elem azonban nem épül be a borid rétegbe, hanem a réteg alatt dúsul fel, így az ötvözött acélok boridálásakor általában egy jól elkülöníthető átmeneti zóna is húzódik az Fe_2B fázis alatt. A borid réteg kialakulási mechanizmusának sematikus folyamatábráját a 22. ábra szemlélteti. Irodalomkutatásomban leginkább a boridálási kísérleteimhez alkalmazott W302-es acél ötvözőinek hatásaira koncentrálok (C, Si, Mn, Cr, Mo, V).



22. ábra: Sematikus ábra a borid réteg képződési mechanizmusáról az acélok felületén [100]

Az acél C tartalmának hatását a kialakuló vas-borid rétegre nézve M. Kulka és társai is tanulmányozták úgy, hogy kis C tartalmú Armco és cementált felületű acélt egyaránt boridáltak. Vizsgálataik szerint a boridált, cementált (C-ben dús) acél szubsztrát megnehezíti a B diffúzióját az alapfémbe, ennek következtében csökken a borid réteg vastagsága. EBSD vizsgálattal megállapították, hogy amíg az Fe_2B kristálytani orientációja a boridált Armco vason a fázis teljes hosszában konstans volt, addig a cementálás után boridált rétegben az Fe_2B fázis orientációja az oszlopos (tűs) rétegben megváltozik. Az orientáció megváltozása a cementált réteg aktív B diffúziójának meggátolása miatt következik be [119]. Az orientáció változását P. Goeuriot és társai is megfigyelték, 2 wt.% C tartalmú boridált acélon erősen textúrált Fe_2B (002) fázist mutattak ki, míg a boridált Armco vason a fázisok random orientációját tapasztalták. Kis C tartalmú acélokat boridálva a réteg jellemzően egyenetlen, „fűrészfog szerű” oszlopos elrendezést mutat [120]. A.J. Ninham és társa kutatásában különböző C tartalmú ötvözetlen acélokat boridáltak. Megállapították, hogy a C tartalom növelésével csökken a réteg vastagsága és jelentősen elsimul a réteg fűrészfogas szerkezete. A jelenséget azzal magyarázták, hogy a C gátolja a B atomok diffúzióját, beépülését az acélba. Megállapították továbbá, hogy a Ni tartalom emelésével hasonló jelenség tapasztalható [121].

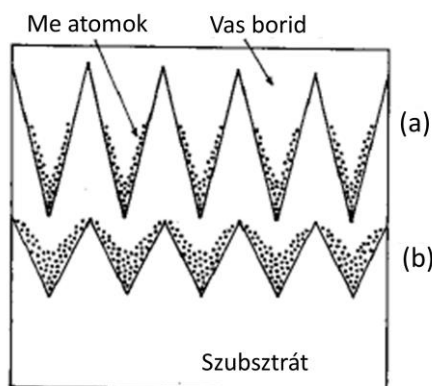
Hasonló megállapításra jutott G. Palombarini és társa, akik megfigyelték, hogy a Ni koncentrációt 8.85 wt. % fölé emelve a határfelület oszlopos szerkezete némileg redukálódott [122]. A Ni főleg a vas-borid / alapanyag határfelületen dúsul fel, ahol Ni_3B fázist képez [123, 124]. A Cr szintén feldúsul a Ni-ben gazdag réteg alatt CrB fázis formájában. Ez a Ni-ben és Cr-ben gazdag réteg gátolja az aktív bór diffúzióját (23. ábra).



23. ábra: A Ni és Cr ötvöző elemek dúsulása a borid réteg alatt [123]

A Cr koncentráció növelése (5-12 wt. %) laboratóriumban előállított öntött vasban szintén csökkenti a borid réteg vastagságát és elsimítja a fűrészfogas határfelületet. 12 wt.% Cr tartalom mellett a fűrészfogas szerkezet teljesen eltűnik, ellaposodik és kompakt borid réteg alakul ki [123, 125]. 5,65 wt.% Cr koncentráció már elegendő az Fe_2B / Fe határfelület módosításához [122]. A Cr és a Mn jellemzően belépnek a vas-borid rétegbe és szubsztitúciós módon helyettesítik a vas atomokat az FeB és az Fe_2B fázisban egyaránt [124-127]. A vas atomokat szubsztitúciósan helyettesítő fémekről általánosságban is elmondható,

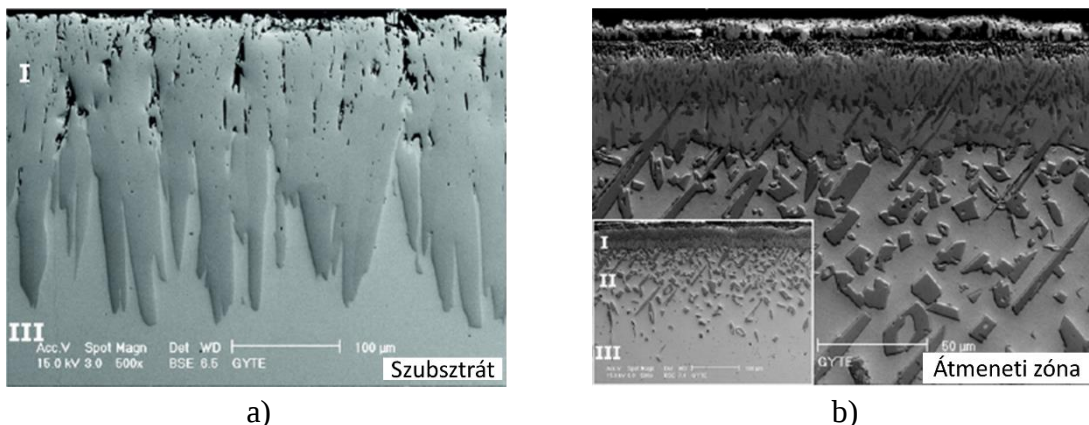
hogy módosítják az aktív B diffúzióját a szemcsehatárokon keresztül, valamint a szubsztrát felületének ötvözőben elszegényedése / dúsulása is befolyásolja annak reakcióképességét a B felé (24. ábra) [128, 129].



24. ábra: A borid réteg fűrészfogas szerkezetének ellaposodása (a) az ötvöző elemek belépnek a borid rétegbe (b) a borid réteg / szubsztrát határfelület ötvöző elemekben feldúsul [128]

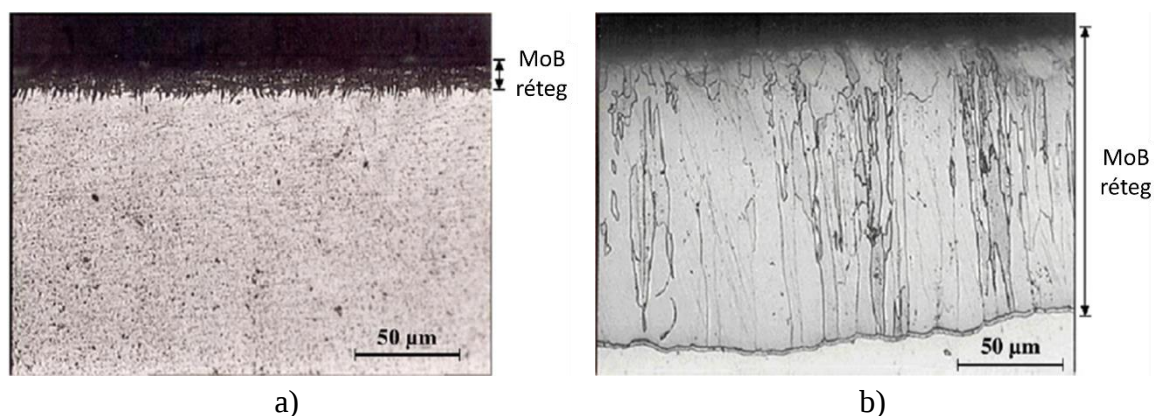
Azok az elemek, amelyeknek az oldhatósága nagyon alacsony a borid rétegben és nem képesek szubsztitúcióra az Fe atomokkal (pl. Cu, Sn, Si) kellően magas koncentráció esetén felhalmozódnak a vas-borid / szubsztrát határfelületen és gátolják a B atomok diffúzióját, tehát a borid réteg növekedési ütemét [124, 126]. Ezt a megállapítást erősíti meg M. Kulka és kutatócsoportja is, akik Ni-Si (Nisil) ötvözetet boridáltak. Megállapították, hogy amíg a Ni szubsztitúciósan képes helyettesíteni a Fe atomokat a borid rétegben Ni_2B és Ni_3B fázisok formájában, addig a Si nem épül be a borid rétegbe, hanem követi a B diffúziós frontját, ami alatt Ni_2Si és Ni_3Si vegyület fázisokat képez [130]. A vas-borid réteg és az acél mátrix között kialakuló Si-ben gazdag ferrites zóna jelenlétét mutatták ki boridált lágyvasban U. Sen és társai [131].

Az acél V tartalma is jelentősen befolyásolja a vas-borid réteg szerkezetét és annak tulajdonságait. K.O. Gunduz és társai különböző V tartalmú acélokat boridáltak, majd vizsgálták a kezelés hatására kialakult mikroszerkezeti sajátosságokat. Azt tapasztalták, hogy a kétfázisú vas-borid réteg alatt egy átmeneti zóna húzódik, ami Fe(V) szilárdoldat és V_5B_6 fázisok keverékéből áll. Megfigyelték, hogy a V a borid réteg oszlopos szerkezetének kialakulása ellen hat és csökkenti a réteg vastagságát is, már 0,5 at.% V is csökkenti a fűrészfogas szerkezetet, 8 at.% V pedig teljesen el is simítja azt. Habár a borid rétegben is kimutatható a V_5B_6 azonban 4 at.% V tartalom felett a borid réteg alatt megjelennek a szabálytalan de éles határral elkülönülő V_5B_6 fázisok, melyeknek száma és mérete nő a V tartalom emelésével (25. ábra). A kialakuló V_5B_6 fázisok keménysége hozzávetőleg a 3000 HV értéket is eléri [132].



25. ábra: SEM felvétel a boridált rétegről (a) tiszta vas szubsztráton, (b) 16 at.% V-t tartalmazó Fe-V binér ötvözetben [132]

L.G. Yu és társai különböző hőmérsékleten (1000-1400°C) Mo-t boridáltak majd vizsgálták a réteg szerkezetét. Megállapították az MoB réteg jelenlétét és kitüntetett irányú (002) kristálytani orientációját, ami szintén a jellegzetes oszlopos szerkezet következménye. XRD vizsgálattal a MoB-on kívül más összetételű (Mo_xB_y) fázisok nem keletkeztek. A MoB réteg vastagsága a hőmérséklet emelkedésével jelentősen nő (26. ábra) [133].

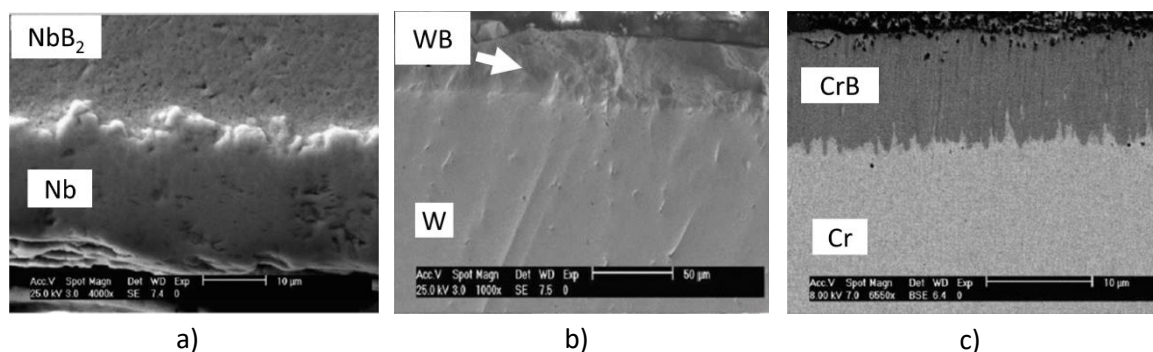


26. ábra: Optikai mikroszkópos felvétel a 0,5 óráig tartó boridált Mo mintákról (a) boridálási hőmérséklet: 1000°C (b) boridálási hőmérséklet 1400°C [133]

Az acél alacsony Mn tartalmának hatását (0,42, 0,76, 0,94 wt.% Mn) vizsgálták Fe-Mn binér ötvözeteken a kialakuló borid rétegre nézve M. Betkes és társai. Optikai mikroszkópos vizsgálatokkal igazolták, hogy a Mn tartalom emelésével a vas-borid réteg mikroszerkezete, vastagsága, fűrészfog szerű morfológiája nem változik meg. XRD vizsgálatokkal kimutatták, hogy 0,76 wt.% Mn tartalom mellett már a borid rétegben az FeB és Fe_2B mellett a MnB is megjelenik, a borid réteg alatt pedig az Mn komplex boridokat képez $(\text{Fe,Mn})\text{B}$ de független MnB is kialakul a vas-boridokkal megegyező rácsállandóval. A Mn ötvöző hatása igazán a borid réteg folyáshatárára és szakítószilárdságára nézve jelentős, mindkét érték a Mn tartalom emelésével együtt növekszik [134]. A Mn tartalmat 1-

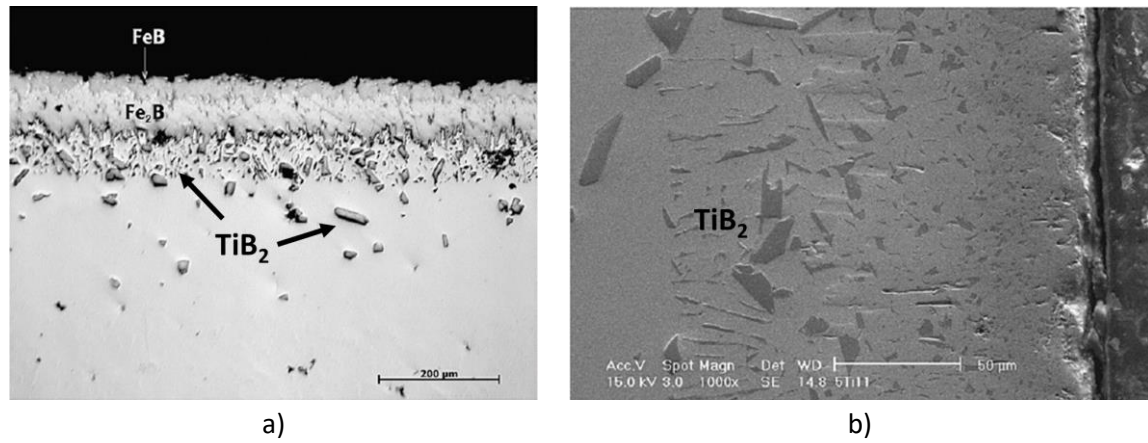
16 wt.% között változtatva Y. Gener megfigyelte, hogy 16 wt.% Mn tartalom mellett a borid rétegben MnB_2 fázis jelenik meg. Kísérlete igazolta M. Betkes és társai munkáját, ugyanis a borid réteg vastagsága független az acél Mn koncentrációjától. A fűrészfogas szerkezetű réteg kialakulása ebben az esetben is megfigyelhető, azonban a fogak amplitúdója a Mn tartalom emelésével csökken. A borid réteg alatt az ötvöző fém boridokban, karbidokban, szilicidekben gazdag kiválásokban gazdag átmeneti zóna nem mutatható ki, tehát a Mn elem eloszlása a borid rétegben és a szubsztrát mátrixban is egyenletes [135].

M. Usta és társai kutatásukban tiszta Nb-ot, W-ot és Cr-ot boridáltak, majd vizsgálták mikroszerkezeti és tribológiai tulajdonságukat. SEM és XRD vizsgálatokkal jellemezték a kialakult borid réteg mikroszerkezetét. Tanulmányuk rávilágít, hogy mindhárom tiszta fém boridálható, hiszen a rétegben NbB_2 , WB és CrB fázisok mutathatók ki. Ismert, hogy a Cr képes szubsztitúciósan helyettesíteni a Fe atomokat a vas-boridban, tehát a Nb és a W is ugyanígy be tud épülni a vas-borid rétegbe. Mindhárom tiszta fém felületén kialakuló borid réteg rendkívül tömör, a vas-borid rétegre jellemző oszlopos, fűrészfogas szerkezet a tiszta CrB esetében mérsékelten tapasztalható (27. ábra) [136].



27. ábra: A borid réteg morfológiája (a) 99,8 wt.% tisztaságú Nb-on, (b) 99,95 wt.% tisztaságú W-on (c) 99,98 wt.% tisztaságú Cr-on [136]

A Ti ötvöző elem hatását a vas-borid réteg szerkezetére és morfológiájára Y. Gener és társai vizsgálták. Megállapították, hogy Fe-Ti ötvözetekben a kétfázisú borid réteg (FeB és Fe_2B) megjelenik a TiB_2 fázis, és a borid réteg / szubsztrát közötti átmeneti zónában. Különböző alakú és méretű TiB_2 kiválások jelentkeznek, melyek térfogata és mérete a Ti koncentráció emelésével együtt nő (28. ábra). A vas-borid rétegre jellemző fűrészfog szerű morfológia a Ti tartalom növelésével szinte teljesen eltűnik és kompakt réteg alakul ki, hiszen az átmeneti zónában feldúsuló TiB_2 kiválások gátolják az aktív B atomok diffúzióját. A kémiai potenciál megnő a felületen a magas B koncentráció miatt és ennek eredménye a külső FeB fázis keletkezése az Fe_2B helyett. Ebből következik, hogy a borid réteg vastagsága exponenciálisan csökken az acél Ti tartalmának növekedésével [137]. A szakirodalomban publikált eredményeket az ötvöző elemek hatásáról a vas-borid rétegre a 4. táblázat foglalja össze.



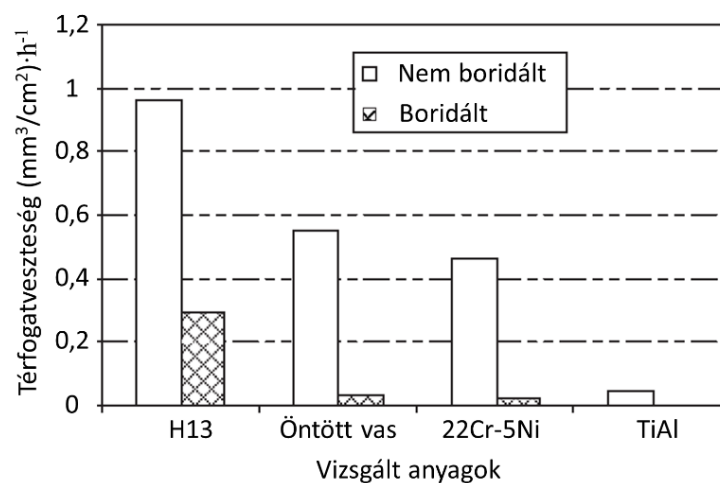
28. ábra: 5 wt.% Ti tartalmú vasötvözet mikroszerkezete 1100°C-on 3h-ig tartó boridálás után (a) OM felvétel (b) SEM felvétel [137]

4. táblázat: Irodalmi összefoglaló az ötvöző elemek hatásáról a vas-borid réteg tulajdonságaira

Szakirodalom	Ötvöző elem	Típus	Hatása
M. Kulka és t. [119] P. Goeuriot és t. [120] A.J. Ninham és t. [121]	C	Intersztíciós	gátolja a B diffúzióját, csökken a borid réteg vastagsága, az Fe_2B orientációja megváltozik
A.J. Ninham és t. [121] G. Palombarini és t. [122] J.H. Yoon és t. [123] I. Özbek és t. [124] M. Kulka [130]	Ni	Intersztíciós és szubsztitúciós	a vas-borid / alapanyag határfelületen dúsul fel, gátolja a B diffúzióját, csökken a borid réteg vastagsága, szubsztitúciósan helyettesíti az Fe atomokat a borid rétegben
G. Palombarini és t. [122] J.H. Yoon és t. [123] I. Özbek és t. [124] M. Carbucchio és t. [125] I. Özbek és t. [126] I. Uslu és t. [127]	Cr	Intersztíciós és szubsztitúciós	feldúsul a borid réteg alatt CrB fázis formájában, gátolja a B diffúzióját, csökkenti a borid réteg vastagságát, szubsztitúciósan helyettesíti az Fe atomokat a borid rétegben
I. Özbek és t. [124] I. Özbek és t. [126] M. Kulka [130] U. Sen [131]	Cu, Sn, Si	Intersztíciós	nem lépnek szubsztitúcióra a Fe atomokkal a borid rétegben, borid / alapanyag határfelületen dúsul fel, gátolja a B diffúzióját, csökken a borid réteg vastagsága
K.O. Gunduz és t. [132]	V	Intersztíciós	feldúsul a borid réteg alatt (V_5B_6), csökkenti a rétegvastagságot, a V_5B_6 a borid rétegbe is beépül
L.G. Yu és t. [133]	Mo	Szubsztitúciós	A MoB beépül a vas-borid rétegbe
M. Betkes és t. [134] Y. Gener [135]	Mn	Szubsztitúciós	képes helyettesíteni az Fe atomokat a borid rétegben (MnB , MnB_2), komplex Mn boridok a borid réteg alatt, jelentős hatás a réteg folyáshatárára és szakítószilárdságára
M. Usta és t. [136]	Nb, W	Szubsztitúciós	NbB_2 , WB monofázisok a rétegben, kompakt tömör borid réteg
Y. Gener és t. [137]	Ti	Szubsztitúciós	TiB_2 fázis a borid rétegben és a réteg / szubsztrát közötti átmeneti zónában, gátolja a B diffúzióját, kompakt borid réteg

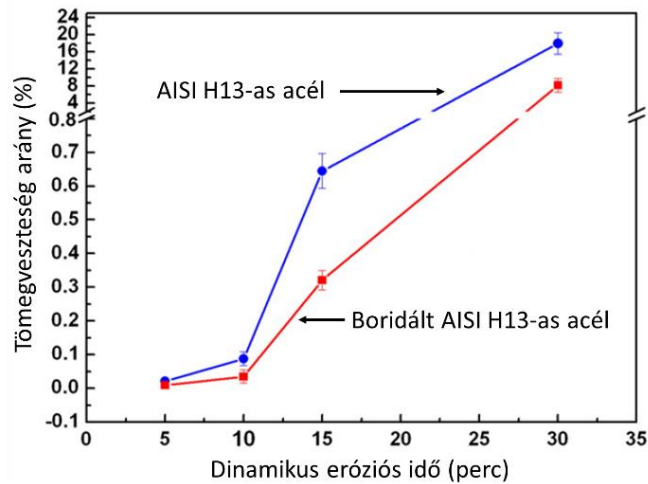
1.5.1 A borid réteg viselkedése különböző fémolvadékokban és korrozív közegekben

Amennyiben a vas-borid réteget szelektív forrasztószerszámok élettartamnövelésére szeretnénk használni, fontos ismerni annak fémolvadékokkal szembeni ellenállóképességét. D.C Lou és társai duplex 22Cr-5Ni rozsdamentes acélt, AISI H13 melegalakító szerszámacélt, valamint gömbgrafitos öntöttvasat boridáltak majd vizsgálták az olvadt Al-al szembeni ellenállóképességüket bemerítéssel 670-680°C-os fürdőbe 4 óráig (29. ábra). Megállapították, hogy a boridálatlan acélfelületen binér és ternér intermetallikus vegyületek keletkeznek (Me_2Al_5 , MeAl_3 ahol $\text{Me}=\text{Fe}$, Cr , V , stb.), amely diffúziós termékek boridálással nem alakulnak ki. Vizsgálataikból arra következtettek, hogy az FeB és Fe_2B kiváló ellenállóképessége Al olvadékkal szemben a réteg kémiai stabilitásának és nagy sűrűségének köszönhető [138].



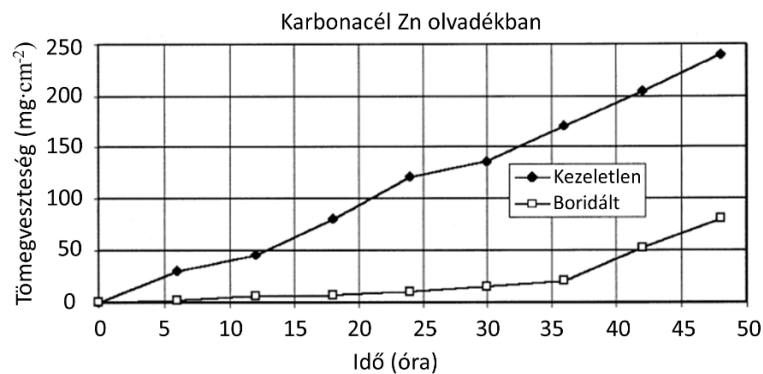
29. ábra: Az olvadt alumíniumba merített minták térfogatvesztése [138]

H.P. Yang és társai nagy szilárdságú AISI H13-as acélt kezeltek légfúvásos lövedékekkel (ABPS), majd alacsony hőmérsékleten plazmaboridálták a felületet. Ezzel a technikával nanoszerkezetű felületi réteget állítottak elő, ahol a bór diffúziója és a boridok képződésének aránya jelentősen megnőtt. Ezt követően a boridált acélminták tömegvesztését mérték áramló Al olvadékba merítés után. Megállapították a nagy szilárdságú acélok gyors erózióját Al olvadékban, továbbá azt is, hogy a kezelt minta tömegvesztése 30 perces áramló Al fürdőt követően 40%-a volt a kezeletlen minta tömegvesztésének (30. ábra). A kutatás legfőbb konklúziója, hogy a nanoszerkezetű borid réteg hatékonyan megakadályozza a szubsztrát érintkezését az Al olvadékkal [139].

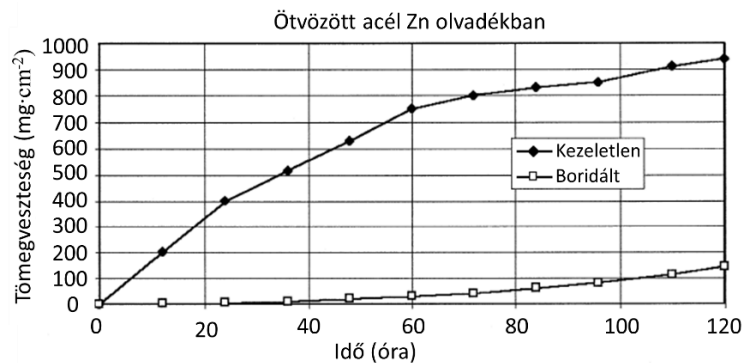


30. ábra: A kezeletlen és a boridált minták tömegvesztése az eróziós idő függvényében [139]

A borid réteg Al olvadékkal szembeni ellenállóképességét D.N. Tsipas és társai is megerősítik, akik szilárd közegben boridált karbonacélok (31.a ábra), valamint erősen ötvözött acélok (31.b ábra) degradációs viselkedését vizsgálták Al és Zn fürdőben. A fürdő hőmérsékletét 500 és 630°C-közötti tartományban, a bemejtés idejét pedig 6-120 óra között változtatták. A tömegvesztés mérés során azt tapasztalták, hogy a borid réteg extrém ellenállóan viselkedik nemcsak az Al, hanem a Zn olvadékkal szemben is [140].



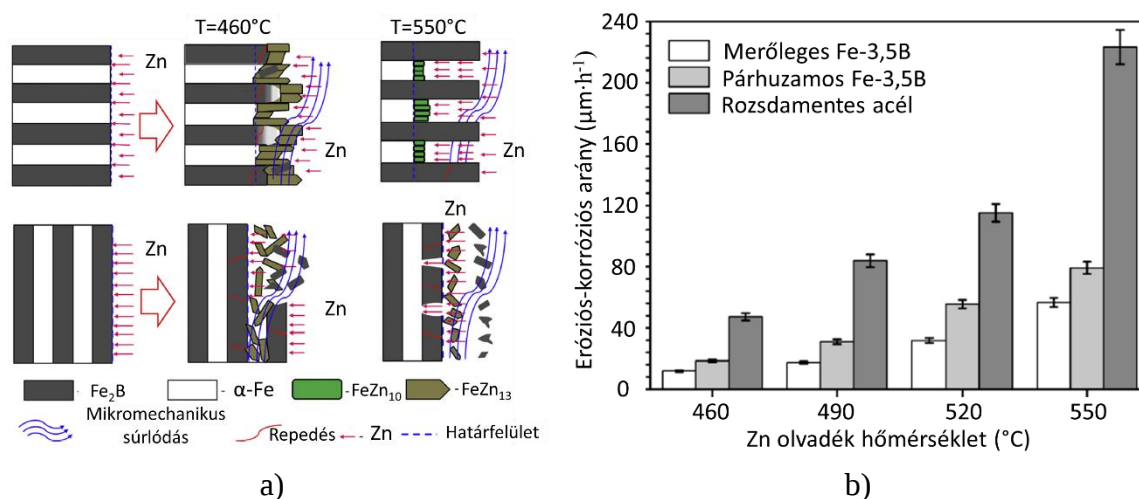
a)



b)

31. ábra: Különböző kezeletlen és boridált acélok tömegvesztése Zn olvadékba merítés hatására az idő függvényében a) karbonacél Zn olvadékban, b) ötvözött acél Zn olvadékban [140]

Yong Wang és társai irányított szerkezetű Fe-B acélok határfelületi reakcióit, valamint korróziós-eróziós viselkedését vizsgálták áramló Zn fürdőben különböző hőmérsékleten. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal detektálták, hogy a [002] orientációjú Fe_2B jóval ellenállóbban viselkedik a Zn olvadékkal szemben, hiszen ez a szemcseorientáció éppen merőleges az eróziós-korróziós felületre (32. ábra) [141]. G. Liu és munkatársai szintén irányítottan megszilárdított Fe-B ötvözet viselkedését vizsgálták áramló Zn olvadékban. Az eredményeik alapján publikálták, hogy az erózió mértéke alacsony, sebessége pedig állandó Zn olvadékban. Az eróziós réteg mikroszerkezete függ az Fe_2B fázis orientációjától. Amikor az oszlopos szerkezetű Fe_2B szemcsék merőlegesen az eróziós felületre akkor az Fe_2B és az eróziós vegyületek kompakt és stabil kevert réteget hoznak létre, ami gátolja az eróziós termékek kialakulását, így ellenállóvá teszik az Fe-B ötvözetet [142]. Szintén ezt állapították meg W. Hodge és munkatársai is, ahol a szinterelt vas-borid 16 és 24 m/m% B tartalom mellett ellenáll a Zn olvadéknak 595°C-on. Továbbá azt is kimutatták, hogy az FeB mellett az MnB a CrB_2 és valószínűleg a CrB is ellenáll az olvadt Zn-nek, viszont a NiB esetében korróziós termék a Zn olvadékban megfigyelhető [143].



32. ábra: Az Fe-B ötvözet viselkedése áramló Zn olvadékban a) az eróziós-korróziós mechanizmus a vertikálisan és a horizontálisan növesztett Fe_2B szemcsék esetében b) eróziós-korróziós arány a Zn olvadék hőmérsékletének függvényében [141]

R. H. Biddulph a vas-borid réteg erózióval szembeni ellenállóképességét vizsgálta. Megállapította, hogy a boridált felületek lágyacélokon rendkívül ellenállóan viselkednek olvadt Zn fürdőben, valamint, hogy savakkal és hidrokloridokkal szembeni ellenállóképességük jelentős. Az eljárással körülbelül 10x-es élettartam növelés érhető el. Továbbá azt is megállapította, hogy a bór nagy affinitást mutat az oxigénnel, ezért minden borid felületén vékony oxidréteg alakul ki. Ez a bór-oxid gátolja a jó nedvesítést a fémolvadékokkal szemben [144].

G. Kartal és társai DC04-es acél szubsztráton elektrokémiai boridálást hajtottak végre, majd a réteg morfológiai és korróziós tulajdonságait vizsgálták. A korróziós vizsgálatokat oxidáló savakba (HNO_3 , HClO_4) és nem oxidáló savakba (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) merítéssel végezték el, majd ezt követően korróziós arányokat állítottak fel,

melyeket referenciamintákon mért eredményekhez hasonlítottak. Megállapították, hogy a borid réteg minden korróziós közeg ellen megvédte az acélt, kivéve a HNO_3 ellen, a $0,66-3,37 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2/\text{nap}$ korróziós arány ebben az esetben $0,3 \text{ g/cm}^2/\text{nap}$ -ra emelkedett [145]. G.Kaddal. és társai boridált AISI H13 melegalakító szerszámacél korróziós viselkedését vizsgálták 5%-os HCl , 5%-os H_2SO_4 és 30%-os H_3PO_4 töménységű savakba merítve. Megállapították, hogy a boridált acél H_2SO_4 -ben és H_3PO_4 -ben 100 óra bemerítési után is ellenálló marad, ugyanakkor HCl -dal szemben a borid mentes H13-as acél kedvezőbb korróziós tulajdonságokat mutat. Hosszabb merítési időt alkalmazva a korrózióval szembeni ellenállóképesség leromlik [146]. D. Kapcinska és társai a diffúziós és lézer boridálás korrózióval szembeni ellenállását vizsgálták különböző közegekben (H_2SO_4 pH 3.5, desztillált víz pH 7.0, NaOH pH 11.0). Az elért eredményeik alapján kijelentették, hogy a diffúziós és a lézerboridálás is javítja a korrózióval szembeni ellenállóságot. H_2SO_4 -ben és desztillált vízben a diffúziós borid réteg, míg NaOH -ban a lézerboridált felület mutat jobb korróziós tulajdonságokat. Lúgos oldatban a vas kevésbé reaktív [147]. Magas hőmérsékleten működő gőz turbinalapátok vas-borid rétegének erózióval szembeni ellenállóképességét vizsgálták Liu-xi Cai és társai. Megállapították, hogy a borid réteg tömör szerkezete és nagy keménysége miatt ellenállóan viselkedik a magas hőmérsékletű és nyomású gőzbe injektált szilárd Fe_3O_4 és Fe_2O_3 szemcsék erodáló hatásával szemben. Az eróziós arány 30-50%-a volt a Cr_3C_2 bevonat erózió arányához viszonyítva ugyanazon körülmények között. Az elvégzett vizsgálatokból az is kiderül, hogy a kétfázisú borid réteg (FeB és Fe_2B) kevésbé áll ellen az eróziós behatásnak, mint az egyfázisú Fe_2B réteg [148]. A különböző boridált acélok egyes fémolvadékokban és korrozív közegben való viselkedéséről szóló szakirodalmak összefoglalását az 5. táblázat mutatja be.

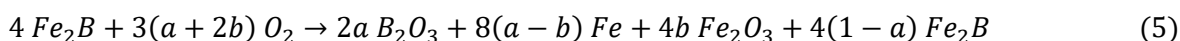
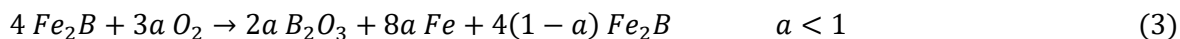
5. táblázat: Szakirodalmi összefoglaló a boridált acélok viselkedéséről különböző fémolvadékokban és korrozív közegekben

Szakirodalom	Vizsgált anyag	Közeg	A réteg viselkedése
D.C. Lu és t. [138]	vas-borid	Al olvadék fürdő	ellenáll
H.P. Yang és t. [139]	nanoszerkezetű vas-borid	áramló Al olvadék	ellenáll
D.N. Tsipás és t. [140]	vas-borid	Al, Zn olvadék	ellenáll
Y. Wang és t. [141]	vas-borid (Fe ₂ B)	áramló Zn olvadék	ellenáll
G. Liu és t. [142]	Fe-B ötvözet	áramló Zn olvadék	orientáció függő, (felületre merőleges Fe ₂ B ellenáll)
W. Hodge és t. [143]	szinterelt borid réteg	Zn olvadék	ellenáll MnB ellenáll CrB, CrB ₂ ellenáll
R.H. Biddulph és t. [144]	vas-borid	Zn olvadék	ellenáll
G. Kartal és t. [145]	vas-borid	HNO ₃ HClO ₄ HCl H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄	nem áll ellen ellenáll ellenáll ellenáll ellenáll
G. Kaddal és t. [146]	vas-borid	HCl H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄	nem áll ellenáll ellenáll ellenáll
D. Kapcinska és t. [147]	vas-borid (diffúziós és lézerboridálással)	H ₂ SO ₄ (pH 3,5) desztillált víz (pH 7.0) NaOH (pH 11.0)	diff. borid ellenáll diff. borid ellenáll lézer borid ellenáll
L.-x. Cai és t. [148]	vas-borid	magas hőmérsékletű és nyomású gőz Fe ₃ O ₄ és Fe ₂ O ₃ szemcsékkel	egyfázisú (csak Fe ₂ B-t tartalmazó) ellenállóbb minta a kétfázisú (FeB+Fe ₂ B)

1.5.2 A borid réteg felületi oxidációjának hatása a réteg nedvesíthetőségére

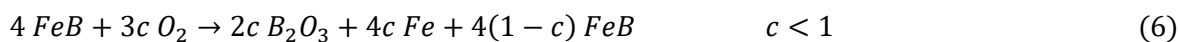
A boridált ipari forrasztószerszámok nedvesítésének javítása érdekében a felületi oxid réteg tanulmányozása elengedhetetlen. A szakirodalom részletesen beszámol a boridált acélok felületi oxidációjáról, valamint bemutatja az oxid réteget alkotó fázisokat továbbá több lehetőséget is közöl az oxidok eltávolítására. Szakirodalmi feldolgozásomban ezeket a közleményeket elemzem és ismertetem a jelenséget.

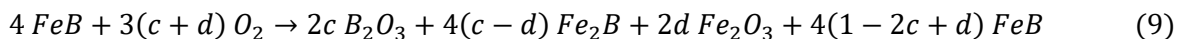
M. Carbuicchio és társa külön tiszta Fe_2B és FeB port tömörítettek össze, majd a mintákat $300-450^\circ C$ közötti hőmérsékleti tartományban áramló oxigénben 1 óráig oxidálták. A reakció termékeket XRD, SEM és Mössbauer spektroszkópiai vizsgálattal tanulmányozták. Az oxidált Fe_2B minták eredményeiből megállapították, hogy $400^\circ C$ -ig nem detektálható oxigén-borid kölcsönhatás, amorf Fe_2O_3 viszont megtalálható a felületi rétegben. Az eredményekből kikövetkeztethető, hogy a B atomok így könnyen reagálnak az oxigénnel az Fe_2B rácsában, ahol B_2O_2 vegyület képződik, így pedig a felszabadult Fe atomok oxidálódnak a minta felületén. Az itt lejátszódó kémiai reakciókat a 3-5. egyenletek foglalják össze.



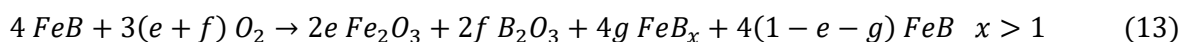
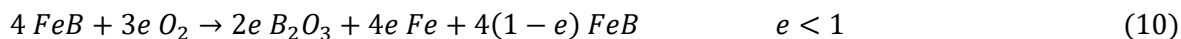
XRD vizsgálattal azonban a $450^\circ C$ alatt képződő oxigén-bór fázisok nem detektálhatók, alacsony hőmérsékleten ($400^\circ C$) pedig az oxidáció mértéke rendkívül alacsony. A szerzők arra következtettek, hogy az Fe_2B oxidációs folyamata a vizsgálati körülmények között csak a felületi boridokat érinti, így a B_2O_2 és az Fe_2O_3 vékonyrétegek jelentősen akadályozzák a további oxigén-bór kölcsönhatást. SEM vizsgálatokkal bemutatták, hogy az Fe_2B részecskék oxidációja az éles sarkoknál következik be, amely ennek következtében fokozatosan lekerekedik.

A tömörített, majd oxidált FeB részecskék már $300^\circ C$ -on elkezdnek oxidálni, szemben az Fe_2B részecskék $400^\circ C$ körüli értékéhez képest. A különbség a B atomok eltérő kötési állapotának köszönhető a borid fázisokban. Amíg az Fe_2B rácsban az izolált B atomok interstíciós elrendezésben helyezkednek el a fémtetraéderben, addig a B atomok közvetlenül kapcsolódnak az FeB -hez és mindegyik B atomot trigonális fém hasábok vesznek körül. XRD vizsgálattal azonban az oxidációs termékek ebben az esetben sem detektálhatók. A szerzők arra a következtetésre jutottak, hogy az FeB részecskék korai oxidációja $300^\circ C$ -on az egész mintadarab felületét érinti, ahol egy jelentős védő réteg alakul ki. Az első oxidációs folyamat végén ismét B_2O_3 fog keletkezni, azonban az Fe és az FeB között a kémiai reakció rendkívül könnyen végbemegy, így az Fe_2B fázis mennyisége is növekedni fog az oxidációs folyamat következtében, melyet a 6-9-es egyenletek írnak le.





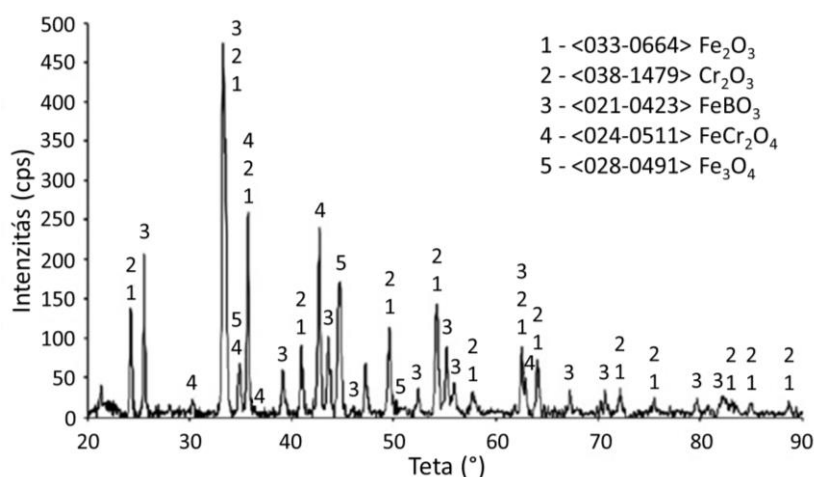
A reakció tehát az O_2 és a B között az FeB rácsban kis mennyiségű Fe_2O_3 -mat és szabad B atomokat eredményez, ami csökkenti az FeB fázis mennyiségét, de növeli az FeB_x ahol $x > 1$ vegyületek koncentrációját. A folyamatot kísérő kémiai reakciót a 10-13. egyenletek mutatják be.



$$\text{ahol } g = (e - f)/(x - 1)$$

Az FeB és Fe_2B fázisok oxidációja tehát jóval alacsonyabb hőmérsékleten elkezdődik, mint azt az irodalomban közlik. Az oxidáció kezdő hőmérséklete az FeB fázisra nézve ($\sim 300^\circ\text{C}$), míg az Fe_2B esetében ($\sim 400^\circ\text{C}$). Az O_2 könnyen reagál a B atomokkal, így B_2O_3 és szabad Fe keletkezik. Az Fe_2B esetében a fázist alkotó Fe atomok reakcióba lépnek az oxigénnel és Fe_2O_3 fázis keletkezik, míg az FeB fázis a szabad Fe atomokkal reagál, így fokozatosan átalakul Fe_2B fázissá és folyamatosan növeli annak mennyiségét. Az FeB fázis oxidációja során nem sztöchiometrikus vasboridok is keletkeznek FeB_x ahol $x > 1$ [149].

Magas hőmérsékleten (800°C) oxidáló kezelést végeztek boridált rozsdamentes acélon E. Dokumaci és társai. A borid réteg a tesztek során mindig kétfázisú ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) volt. A szerzők igazolták a folyékony halmazállapotú B_2O_3 és a szilárd FeBO_3 fázisok jelenlétét. Megállapították továbbá, hogy a B_2O_3 termodinamikailag stabil ezen a hőmérsékleten és nanokristályos szerkezete miatt az XRD nem detektálja a fázist. Az oxidáló hőkezelés utáni kialakuló fázisokat a 33. ábra mutatja [150].



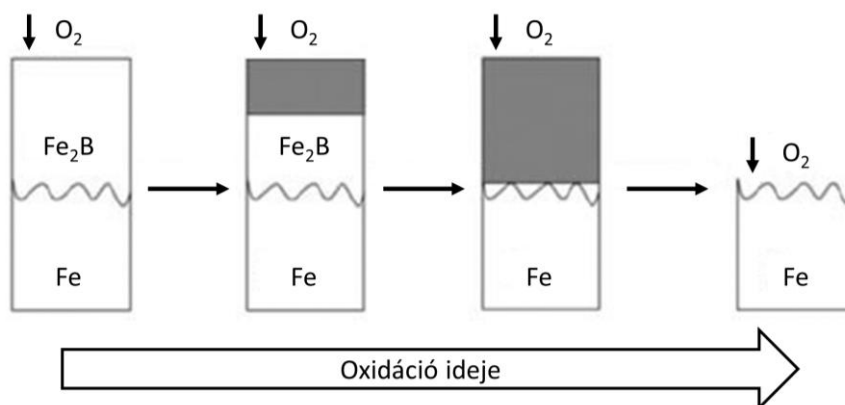
33. ábra: XRD analízis a 800°C -on levegőn utóoxidált boridált acélminták felületén [150]

Hasonló eredményre jutottak J. Ptacinová és társai a borid réteg oxidációs stabilitásának vizsgálata során. Megerősítették a B_2O_3 fázis jelenlétét az oxidációs vizsgálatok során, azonban szintén nem tudták azt XRD-vel kimutatni. Megállapították, hogy a B_2O_3 nanokristályos szerkezetű, valamint, hogy a réteg kiváló oxidációval szembeni ellenállóképességét ez az amorf üvegszerű B_2O_3 réteg, illetve a különböző Vas-borátok biztosítják. A B_2O_3 -nak alacsony az oxigéndiffúziós koefficiense, ezért oxidációs határt képez a felületen. A jelenséget Y. Bai és társai is megerősítik [151]. A különböző hőmérsékletű oxidáló kezelés hatására kialakuló fázisokat a 6. táblázat foglalja össze.

6. táblázat: A beazonosított oxidok a borid réteg felületén a különböző hőmérsékletű oxidáló kezelések után [152]

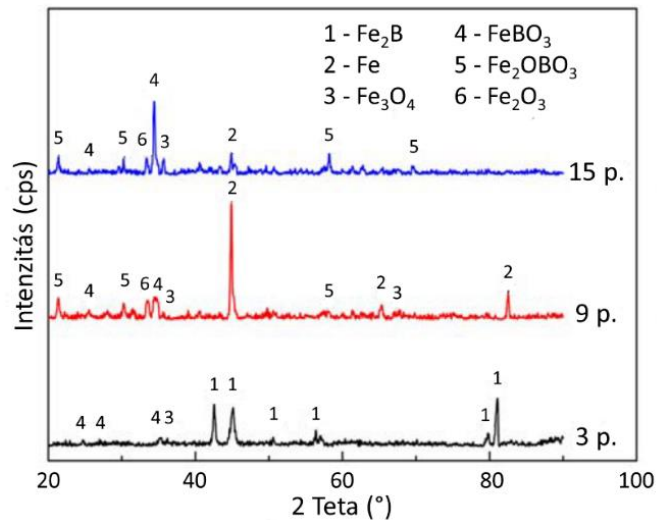
T (°C)	Fe_2O_3	Fe_3O_4	$FeBO_3$	Fe_3BO_6	Fe_2BO_4	Fe_3BO_5
600	X	X	X		X	X
750		X	X		X	X
900	X			X		

A szerzők az Fe_2B oxidációs mechanizmusát is szemléltetik, melyet a 34. ábra mutat be [152].



34. ábra: A boridált acélok oxidációs mechanizmusának sematikus vázlata [152]

K. Li és társai tömbi Fe_2B előoxidálását 750°C -on, majd tribológiai vizsgálatát végezték el. Az előoxidálás utáni röntgendiffrakciós fázisazonosítást a 35. ábra mutatja.



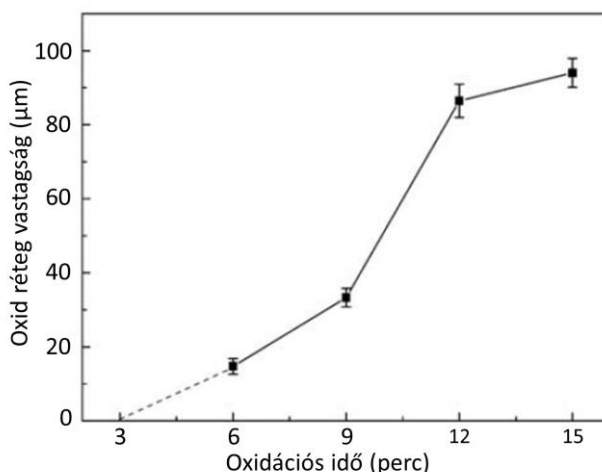
35. ábra: A boridált acélminták diffraktogramja a különböző idejű oxidáló kezelés után [153]

Az oxidációs réteg α -Fe-at, vasoxidokat (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), vas-bór oxidokat (FeBO_3 , Fe_2OBO_3), bór-oxidot (B_2O_3) és H_3BO_3 -at tartalmazott. A vas-oxidok jelenlétét J. Subrahmanyam is megerősíti a réteg koptató igénybevétele során [154].

Az oxidációs mechanizmust az alábbi kémiai reakciókkal magyarázták:

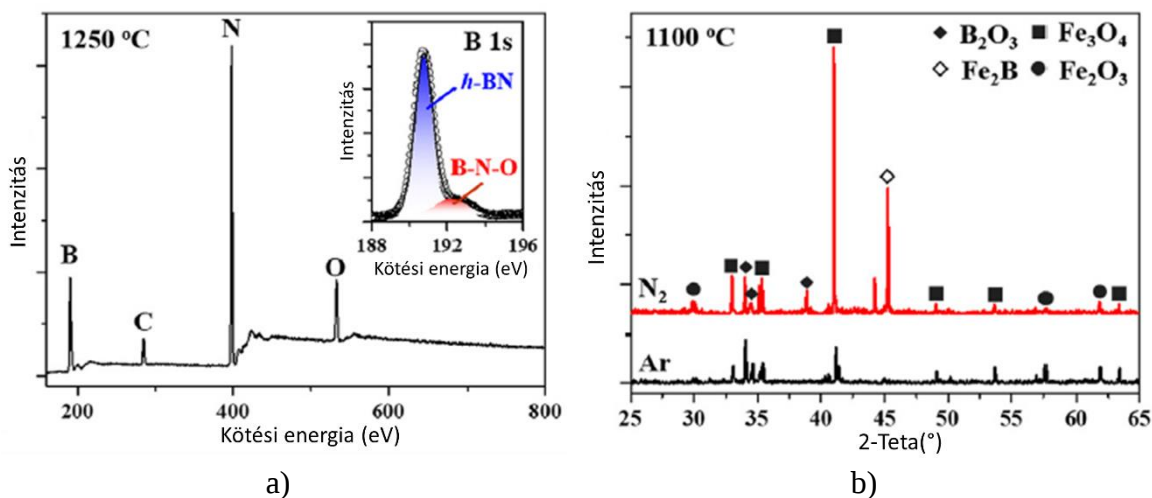


Megállapították továbbá, hogy az oxidréteg gyorsan növekszik a 750°C -os légterű kemencében végzett oxidatív kezelés hatására a hőtartási idő függvényében (36. ábra) [153, 155].



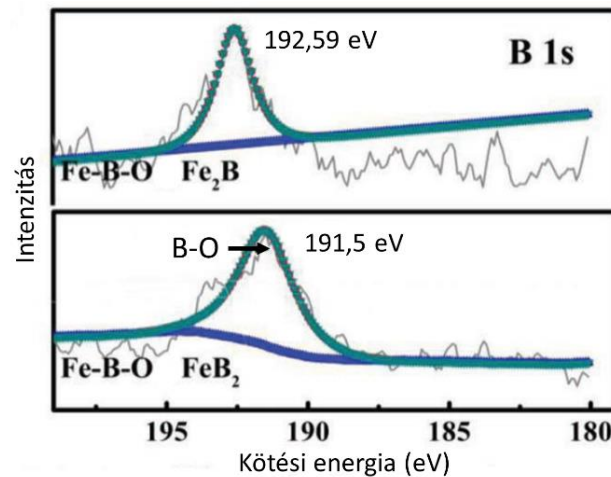
36. ábra: A borid réteg felületi oxid rétegének vastagsága az oxidációs idő függvényében [153]

Z. Shi és társai CVD eljárással BN réteget hoztak létre Fe_2B szubsztrát felületén. A szerzők az eljárás legnagyobb akadályaként az Fe_2B oxidációját említik meg, amely a N_2 védőgázban maradt O_2 molekulák következtében is végbemegy, ez pedig gátolja a BN réteg kialakulását. Ezt XPS vizsgálattal igazolták (37.a ábra). Ar védőgáz alkalmazásával a BN leválasztási eljárás megfelelőnek bizonyult, az Fe_2B oxidációja jelentősen lecsökkent. A különböző védőgázok kezelése után detektált fázisokat a 37.b ábra mutatja be [156].



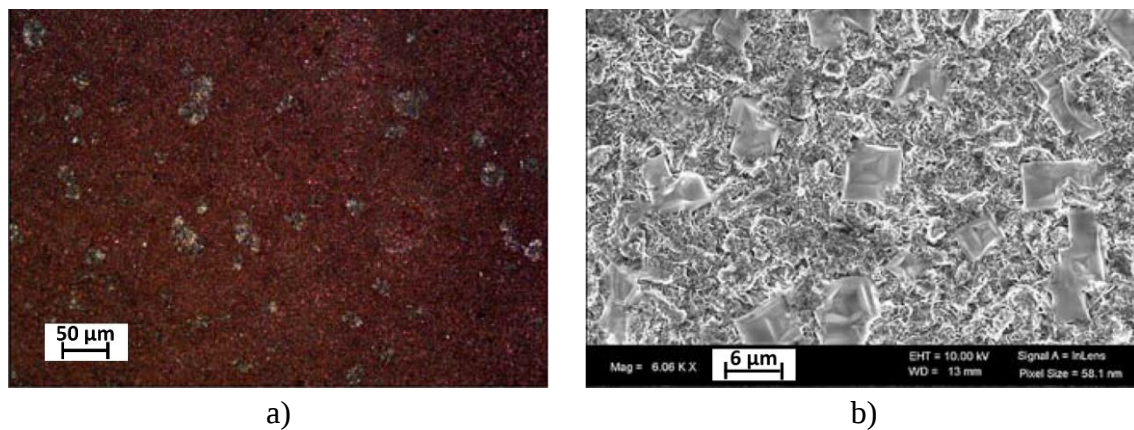
37. ábra: A BN bevonat kialakításának problémája a) az 1250°C-on szintetizált BN bevonat XPS spektruma, b) az Fe_2B in-situ XRD spektrumai N_2 és Ar védőgázok kezelése után 1100°C-on [156]

L. Wang és társai kémiai redukciós eljárással amorf Fe_2B és FeB_2 részecskéket szintetizáltak, majd levegőn oxidáló kezelést végeztek a mintákon. XPS vizsgálattal kimutatták, hogy az FeB_2 minták felületén a B túlnyomóan oxidált állapotban van jelen (38. ábra) [157].



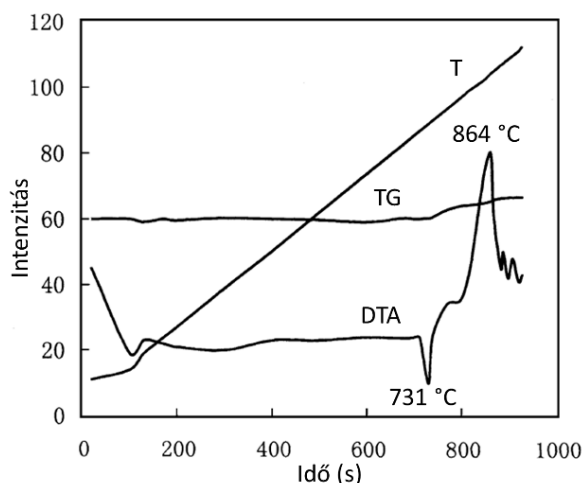
38. ábra: Nagy felbontású XPS spektrum az Fe₂B részecskék B1s elektronállapotáról [157]

N. Suwattananont és szerzőtársa cikkében az alacsony karbontartalmú AISI 1018-as boridált acél oxidációs kinetikáját vizsgálták. 500-900°C-os hőmérséklet tartományban levegő atmoszféra alatt. Kimutatták, hogy a boridált mintadarabok oxidációs termékében a B₂O₃, a különböző vas-oxidok és a vas-borátok vannak jelen. A B₂O₃ amorfnan szerkezetűt, valamint üvegszerű tulajdonságát szintén kimutatták, és 450°C-ra állapították meg az olvadáspontját. 700-800°C között a B₂O₃ elgőzölög és a különböző borátok képződése gyorsul fel, melyek szintén gátolják a vas-oxidok képződését. A B₂O₃ mikroszerkezetét a hőmérséklet függvényében, illetve a porózus oxid réteget a 39. ábra szemlélteti [158].



39. ábra: Optikai mikroszkópos felvétel a B₂O₃-ról a) a borid réteget 500°C-on oxidálva b) SEM felvétel a B₂O₃-ról a borid réteget 500°C-on oxidálva [158]

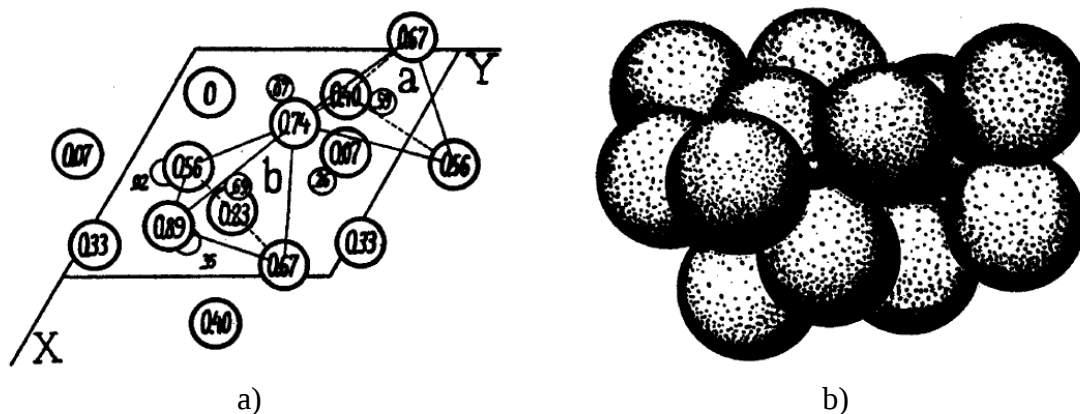
P.X. Yan és társai boridált #45~C45-ös karbonacél viselkedését tanulmányozták magas hőmérsékleten. Hőmérsékletkülönbség elemzéssel kombinált termogravimetriás méréssel (DTA-TG) megállapították, hogy 730°C alatt a borid réteg oxidációja nem játszódik le, illetve 730-930°C közötti hőmérséklet tartományban is csak a réteg kismértékű oxidációja mutatható ki. Az FeB-Fe₂B fázistranszformáció kb. 860°C-on megy végbe, 1000°C körül pedig a borid réteg megolvadása következik be (40. ábra) [159].



40. ábra: A 45#-ös boridált karbonacél DTA-TG-T görbéi [159]

M. Hansen és S. Omori az egyensúlyi háromalkotós Fe-B-O rendszerben végzett kísérleti és számítási eredményeikre alapozva megállapítják, hogy a B_2O_3 az egyetlen kondenzált köztes fázis a kétalkotós B-O rendszerben, amely egyensúlyban volt a Fe+ Fe_2B -vel és az FeB- Fe_2B -vel egyaránt a ternér rendszerben [160, 161].

S. V. Berger tanulmányában meghatározta a B_2O_3 kristályszerkezetét. Meghatározta a kristályos B_2O_3 sűrűségét, amit $2,44 \text{ g/cm}^3$ -nek állapított meg. Ezt követően megszerkesztette az alkotó atomok kapcsolódási pozícióit, majd megrajzolta a B_2O_3 kristályszerkezetét (41. ábra) [162].

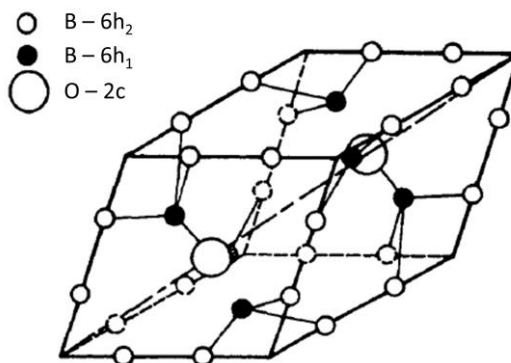


41. ábra: Sematikus vázlat a B_2O_3 kristályszerkezetéről a) az atomok alapvetülete a B_2O_3 hexagonális egységben, b) rajz a B_2O_3 szerkezetéről, amely megmutatja az atomok elhelyezkedését a két tetraéderben [162]

T. Osaka és társai az átmeneti fémek boridjainak oxidációs hajlamát vizsgálták. Meghatároztak egy skálát, amire az Fe_xB -t és a LaB_6 fázisokat is feltüntették (19. egyenlet) [163].

$$Ni_xB \cong Co_xB \gg Fe_xB > LaB_6 > Co \cong Fe > Ni \quad (19)$$

W. E. Moddeman és társai XPS módszerrel vizsgálták a B felületi oxidjait, illetve a $B_{12}O_2$ -t. A B por vizsgálata során a felületen egybefüggő B_2O_2 réteget, illetve más szuboxidokat is kimutattak (B_xO_y ahol $x/y=3$). Az oxid réteg vastagságának kiszámítására irányuló összefüggésekből megállapították, hogy a B-fém porok felületén 8 különböző nanoméretű réteg található, amely valamilyen arányban oxigént tartalmaz. A $B_{12}O_2$ -t megfelelő sztöchiometrikus arányban összekevert B_2O_3 porból és amorf B porból melegsajtolással állították elő, szerkezetét a 42. ábra mutatja be.



42. ábra: A $B_{12}O_2$ szerkezete [164]

X. Li és társai porózus Fe_2B mikrogömböket állítottak elő sóolvadékban szinterelési eljárással. A szerzők megemlítik, hogy a kezelés végeztével a szobahőmérsékletűre hűlt mintákat forrásban lévő ioncserélt vízbe helyezik a felületen maradt NaCl / KCl valamint a B-oxidok eltávolítása érdekében, majd a maradék Fe fázist HCl-al távolítják el [165]. A tanulmányban rögzített tisztítási eljárást érdemes lehet kipróbálni a boridált acélok felületének oxidmentesítésére.

Összességében kiemelném, hogy a boridált acélok vizsgálatáról szóló szakirodalmak nem térnek ki a boridált réteg és az Sn alapú ólommentes forrasztóolvadékok közötti fémtani folyamatok leírására. Az irodalom nem részletezi a boridálás alkalmazhatóságát forrasztószerszámok élettartamának növelésére, és nem tér ki a szerszám degradáció megakadályozására sem, ezért ezeken a szakterületeken ismerethiány jelentkezik. A szakirodalom részletesen bemutatja a boridáló hőkezelés utáni üvegszerű felületi B_2O_3 oxidréteg képződésének mechanizmusát, azonban annak eltávolítására nem ad információt. A B_2O_3 oxidréteg eltávolítása elengedhetetlenül fontos a szerszám nedvesíthetőségének javítása érdekében, ellenkező esetben a vas-borid réteget nem nedvesíti a SAC309-es forrasztóolvadék.

2. Tudáshiány, célkitűzés

A szakterületen végzett irodalomkutatás eredményeinek ismeretében megállapítottam, hogy a szelektív forrasztószerszámok tönkremeneteli mechanizmusát az irodalom ismeri, azonban a szerszám degradációjának csökkentésére csak csekély, teljes megakadályozására pedig egyáltalán nem kínál megoldást. Ugyan létezik átfogó szakirodalom a TiB_2 viselkedéséről olvadt alumíniumban és néhány más fémolvadéokban is, de tudomásom szerint nincs adat a TiB_2 és az olvadt Sn alapú ólommentes forrasztótvözetek közötti határfelületi reakciókról, valamint a TiB_2 -SAC típusú forrasztótvözetek között lejátszódó fémtani folyamatokról. A szakirodalom nem tér ki a közvetlenül érintkező oxidmentes TiB_2 -SAC típusú ólommentes forrasztóolvadékok közötti nedvesíthetőség vizsgálatára. Az irodalom nem tárgyalja a TiB_2 bevonat alkalmazhatóságát szelektív forrasztószerszámok élettartamának megnövelésére, a szerszámok felületének védelmére, és a degradációs folyamatok megakadályozására. Az említett tudományterületeken a szakirodalomban ezért tudáshiány mutatkozik.

Az acélból készült szerszámok boridálása is egy potenciális megoldás lehet a nedvesítő forrasztószerszámok degradációjának megakadályozására. A boridált acélok vizsgálatáról szóló szakirodalmak nem térnek ki a vas-borid réteg FeB és Fe_2B fázisai és az ólommentes forrasztóolvadékok közötti fémtani folyamatok leírására, nem vizsgálják az egyes vas-boridok nedvesítőképességét SAC típusú forrasztóolvadékokkal sem. Az irodalom nem részletezi a boridálás alkalmazhatóságát szelektív forrasztószerszámok élettartamának növelésére, a szerszám degradációjának megakadályozására. Mindezek ismeretében kijelenthető, hogy ezen a szakterületen is ismerethiány jelentkezik.

PhD kutatásom során az alábbi kérdésekre kerestem válaszokat:

- Alkalmazható-e a TiB_2 bevonat az acél degradációjának megakadályozására a SAC forrasztóolvadékokkal szemben, illetve alkalmazható-e a TiB_2 bevonat szelektív hullámforrasztó szerszámok élettartamának növelésére a szelektív hullámforrasztás jellemző hőmérsékletén?
- Alkalmazható-e a boridálás az acél degradációjának megakadályozására a SAC forrasztóolvadékokkal szemben, illetve alkalmazható-e a vas-borid réteg szelektív hullámforrasztó szerszámok élettartamának növelésére a szelektív hullámforrasztás jellemző hőmérsékletén?
- Hogyan lehet nedvesítő felületet létrehozni TiB_2 alkalmazásával?
- Hogyan lehet nedvesítő felületet létrehozni acél alapanyagokon boridálással?
- Alkalmazható-e az általam vizsgált eljárások valamelyike alkalos nedvesítő szelektív hullámforrasztó szerszámok élettartamának növelésére az ipari gyakorlatban?

3. Kísérletek

3.1 A vizsgált alapanyagok

Vizsgálataimhoz öt különböző összetételű acél alapanyagot használtam (7. táblázat). Az oldódási kísérletekhez 17 mm * 12 mm * 5 mm méretű téglatest alakú mintákat (a boridált DC04-es acél esetén 17 mm * 12 mm * 1 mm), míg a peremszög méréshez 10 mm * 7 mm * 3 mm -es mintageometriát alkalmaztam (a boridált DC04-es acél esetén 10 mm * 7 mm * 1 mm). Az acélok közül négy (DC04, C45, CK60, C105U) közönséges karbonacél, melyek főleg csak az oldott C-tartalomban különböznek egymástól. A W302-es acél pedig egy erősen ötvözött melegalakító szerszámacél.

7. táblázat: A vizsgálatokhoz használt acélok összetétele [m/m%]

Acél	DIN szám	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	V	P	S	TiB ₂	Borid.
DC04 [166]	1.0338	max 0,08	max 0,4	-	-	-	-	-	max 0,03	max 0,03		X
C45 [167]	1.0503	0,43- 0,5	0,5- 0,8	max 0,4	max 0,4	max 0,4	max 0,1	-	max 0,045	max 0,045	X	X
CK60 [168]	1.1221	0,57- 0,65	0,6- 0,9	max 0,4	max 0,4	max 0,4	max 0,1	-	max 0,03	max 0,035		X
C105U [169]	1.1545	1-1,1	0,1- 0,4	0,1- 0,3	-	-	-	-	max 0,03	max 0,03		X
W302 [170]	1.2344	0,39	0,40	0,90	-	5,20	1,40	0,95	max 0,03	max 0,02	X	X

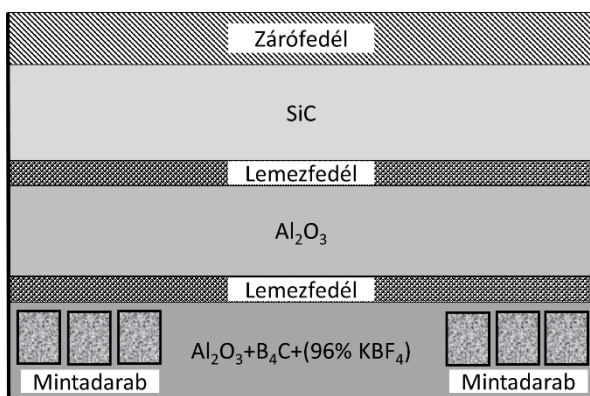
3.2 A TiB₂ bevonat előállítása

A TiB₂ bevonat előállítása fizikai gőzfázisú leválasztással (Physical Vapor Deposition) valósult meg a sárospataki Fraisa Hungária Kft. közreműködésével. A bevonat leválasztása előtt a katódot N⁺ ion porlasztással, a mintadarabok felületét pedig Ar⁺ ion porlasztással tisztítottuk meg, fémtiszta felületet előállítva. A TiB₂ bevonat leválasztási folyamata végig 5·10⁻⁵ mbar vákuumban történt.

3.3 A vas-borid réteg előállítása

Az acél alapanyagok boridálását a Miskolci Egyetem Gépészmérnöki és Informatikai Kar, Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézetében végeztem el. A boridálási eljárás előtt az acél mintadarabok felülete benzines folteltisztítóval zsírtalanítva lett, majd a felületi borid réteget szilárd közegű porboridálással alakítottam ki. A próbatesteket először egy acél konténerbe helyeztem, majd egy speciális boridáló porkeverékbe (5 m/m% B₄C mint B forrás, 5 m/m% KBF₄ mint aktivátor és 90 m/m% Al₂O₃ mint inert térkitöltő közeg) ágyaztam azokat, úgy, hogy a porkeverék a téglatest alakú mintadarabok teljes felületét

beborítsák. A boridáló porkeverék komponenseinek tömege: 15g B_4C , 15g KBF_4 és 270g Al_2O_3 . A mintadarabok összfelülete a termokémiai hőkezelés során 26400 mm^2 volt. Az előbb részletezett adatok ismeretében az elméleti maximális borid réteg vastagság kiszámítható. A 15 g B_4C -ből legfeljebb 72,1 g FeB, vagy 132,6 g Fe_2B fázisok képződhetnek. Ha ezeket az értékeket elosztjuk az FeB sűrűségével ($6,62\text{ g/cm}^3$ [171]) és az Fe_2B sűrűségével ($6,81\text{ g/cm}^3$ [172]), akkor a maximális lehetséges térfogat az FeB-re nézve $10,9\text{ cm}^3$, míg az Fe_2B -re számolva $19,5\text{ cm}^3$. Az így kapott értékeket elosztva a kezelt acélminták teljes felületével (264 cm^2), akkor az FeB várható maximális rétegvastagsága $413\text{ }\mu\text{m}$, míg az Fe_2B -re nézve $737\text{ }\mu\text{m}$. Egy portömörítési eljárást követően a porkeverékbe ágyazott mintákat lemezfedéllel zártam le, majd erre a mintaoxidáció elkerülése érdekében egy vastag Al_2O_3 és SiC porréteget tömörítettem be a két port egymástól szintén egy lemezfedéllel elválasztva. Ezt követően a boridáló konténert egy zárófedéllel lezártam. A 43. ábra a boridáló konténer sematikus szerkezetét mutatja be. A lezárt konténert ellenállás fűtésű kamrás kemencébe helyeztem 910°C -ra 3,5 óráig. A hőkezelést követően a konténert kivettem a kemencéből és hagytam szobahőmérsékletűre hűlni. Végül a mintadarabokat kivettem a konténerből és megtisztítottam a felületüket a rátapadt pormaradványoktól a további oldódási tesztekhez és a mikroszerkezet vizsgálatokhoz.



43. ábra: A boridáló konténer szerkezete

3.4 Mikroszerkezet vizsgálatok

A TiB_2 -dal bevonatolt és a boridált acélmintákon a rétegekben kialakult fázisok detektálására először röntgendiffrakciós fázisazonosítást végeztem (XRD) Euler bölcsővel felszerelt Bruker D8 Advance típusú diffraktométerrel. A referenciaminták, valamint az oldódási szimuláción átesett mintákat energiadiszperzív mikroszondával felszerelt Zeiss EVO MA 10 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam (SEM-EDAX), valamint a félbevágott boridált acélminták oldódási tesztje utáni elemtérkép vizsgálatait Helios G4 PFIB Cxe (Thermo Scientific) típusú plazma fókuszált ion sugaras pásztázó elektronmikroszkóppal (PFIB-SEM) végeztem el. A mikroszerkezet vizsgálatokat a Miskolci Egyetem, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet Komplex Képelemző és Szerkezetvizsgáló Laboratóriumában, illetve a 3D Laboratóriumában végeztem el. A TiB_2 és a vas-boridok felületi oxidrétegének elemzését másodlagos-szemlegesrészcseke / ion tömegspektrométerrel (SNMS) és röntgen fotoelektron-

spektrométerrel (XPS) valósítottam meg, a debreceni Atommagkutató Intézet Anyagtudományi és felületfizikai laboratóriumában. Az ipari forrasztószerszámokon végzett mikroszerkezet vizsgálatokhoz Zeiss Axio Imager M1m típusú optikai mikroszkópot (OM) is alkalmaztam.

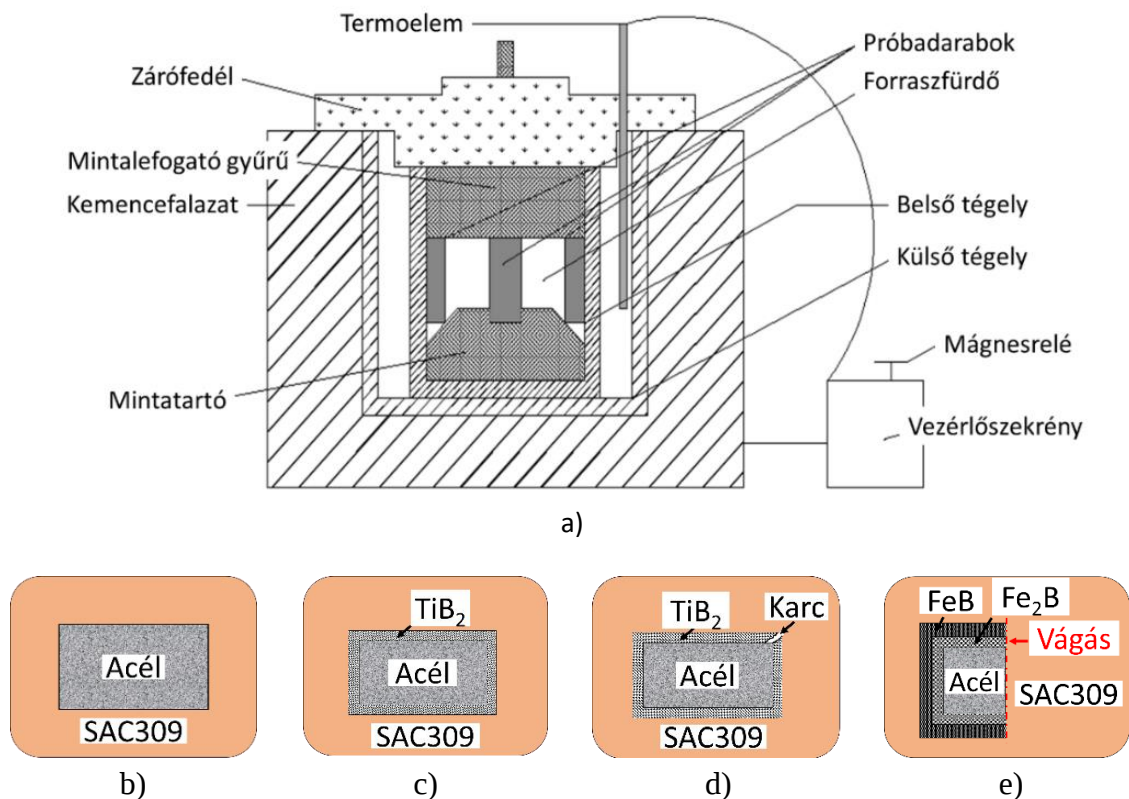
3.5 Nedvesítés vizsgálatok

A nedvesítés vizsgálatokat nyugvó csepp módszerrel (sessile drop method) végeztem el. A tesztekhez 10 mm * 7 mm * 3 mm (a boridált DC04-es acél esetén 10 mm * 7 mm * 1 mm) paraméterekkel rendelkező téglatest alakú mintákat használtam. Az alkalmazott forraszforgács tömege 0,0043-0,0053 g tartományba esett. A mintadarabokat és a forraszforgácsokat is 10 m/m%-os nátrium-hidroxidban mostam át, majd a lúgos tisztítást egy desztillált vizes, valamint etanolos öblítés követte. Végül a mintákat levegőn megszárítottam. A nedvesítés vizsgálatokat végig levegőn végeztem el. A felületi oxid réteg eltávolításához INOfuX folyasztószert (<100 m/m% cink-klorid, <20 m/m% nátrium-foszfát-dodekahidrát, <20 m/m% vas (III)-klorid-hexahidrát, <10 m/m% keverék ammónium-klorid, <2 m/m% nátrium-fluorid keverékét) használtam [173]. Néhány csepp fluxot cseppentettem a mintadarabok felületére, majd a forraszforgácsot a csepp közepére helyeztem [174]. Ezt követően az összeállított rendszert egy 320°C-ra előmelegített vízszintes csökemencébe helyeztem, amely egy CCD kamerával van felszerelve. Izoterm hőkezelést alkalmaztam 320 ± 10°C-on 180 másodpercig. Az izzítási folyamat után a mintadarabok a kemence belsejében hűltek szobahőmérsékletűre. A megszilárdult forraszcseppek sziluettjének két oldalán KSV szoftver alkalmazásával lemértem a peremszög értékeket, majd ezeket átlagoltam (Young Laplace módszer) [175]. A TiB₂ bevonattal ellátott mintákon és a boridált acélmintákon egyaránt 5 párhuzamos mérést végeztem el. Annak érdekében, hogy megvizsgáljam az oxidáció hatását a borid réteg nedvesítési tulajdonságaira minden acélmintából 1 db-ot 300°C-on 2 óráig légtérű kemencében hőkezelttem, majd ezt követően az előbb ismertetett eljárás szerint elvégeztem a peremszög mérést.

3.6 Az oldódás szimulációja

Az oldódási vizsgálatainkhoz egy olyan berendezést építettem, amelyben fizikailag szimulálni tudom a minták felületén lejátszódó esetleges beoldódási folyamatokat nyugvó SAC309 forraszolvadékban. A berendezés központi része a belső tégely, amiben a forraszolvadék és a mintadarabok helyezkednek el. A tégely anyagának kiválasztásakor figyelembe kellett venni, hogy a forraszolvadék ne oldja be a tégelyfal anyagát, illetve azt is, hogy ellenálljon az üzemi hőmérsékleten, valamint a hirtelen fellépő hőterheléssel (hősokk) szemben. A paramétereket figyelembe véve a választás a boroszilikát üvegre esett, amely anyag megfelel az általam támasztott elvárásoknak. Egy esetleges tégelytörést követően a rendszerbe épített külső tégely akadályozza meg, hogy a forraszolvadék kárt tegyen a kemence falzatában vagy szigetelésében. A külső biztonsági tégely anyaga szintén boroszilikát üveg. A mintadarabok (maximum 6 db) szintén egy boroszilikát mintatartóban

helyezkednek el, melyeket a lefogató gyűrű tartja a helyén. Az állandó hőmérséklet megtartásáról egy ellenállás fűtésű csökekemence gondoskodik. A kemence hőmérséklete egy beépített termoelemmel pontosan mérhető és egy hozzá kapcsolt PID szabályozóval pontosan kontrollálható. A rendszerbe bejutó idegen anyagok megakadályozása érdekében a szimulátort egy acél zárófedéllel láttam el. A berendezéshez tartozik egy mágneses relékapcsoló is, ami egy esetleges hosszabb áramkimaradáskor lekapcsolja a fűtést. Erre a biztonsági kapcsolóra azért volt szükség, mert így egy éjszakai vagy hétvégi áramkimaradás miatt elkerülhetők a hamis oldódási hőmérsékletek és ciklusidők. Hosszabb áramkimaradás esetén az oldódási tesztek minden esetben megismételtem. A berendezés metszeti képét a mintadarabok behelyezési állapotainak ismertetésével a 44. ábra szemlélteti. Az oldódási szimulátor felépítésének részletes leírását az Msc diplomamunkám tartalmazza [176].



44. ábra: a) A saját tervezésű oldódási szimulátor sematikus vázlata [176], b-e) a négy különböző állapotú mintadarab sematikus vázlata az oldódási szimulátorban: b) acélminták, c) TiB₂ bevonattal ellátott acélminták, d) megrepszett TiB₂ bevonattal ellátott acélminták, e) félbevágott boridált acélminták

Az oldódási tesztek után a mintadarabokat nem vettem ki a szimulátorból, hanem hagytam, hogy a forraszolvadék megszilárduljon, vagyis a mintadarabok belefagyjanak az olvadékba. A próbatestek kivágása a mintákkal közvetlenül érintkező forrasztótvözet-résszel együttesen történt. Ennek köszönhetően a mikroszerkezet vizsgálatok során a 40 napos oldódási teszt alatt a próbatestekkel közvetlenül érintkező forrasztó-tartományok is vizsgálhatóak lettek, ami fontos az oldódási folyamatok leírása során. A próbatesteket félbevágtuk, majd beágyasztuk, síkköszörűvel párhuzamosítottuk és a köszörült felületet az

acélok előkészítésének megfelelően csiszoltuk és políroztuk. Az előkészített felület bearanyozását követően a keresztcsiszolatot pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk.

A határfelületi fémtani folyamatok jellemzésére először az acél alapanyagok 5-napos oldódását végeztem el (44.b ábra), majd mind a TiB_2 bevonat (44.c ábra) mind pedig a megrepesztett TiB_2 (44.d ábra) bevonat oldódási tesztjei 40 napig tartottak. A boridált acélminták oldódási tesztjei szintén 40 napig tartottak és a kétfázisú réteg miatt félbevágott mintadarabokon történtek meg (44.e ábra), így a két fázis oldódása egyszerre vizsgálható az ólommentes SAC309-es forrasztószerszámban. A beágyazási kísérletek során a forrasztószerszám hőmérséklete végig 320°C volt. A SAC309-es forrasztószerszám összetételét a 8. táblázat mutatja be.

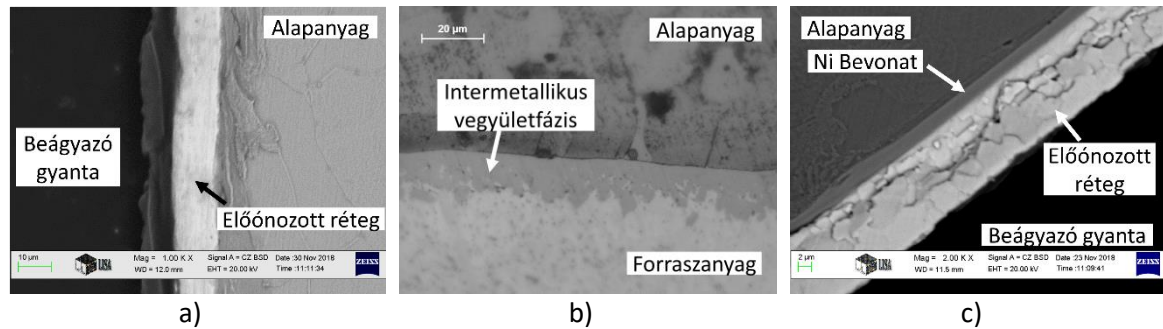
8. táblázat: A SAC309-es forrasztószerszám kémiai összetétele ICP vizsgálattal meghatározva [m/m%]
[177]

Sn	Ag	Cu	Ni	Fe	Bi	Pb	Sb
96,0349	2,85	0,96	0,0072	0,108	0,0048	0,0245	0,0106

4. Eredmények

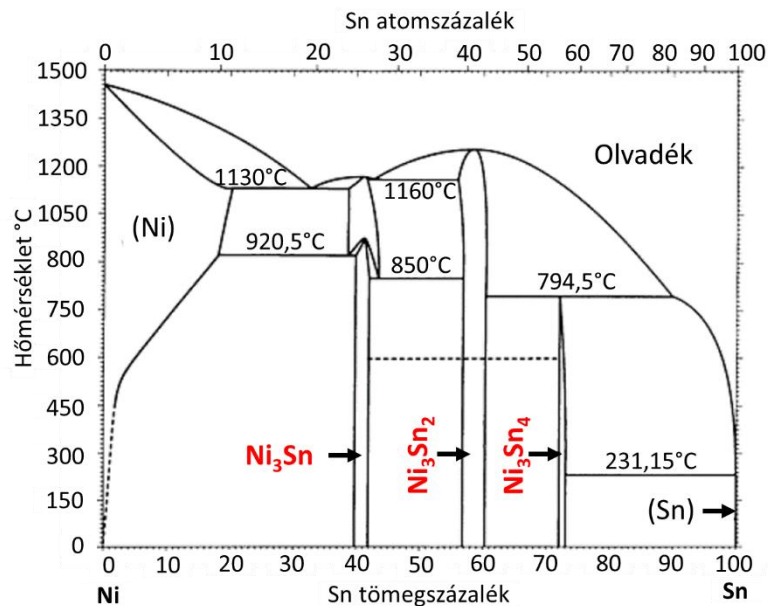
4.1 Az ipari forrasztószerszámok tönkremenetelének vizsgálata

Egy külső ipari megbízás keretén belül, valamint a zalaegerszegi Flextronics International Kft. jóvoltából lehetőségem adódott új, használt és felújított ipari forrasztószerszámok mikroszerkezet vizsgálatára. Az eredmények nemcsak számomra voltak rendkívül hasznosak a tönkremenetelhez vezető fizikai-kémiai folyamatok alaposabb megértése érdekében, hanem az ipari partnereknek is egyaránt. A forrasztószerszámok alapanyaga általában nagy tisztaságú, úgynevezett Armco vasból készül, geometriája pedig üreges. Ez azt jelenti, hogy az áramló forrasztóanyag egyaránt érintkezik a forrasztószerszám külső és belső felületével. A vas szerszám külső és belső felületén egyaránt egy nagy tisztaságú előőnozott réteg található (45.a ábra). Ez a réteg biztosítja a szerszám felület jó nedvesíthetőségét, azonban a degradációs folyamatokat nem képes megakadályozni. A forrasztóanyag áramlása ráadásul még inkább felgyorsítja a szerszám tönkremenetelét. A forrasztás hőmérsékletén ez az előőnozott réteg ötvöződik a forrasztóanyaggal és a vas szerszám / ón határfelületen ugyanúgy intermetallikus vegyületfázis fog kialakulni, ami folyamatosan vas atomokat fog beoldani a szerszám alapanyagából (45.b ábra). A végeredmény ebben az esetben is ugyanaz: a vegyületi réteg hőtágulási együtthatója különbözik a vas szerszám hőtágulási együtthatójától, így az leválik a határfelületről, valamint a vas atomok oxidációja miatt a szerszám felületének nedvesítőképessége is leromlik. A keletkező felületi egyenetlenségek, gödrök megszakítják a forrasztóhullám folytonosságát és alkalmatlanná teszik a szerszám további használatát, mivel az instabil forrasztóhullám beszennyezi az alkatrészt, vagy az áramkört, sőt zárlatok is kialakulhatnak a rosszminőségű forrasztások miatt. Ezért, ha a forrasztóhullám instabilitását, vagy rosszabb esetben a kötések minőségének romlását észlelik kicserélik a szerszámot. A használt forrasztószerszámokat vagy egyszerűen csak kidobják, vagy ha még alkalmas lehet a további termelésre felújítják. A felújítás történhet egyszerűen csak a felületi oxidréteg mechanikus, vagy kémiai úton történő eltávolításával (ez az oxidréteg is gátolja a jó nedvesítőképességet, így a forrasztóhullám stabilitását) azonban, ha már ez sem jelent tartós megoldást, akkor kifejezetten erre a célra specializálódott ipari partnerek végzik el a szerszám felújítását. A folyamat során a szerszám felületéről az intermetallikus FeSn_2 réteg eltávolításra kerül, majd nikkel bevonatot alakítanak ki a szerszám felületén, végül pedig ezt a felületet is előőnozzák a jó nedvesítés biztosítása érdekében (45.c ábra) [178]



45. ábra: a) Új Ersa típusú forrasztószerszám keresztmetszeti felvétele b) Használt Ersa típusú forrasztószerszám keresztmetszeti felvétele a kialakuló intermetallikus vegyületfázissal c) Felújított Ersa típusú forrasztószerszám keresztmetszeti felvétele- saját vizsgálat [178]

Azonban a nikkelt is intermetallikus vegyületfázist képez az ónnal (46. ábra), így a szerszám tönkremenetele az idő előrehaladtával szintén bekövetkezik. A nikkelt / ón és a nikkelt / ólommentes forrasztószerszámok határfelületén lejátszódó fémtani folyamatok a szakirodalomban is ismertek, melyek részletesen bemutatják az itt kialakuló intermetallikus vegyületfázisokat is [179-184].

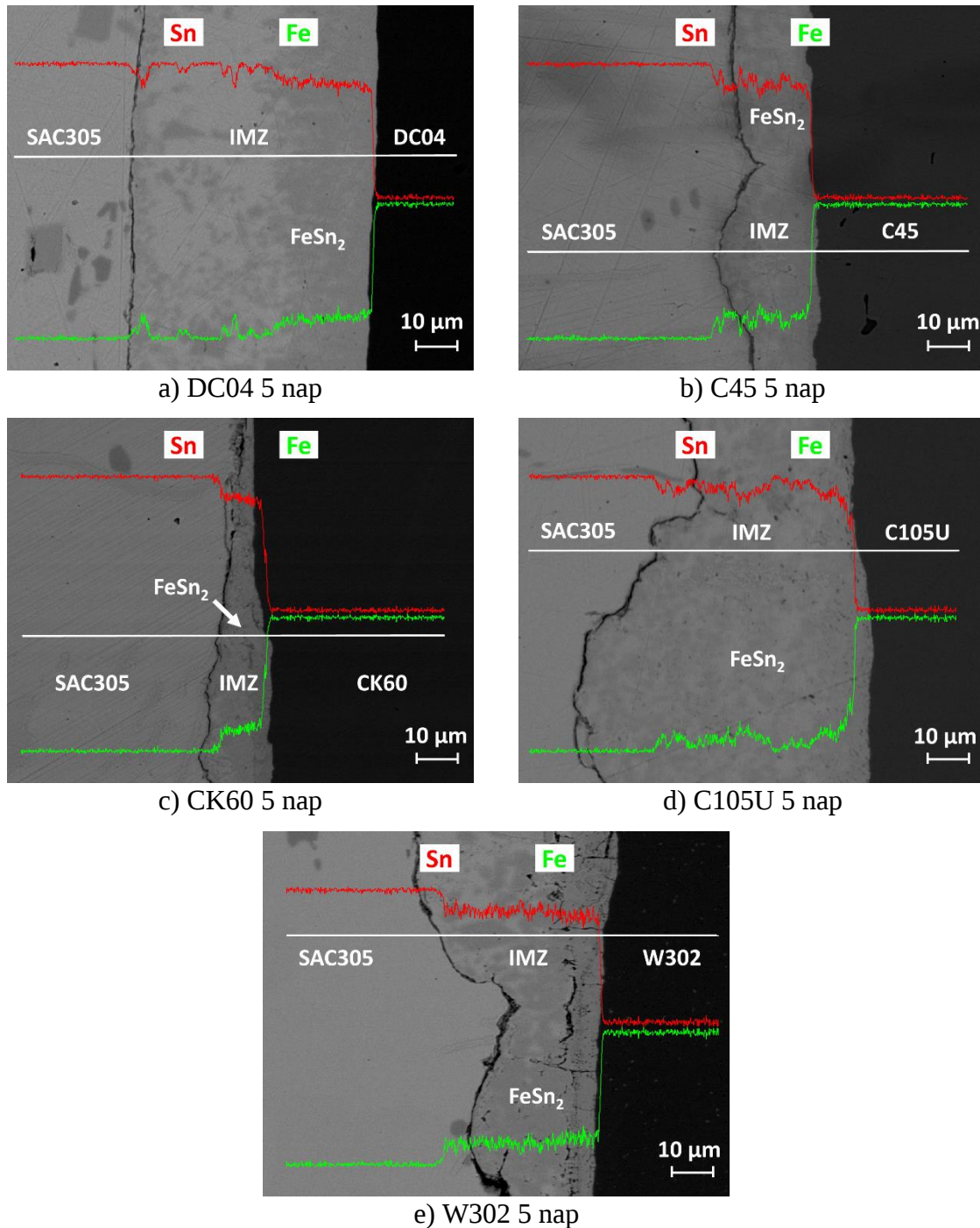


46. ábra: Ni-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [30]

Ez a megoldás sem jelent tehát teljes, vagy hosszútávú megoldást a forrasztószerszámok élettartamnövelésére. Mivel a szerszám gyártó cégek és a forrasztóvállalatok is ipari titokként kezelik a forrasztószerszámok tönkremenetelét, nagyon kevés szakirodalom áll rendelkezésre ezen a területen. A szakirodalmi, vagy publikus ipari adatokból azonban az látszik, hogy a mai napig sincs teljes, vagy legalább hosszabb távú megoldás a szerszámtönkremeneteli problémákra.

4.2 Az alapanyagok oldódási tesztje

A különböző típusú acél alapanyagok 5-napos oldódási tesztje után végzett mikroszerkezet vizsgálatokat a 47. ábra mutatja be. Az ábrák keresztmetszeti képeken szemléltetik a minták felületén képződött reakciótermékeket.



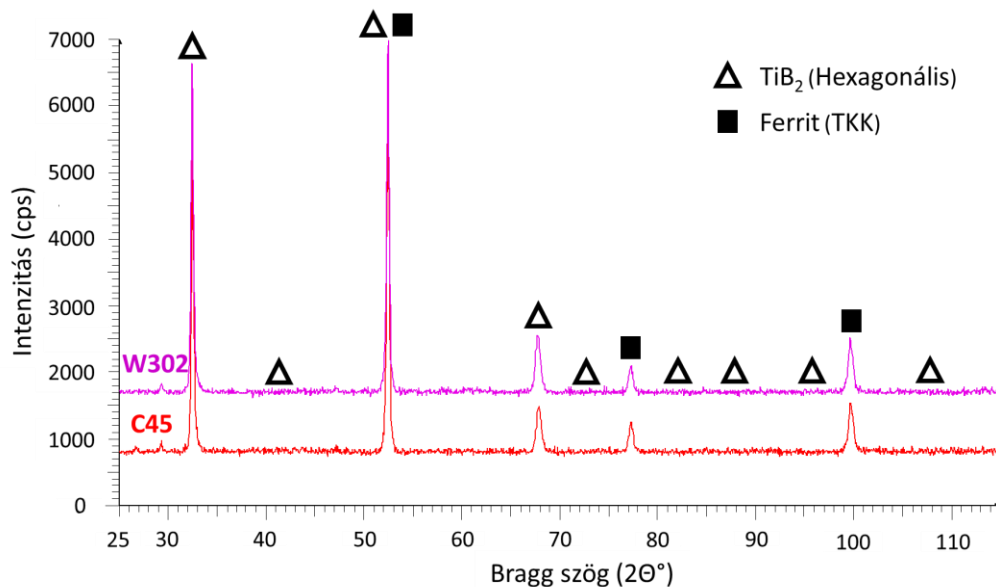
47. ábra: A vizsgáلتa célok keresztmetszeti képei 5 napos oldódási tesztek után

A 47. ábrán látható, hogy mindegyik acéltípus esetében már 5 napos oldódási teszt során kialakult az FeSn_2 intermetallikus vegyület a forrasztószerszám / alapanyag között. A

SEM felvételeken az IMZ ezt az intermetallikus zónát jelöli, melynek jelenlétét a vonalmenti elemeloszlás vizsgálat is alátámasztja. Ezen eredmények azt igazolják, hogy a saját építésű oldódási szimulátor alkalmas a határfelületen lejátszódó fémtani folyamatok előidézésére.

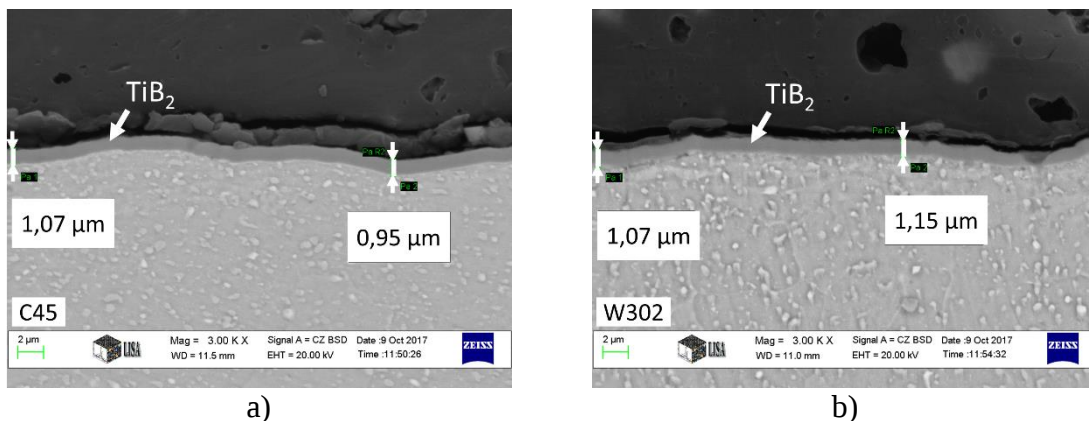
4.3 A TiB_2 bevonat mikroszerkezet vizsgálata

A 48. ábra a TiB_2 bevonattal ellátott C45 és W302 típusú acélminták röntgendiffrakciós spektrumait szemlélteti. Ahogy az ábra is mutatja, a C45-ös és a W302-es acélszubsztrát esetében is csak a TiB_2 -ről, valamint az acél szubsztrátból a ferritről érkezett reflexió.



48. ábra: A TiB_2 bevonattal ellátott C45 és W302 típusú acélok diffraktogramjai

A TiB_2 bevonattal ellátott C45 és W302 típusú acél mintákon a TiB_2 réteg vastagságának mérését végeztem, melynek eredményeit a 49. ábra szemlélteti.

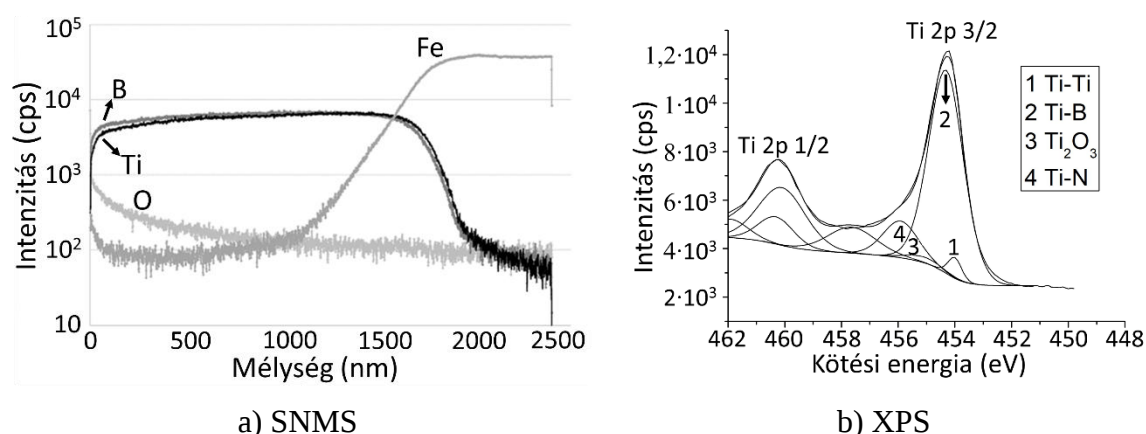


49. ábra: A C45 és W302 típusú acél szubsztrátokon létrehozott TiB_2 réteg és a jellemző rétegvastagság értékek

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok kimutatták, hogy a PVD eljárással kialakított TiB_2 bevonat kohéziója mindkét acél alapanyaggal megfelelő, valamint a TiB_2 rétegvastagsága is mindkét alapfém esetében egyenletes, körülbelül 1 μm . A bevonaton sérülés, elvékonyodás vagy egyéb hiba a SEM felvételeken nem tapasztalható.

4.4 A TiB_2 bevonat felületi oxid rétegének vizsgálata

Mivel munkám során célom a forraszolvadék által jól nedvesíthető forrasztószerszám fejlesztése, elengedhetetlen a TiB_2 bevonat felületén jelen lévő oxid-réteg vizsgálata is, hiszen ez kerül kontaktusba a forraszolvadékkal. A vizsgálatokat csak TiB_2 bevonattal ellátott W302-es acélon mutatom be, ugyanis a bevonat és a szubsztrát között nem történik kémiai reakció, így az eredmények megegyeznek a TiB_2 -vel bevonatolt C45-ös acélminták mérési eredményeivel. A jellemző elemek eloszlása a TiB_2 bevonaton keresztül az 50.a ábrán látható SNMS (secondary neutral mass spectroscopy) spektrumon követhető végig. A TiB_2 bevonat felületén néhány 10 nm vékony rétegben az O intenzitása megnövekedett, míg a Ti és B elemeké csökkent. Ez azt igazolja, hogy a Ti és B oxidokból álló vékony réteg van jelen a TiB_2 felületén. Az oxidréteg alatt a Ti és B elemek intenzitása fokozatosan nő, míg az O görbéje ezzel ellentétesen csökken. Az Fe intenzitása fokozatosan nő 1000 és 2000 nm mélység között. Ezalatt már csak a szubsztrát található. A vas hordozó és a TiB_2 bevonat közötti határátmenetben az intenzitásváltozások nem szimmetrikusak. A Ti és a B intenzitása a mélység függvényében élesebben csökken, mint ahogy a vas intenzitása nő. Ennek oka, hogy a vas a bevonatolási eljárás alatt bediffundált a TiB_2 rétegbe. A Ti és B átmeneti szakaszának szélességét a felületi érdesség határozza meg, amelynek átlagértéke jelen esetben $R_a=0,78 \mu\text{m}$. Az Fe intenzitása a mélység függvényében egyenletesen nő. Megállapítható, hogy a TiB_2 / acélszubsztrát határfelület mentes a Ti és B oxidoktól.



50. ábra: A W302 típusú acél szubsztráton létrehozott TiB_2 bevonat SNMS és XPS vizsgálata a) a minta felületi rétegének mélységi elemeloszlása b) a Ti 2p elektronállapotának XPS spektruma

Az 50.b ábra a Ti 2p elektronállapotának kiértékelte XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) spektrumát mutatja. Az XPS elemzést három pozícióban végeztem el: a TiB_2

felületén, a TiB₂ bevonat közepén és a TiB₂ / acélszubsztrát határfelületen. Az elemek és az atomok kötésének állapotait a 9. táblázat foglalja össze.

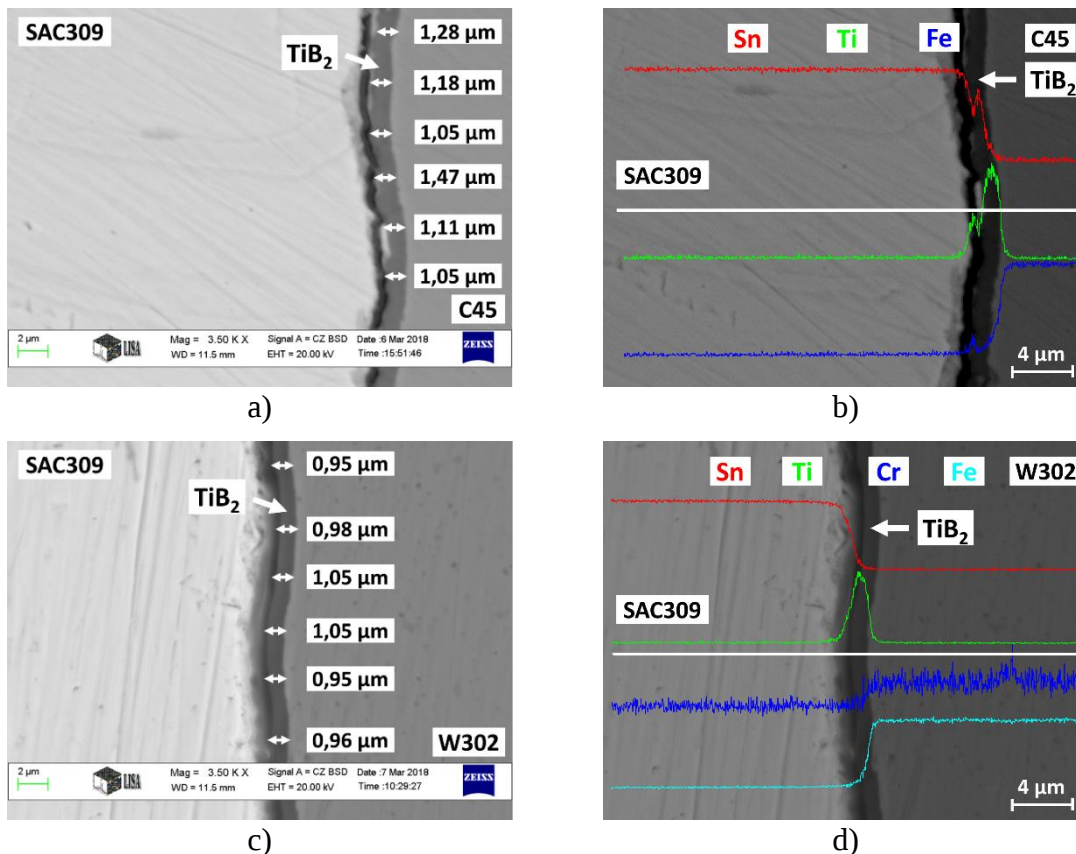
9. táblázat: Elemi és kötési koncentrációk a kötési energiák XPS módszerrel mért intenzitásai alapján számolva

	TiB ₂ felület		TiB ₂ közepe		TiB ₂ / acél határfelület	
	at.%	m/m%	at.%	m/m%	at.%	m/m%
Ti	25.364	55.36	27.091	56.694	27.535	60.626
B	39.859	19.666	55.689	27.739	58.379	29.056
O	30.475	22.227	15.995	11.778	13.587	9.997
N	4.303	2.748	1.225	0.79	0.499	0.322
Ti 2p						
Ti	22.7		2.8		4.2	
TiB ₂	54.3		70.1		62.6	
Ti ₂ O ₃	19.4		12.4		14.1	
TiO	1.5		2.0		10.9	
TiN	2.1		12.7		8.2	
O 1s						
Ti-O	49.4		55.1		48.7	
O-O	34.5		33.1		35.5	
B-O	16.1		11.8		15.8	
B 1s						
B-Ti	95.1		95.6		95.8	
B-O	4.9		4.4		4.2	

A 9. táblázatban látható, hogy a TiB₂ bevonat felületén az O koncentráció lényegesen magasabb (30,5 at.%) mint a réteg közepén (16,0 at.%), vagy a TiB₂ / alapanyag határfelületen (13,6 at.%). Így megállapítható, hogy a TiB₂ bevonat teljes mélységében van valamennyi Ti-oxid is. Ezenkívül minimális Ti-nitrid is detektálható a TiB₂-ben. A Ti-oxidok és nitridek jelenléte a PVD bevonatolási eljárás sajátosságából adódik. Kevés N is volt a bevonat leválasztása alatt a technológiai térben, ugyanis a bevonatképzés előtt a katódot N⁺ ionokkal tisztították meg és az Ar⁺ ionsugaras felülettisztításhoz használt Ar gáz is mindig tartalmaz csekély mennyiségű O-t, ami minimális mennyiségű oxidok kialakulásához vezet a szubsztrát felületén. Ráadásul a vákuum is csak 5·10⁻⁵ mbar volt. Az XPS érzékenységéből adódóan pedig ezek ki is mérhetőek. Az XPS a TiB₂ felületén a Ti₂O₃ oxidréteg jelenlétét mutatta ki, azonban azt is meg kell említeni, hogy az XPS mérés során pontosan milyen folyamatok játszódnak le a felületen. Először plazmával tisztítják / marják a felületet, ami nagyvákuumban (10⁻¹⁰ mbar alatt) O jelenléte mellett lokális (kb. 10000 K) hőmérséklet növekedést eredményez, ami valószínűleg egy amorf felületi oxid réteg kialakulásához vezet, majd aztán az XPS az amorf felületi réteg felső 6-8 nm-es részét elemzi. A mérési eredmények megerősítették, hogy a TiB₂ / acél határfelület O-tartalma elhanyagolható a TiB₂ felületén detektált koncentrációhoz képest.

4.5 A TiB_2 bevonat viselkedése nyugvó forraszolvadékokban

Az 51. ábra mutatja a TiB_2 bevonattal ellátott C45 és W302 típusú acél minták keresztmetszeti képeit, illetve az EDS vonalelemzés vizsgálatok eredményeit 40 napos oldódási tesztek után.

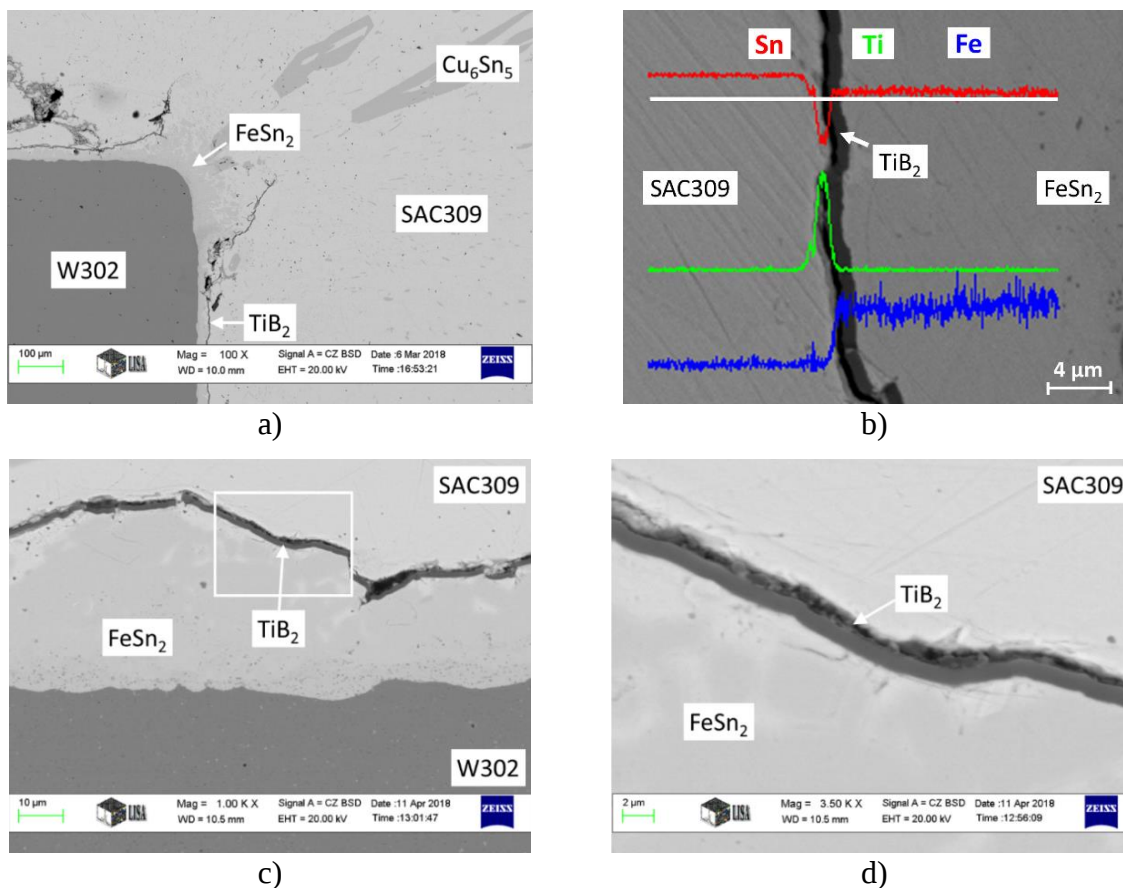


51. ábra: TiB_2 bevonattal ellátott C45 és W302 típusú acél minták keresztmetszeti képei, illetve az EDS vonalelemzés vizsgálatok eredményei 40 napos oldódási tesztek után. a) TiB_2 rétegvastagság értékek C45 szubsztráton, b) EDS vonalmenti elemeloszlás vizsgálat a SAC309 / TiB_2 / C45 szubsztrát határfelületen c) TiB_2 rétegvastagság értékek W302 szubsztráton, d) EDS vonalmenti elemeloszlás vizsgálat a SAC309 / TiB_2 / W302 szubsztrát határfelületen

Az 51. ábrán látható, hogy a TiB_2 / SAC309 határfelületen nem alakult ki reakciótermék, sem a C45, sem a W302 szubsztrát esetében. A mért TiB_2 bevonat rétegvastagság mérés eredményei megmutatták, hogy 40 nap elteltével sincs kimutatható rétegvastagság csökkenés sem a C45, sem pedig a W302-es acélszubsztráton létrehozott TiB_2 bevonat vastagságában nyugvó SAC309-es forraszolvadékokban (51.a,c ábra). A mért rétegvastagsági értékeket összehasonlítva a referencia mintákon mért eredményekkel az tapasztalható, hogy az ipari PVD bevonatolás során a felületen egyenletesen kialakított körülbelül 1 μm vastagságú TiB_2 bevonat vastagságában az agresszív ólommentes forraszolvadék hatására sem történt csökkenés. A SAC309 / TiB_2 / acélszubsztrát határfelületen végzett vonalmenti elemeloszlás vizsgálatokból az is kiderül, hogy a Ti koncentráció a TiB_2 bevonatot elhagyva nulla, ami arra utal, hogy a felületi oxidréteggel fedett TiB_2 bevonat nem oldódik be az ólommentes forraszolvadékba (51.b,d ábra).

Annak érdekében, hogy a TiB_2 fázis viselkedését tudjam jellemezni SAC309 forraszolvadékban, szükséges volt módot találnom oxidrétegtől mentes TiB_2 / SAC309 határfelület létrehozására és vizsgálatára. Mivel a TiB_2 felületén rendkívül gyorsan kialakul az oxidréteg, ennek megoldásához az egyik W302 alapú minta sarkát az oldódási teszt előtt megkarcoltam.

A W302-es acélon a kompakt TiB_2 bevonat mechanikus megrepesztése lehetőséget biztosított arra, hogy a TiB_2 rétegnek az alapanyaggal érintkező része oxidmentesen érintkezhesen a forraszolvadékkal, hiszen a forraszolvadéknak TiB_2 és szubsztrát közé történő diffúziója a SAC309 forraszfürdőben levegőtől elzárva lejátszódhatott. Ezzel a megoldással az oxidrétegtől mentes TiB_2 / SAC309 határfelületen lejátszódó reakciókat tudtam vizsgálni (52. ábra). Itt megemlíthető, hogy az oxidhártyától mentes TiB_2 / SAC309 határfelület létrehozására más megoldás (pl. SNMS felülettisztítás) nem volt eredményes, hiszen a TiB_2 felületén levegővel érintkezve rendkívül gyorsan kialakult újra az oxidhártya.



52. ábra: A megkarcolt TiB_2 bevonattal ellátott W302 típusú acél minta keresztmetszeti képei, illetve az EDS vonalelemzés vizsgálatok eredménye 40 napos oldódási tesztek után a) a TiB_2 bevonat repedése 40 nap oldódási teszt után b) EDS vonalmenti elemeloszlás vizsgálat a SAC309 / oxid / TiB_2 / FeSn_2 határfelületen c) a TiB_2 bevonat és környezetének SEM felvétele 1000x nagyításban d) TiB_2 bevonat és környezetének SEM felvétele 3500x nagyításba

Az 52.a ábrán a minta egyik sarkán a megrepesztett bevonat keresztmetszeti képe figyelhető meg, ahol a bevonat alá a forraszolvadék bejutott. Meg kell jegyezni, hogy a SAC309 olvadék az oldódási teszt során reakcióba lépett az acél szubsztráttal és kialakult az FeSn_2 fázis. Ennek a reakciónak a végén a TiB_2 réteg alá diffundált SAC 309 forraszolvadék

egésze átalakult FeSn_2 fázissá, így a képeken már a TiB_2 / FeSn_2 határfelület látható. Látható még továbbá, hogy a vegyületfázis leválasztotta a TiB_2 bevonatot az alapfémről és folyamatosan tovább terjedt a bevonat alatt. Az 52.b ábrán ugyanezen a területen felvett EDS vonalmenti elemeloszlás vizsgálat eredménye látható. A vizsgálat kimutatta, hogy az FeSn_2 oldalon a SAC309-es forrasztótvözet Sn koncentrációja alacsonyabb, mint a SAC309 oldalon, és az Fe koncentráció megemelkedik. Azonban, a Ti koncentráció a TiB_2 bevonat mindkét oldalán nulla, ami arra utal, hogy a TiB_2 bevonat stabil maradt. Az 52.c és d ábrák a 40 napos oldódási tesztek után kialakuló új határfelületeket mutatják. Látható, hogy a SAC309 / TiB_2 (tehát az oxidréteggel takart TiB_2 felület) határfelület mentén repedés fut végig. Ez a repedés valószínűleg a mintaelőkészítés során keletkezett. A TiB_2 bevonat alatt húzódó intermetallikus vegyületfázis azonban repedéstől mentesen, folytonos határfelülettel kapcsolódik a réteg oxidmentes oldalához. Ez arra utal, hogy a nedvesítési tulajdonságok jelentősen javulnak az oxidmentes oldalon az oxidos felülethez képest.

4.6 A TiB_2 bevonat termodinamikai stabilitásának vizsgálata

Az empirikus eredmények megmagyarázására egyszerűsített termodinamikai számításokat végeztem. A számítások csak a SAC309-es forrasztótvözet Sn alkotóelemének hatását veszik figyelembe, ugyanis az Sn a legnagyobb koncentrációban van jelen a forrasztótvözetben az Ag és a Cu elemek mellett, valamint jóval reaktívabban is viselkedik, mint a forrasztótvözet másik két alkotóeleme [185].

10. táblázat: Standard moláris Gibbs-energia értékek 320°C-on [186]

Vegyület	Standard képződési Gibbs-energia kJ/mol
TiB_2	-315,1
TiO_2	-834,0
Ti_2O_3	-1347,8
B_2O_3	-1112,7
SnO_2	-457,2

Először vegyük figyelembe a TiB_2 oxidációját a következő reakciók értelmében:



A 10. táblázat adatai szerint a reakciókat kísérő standard moláris Gibbs-energiaváltozás 320°C-on -1631,6 kJ/mol- TiB_2 a (20) reakció során és -1471,5 kJ/mol- TiB_2 a (21) reakció során. Ebből adódóan a (20) reakció nagyobb valószínűséggel végbe mehet a (21) reakcióhoz képest figyelembe véve, hogy bármely más titán-oxid kevésbé negatív Gibbs-energiaváltozással jellemezhető. Ez azt jelenti, hogy a TiB_2 külső felülete természetes

módon oxidálódik és makroszkópiusan kialakul a $TiO_2 + B_2O_3$ fázisok egyensúlyi keveréke, ami $320^\circ C$ -on nem keveredik [187, 188]. Ez a következtetés azonban ellentmond a korábban már részletezett XPS vizsgálatok eredményeinek, ami Ti_2O_3 -t mutatott ki. Ez az ellentmondás feloldható azzal, hogy az XPS elemzés a külső 6-8 nm-es rétegben történt meg, miután a mintadarabokat lokálisan felhevítettük kb. $10,000^\circ C$ -ra a plazma marás során nagy vákuumban $10E^{-10}$ bar oxigén parciális nyomással. Ilyen körülmények között a TiO_2 amennyiben jelen volt a rétegben részben redukálható Ti_2O_3 -ra, főleg, hogy ez a titán-oxid valószínűleg könnyen feloldódhat a B_2O_3 -ban gazdag vékony amorf rétegben. Fontos megemlíteni, hogy az ilyen vékonyrétegek termodinamikája jelentősen különbözik a tömbi rendszerekétől.

Amennyiben megvizsgáljuk, hogy az Sn olvadék képes-e redukálni a Ti és B oxidokat az alábbi reakcióegyenletek írhatók fel:



A 10. táblázat adataiból levezethető a fent említett reakciókat kísérő standard moláris Gibbs-energiaváltozás $320^\circ C$ -on. Ennek értelmében a (22) reakciót $+376,8$ kJ/mol-Sn, a (23) reakciót $+284,6$ kJ/mol-Sn, míg a (24) reakciót $+441,3$ kJ/mol-Sn standard moláris Gibbs-energiaváltozás kíséri. Mivel minden reakciót + energiaváltozás kísér, ezért ezen a hőmérsékleten egyik sem fog lejátszódni. Ez azt jelenti, hogy amikor a TiB_2 bevonattal ellátott acélmintát Sn olvadékba merítjük a TiO_2 (vagy Ti_2O_3) + B_2O_3 oxid réteg stabil marad és ellenálló határfelületet képez a TiB_2 és az Sn olvadék között. Mivel az oxidok közötti kötések ionosak, az Sn olvadékban pedig fémesek, csak a gyenge Van-der-Waals erők biztosítanak minimális adhéziós energiát az oxidok és az Sn olvadék között. Ebből adódóan a TiB_2 várhatóan nem oldódik az Sn olvadékban, így az Sn alapú SAC309-es ólommentes forrasztóolvadékokban sem. A szakirodalomban laboratóriumi kísérletekkel is megerősítették a TiB_2 ellenállóképességét tiszta Sn olvadékban $600^\circ C$ -alatt [189, 190] és tiszta Cu olvadékban is $1127^\circ C$ -alatt [190]. Amennyiben az acél / TiB_2 / oxid felület megsérül, az oxid részlegesen eltávolítható a felületről és TiB_2 / Sn határfelület alakul ki. Az Sn-B egyensúlyi fázisdiagram szerint a két elem nem keveredik egymással, az Sn-Ti rendszerben azonban a keveredés már megfigyelhető elméletileg a következő reakcióegyenlet szerint:



A $TiSn_x$ intermetallikus vegyületek standard Gibbs energiáját Barin nem adja meg [186], azonban a Ti-Sn rendszer termodinamikai elemzéséből kiszámolható az intermetallikus vegyületek standard Gibbs energiái kJ/mol -ban $320^\circ C$ -on: $-140,5$ (Ti_3Sn), $-118,7$ (Ti_2Sn), $-327,0$ (Ti_5Sn_3), $-465,7$ (Ti_6Sn_5), $-169,2$ (Ti_2Sn_3) [191]. Így a 11. táblázat értelmében a különböző reakciókat kísérő standard moláris Gibbs-energia változások + előjelűek. Ennek ismeretében pedig kizárható minden reakció a TiB_2 és az Sn olvadék között. Ezzel megmagyarázható, hogy a TiB_2 miért stabil kémiaiilag az Sn olvadékban még annak ellenére is, ha az oxidréteget eltávolítjuk a felületről.

11. táblázat: A TiB_2 és az Sn közötti lehetséges reakciók standard moláris Gibbs-energia változása $320^\circ C$ -on [186, 191]

Sorszám	Reakció	Standard Gibbs energia változás, kJ/mol
(26)	$3TiB_2 + Sn = 6B + Ti_3Sn$	+804,8
(27)	$2TiB_2 + Sn = 4B + Ti_2Sn$	+511,5
(28)	$5TiB_2 + 3Sn = 10B + Ti_5Sn_3$	+1248,5
(29)	$6TiB_2 + 5Sn = 12B + Ti_6Sn_5$	+1424,9
(30)	$2TiB_2 + 3Sn = 4B + Ti_2Sn_3$	+461

4.7 A TiB_2 bevonat nedvesíthetőségének vizsgálata

A kutatásomban nedvesítő forrasztószerszám bevonatot / felületet fejleszték, ezért a bevonat ellenállóképessége mellett a jó nedvesítőképeség biztosítása is rendkívül fontos feladat. Annak érdekében, hogy megbizonyosodjak arról, hogy a SAC309-es forrasztóanyag mennyire nedvesíti a TiB_2 bevonatot, nedvesítésvizsgálatokat végeztem. Fontos kihangsúlyozni, hogy a TiB_2 bevonat felületén kimutatott oxidréteg eltávolítására nem volt lehetőségem a peremszög vizsgálatok előtt, ezért ezen eredmények a SAC309 forrasztószerszámnak kizárólag az oxidréteggel fedett TiB_2 nedvesítéséről adnak információt. A peremszög mérés eredményeit a 12. táblázat foglalja össze.

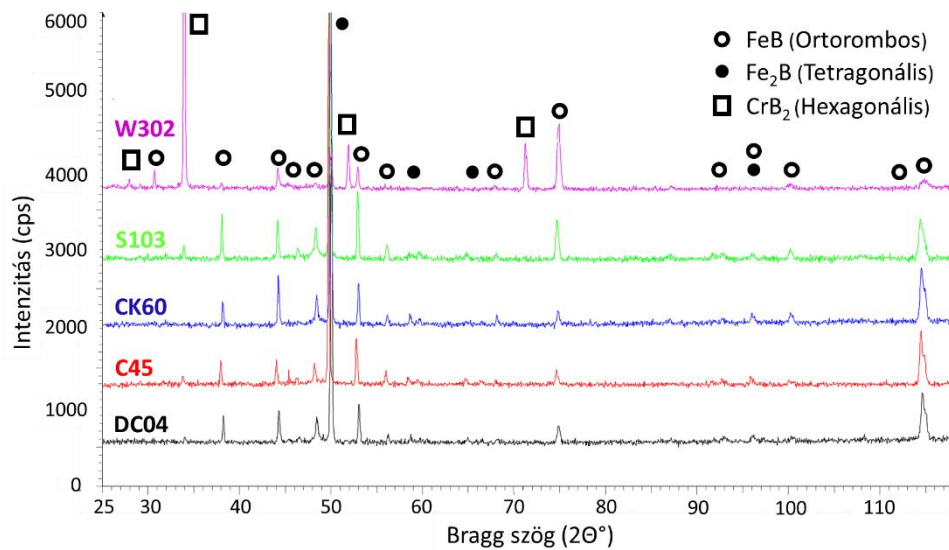
12. táblázat: Peremszög értékek az oxidréteggel fedett TiB_2 / SAC309 határfelületen ($\pm 3^\circ$)

TiB_2 bevonattal ellátott szubsztrát	A forrasztószerszám tömege (g)	Peremszög értékek a TiB_2 bevonat felületén ($^\circ$)
C45	0,0045	102 / 79 / 100 / 99 / 104
W302	0,0053	118 / 104 / 95 / 97 / 93

A peremszögmérés eredményeiből megállapítható, hogy a megolvadt forrasztószerszám rosszul nedvesíti az oxidréteggel fedett TiB_2 bevonatot. A peremszög értékek a C45-ös alapanyag esetében 79° - 104° közé estek, valamint a W302-es acélnál 93° - 118° értékek adódtak. Ez azt jelenti, hogy az előzetes irodalomkutatás során feltárt TiB_2 jó nedvesítőképesége jelen körülmények között nem teljesül. Ennek oka a TiB_2 felületén kialakuló Ti-oxidokból és B-oxidokból álló komplex oxidréteg. Ez a vékony oxidréteg gyakorlatilag azonnal kialakul amikor a bevonat levegővel, vagy oxigént tartalmazó közeggel érintkezik. Az oxidréteg annyira stabil, hogy a forrasztószerszám sem távolítja el, melyet a nedvesítés vizsgálatok alatt használtam. Kipróbáltam több más fluxot is, de az eredmény minden esetben ugyanaz volt. Megpróbáltam továbbá tömény sósavval, kénsavval, hidrogén-fluoriddal és ezen savak elegyeivel is eltávolítani az oxidréteget, de egyik eljárás sem vezetett sikerre.

4.8 A boridált acélok mikroszerkezet vizsgálata

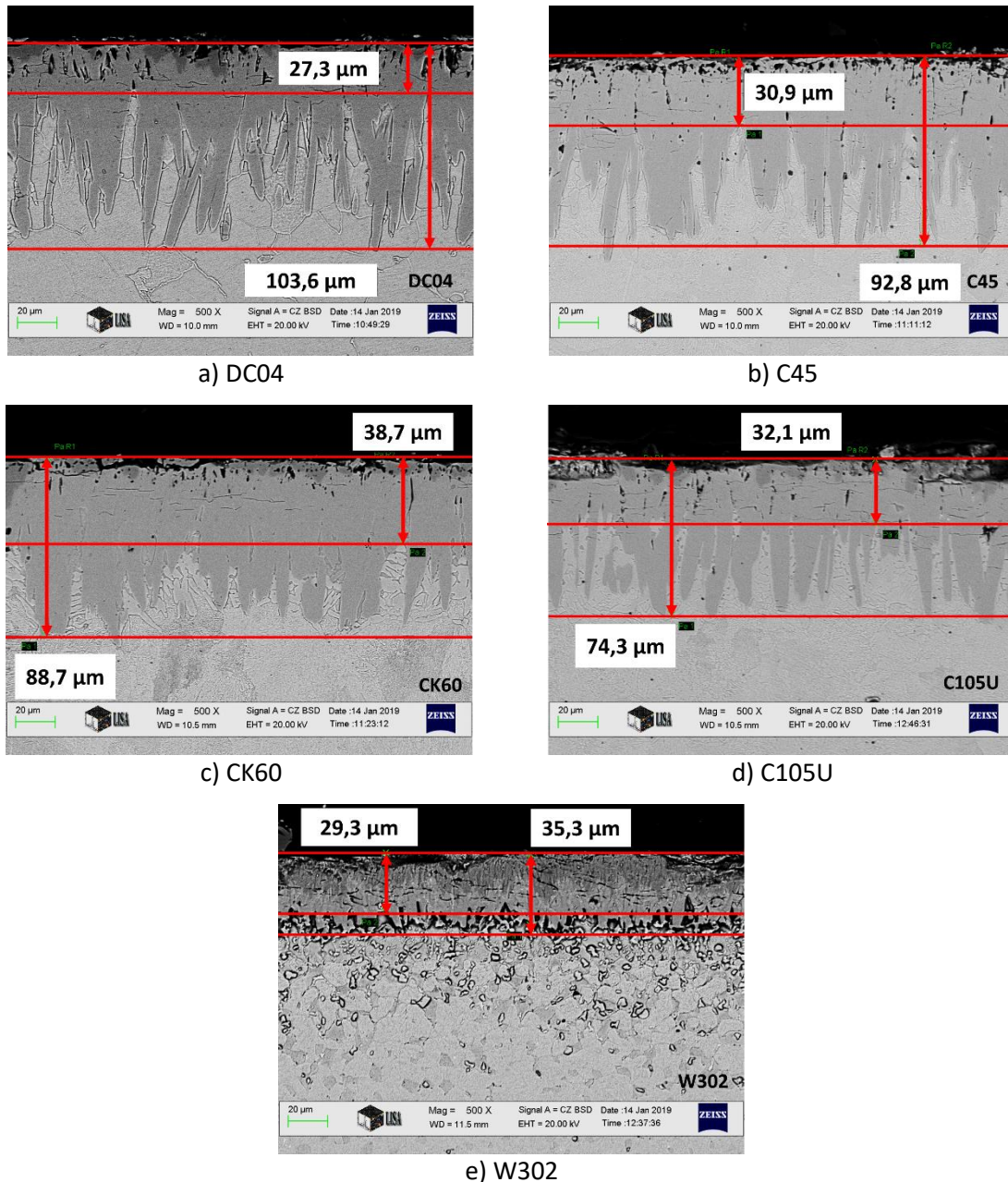
Az 53. ábra a különböző típusú boridált acélminták röntgendiffrakciós spektrumait szemlélteti.



53. ábra: A különböző típusú boridált acélok röntgendiffrakciós spektrumai

A röntgendiffrakciós vizsgálatok igazolták, hogy minden vizsgált acél esetében a vas-borid rétegben kialakul a tetragonális kristályráccsal rendelkező Fe_2B , valamint az ortorombos kristályrácsú FeB fázis. Más borid fázis csak az erősen ötvözött W302-es acél esetében volt kimutatható. Ennél az acélnál a hexagonális CrB_2 fázisról is kaptam reflexiókat, tehát a Cr is képez boridokat a külső rétegben. Egyéb boridok jelenlétéről nem kaptam reflexiót.

A különböző típusú acél szubsztrátokon kialakult borid rétegeket, illetve azok jellemző vastagságait az 54. ábra mutatja be.



54. ábra: A különböző típusú boridált acél minták keresztmetszeti képei a jellemző rétegvastagság értékekkel

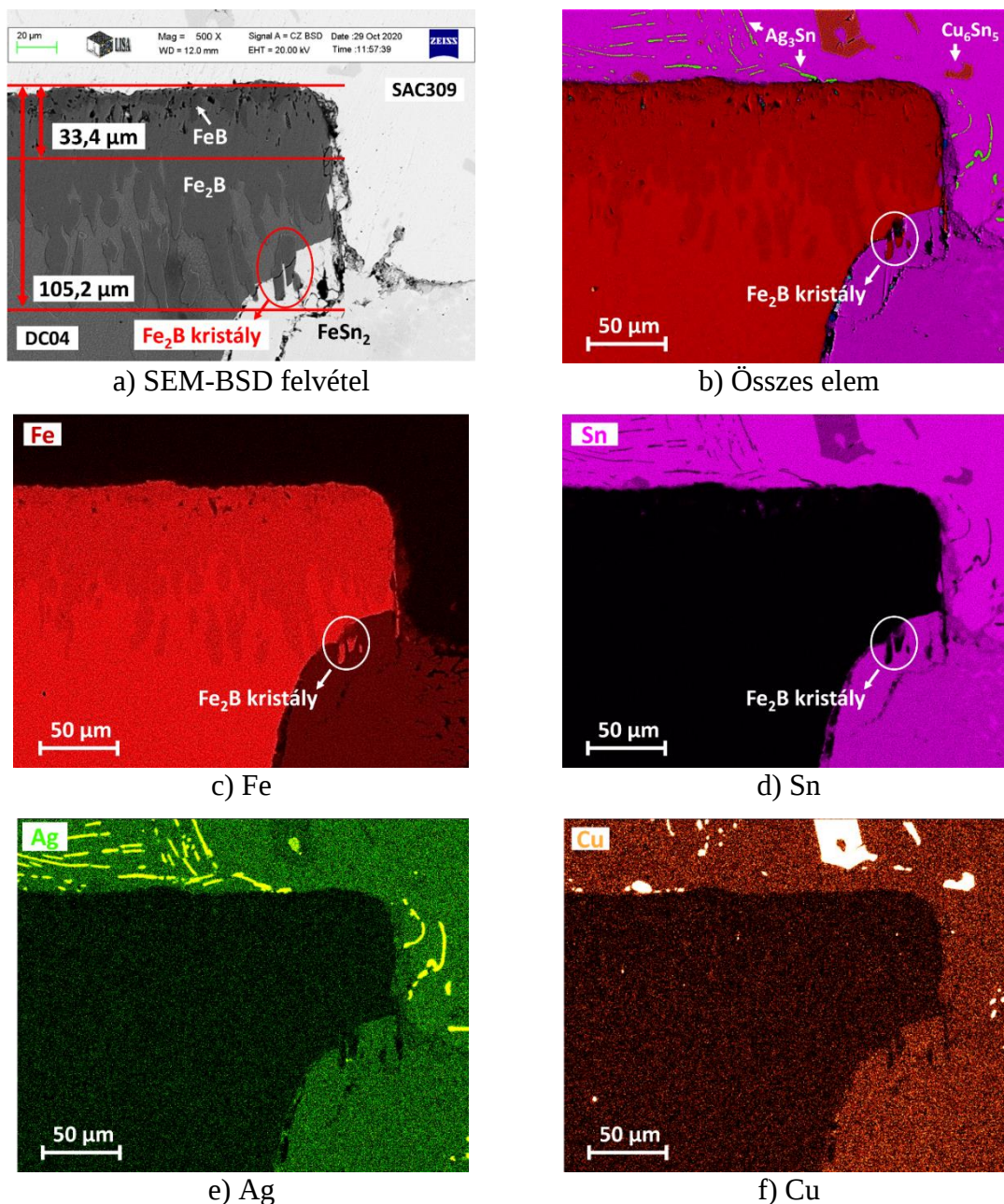
Az elvégzett mérések azt mutatják, hogy a felülettől az acél minták belseje felé haladva a borid rétegnek egy összefüggő, kompakt része alakul ki, melynek vastagsága ötvözetenként eltérő, kb. 27-39 μm . A koherens, összefüggő rész alatt húzódik a réteg fűrészfogas szerkezete, amely a morfológiájából adódóan nem alkalmas egybefüggő határfelület biztosítására az acél és a forrasztolvadék között. A fűrészfogas réteg vastagsága az acélok ötvözöttségétől szintén nagymértékben függ. Az elméleti maximális borid réteg vastagság értékeit összevetve az 54. ábrán feltüntetett referenciamintákon végzett boridált

rétegvastagság adataival megállapítható, hogy az elméleti maximális boridáló kapacitásnak csak a 10-20%-át használtuk fel a teljes termokémiai hőkezelés alatt.

4.9 A boridált acélok oldódása nyugvó forrasztolvadékban

A félbevágott boridált acélminták oldódási tesztje utáni elemtérkép vizsgálatok egyidőben lehetőséget biztosítanak a boridált felület, az FeB és Fe₂B rétegek, illetve az alapanyag ellenállóképességének vizsgálatára a nyugvó SAC309-es forrasztolvadékkal szemben, valamint a határfelületek közötti fizikai-kémiai folyamatok jellemzésére is.

A 40 napos oldódási tesztnek kitett, boridált DC04 típusú acél minta eredményeit az 55. ábra mutatja be.

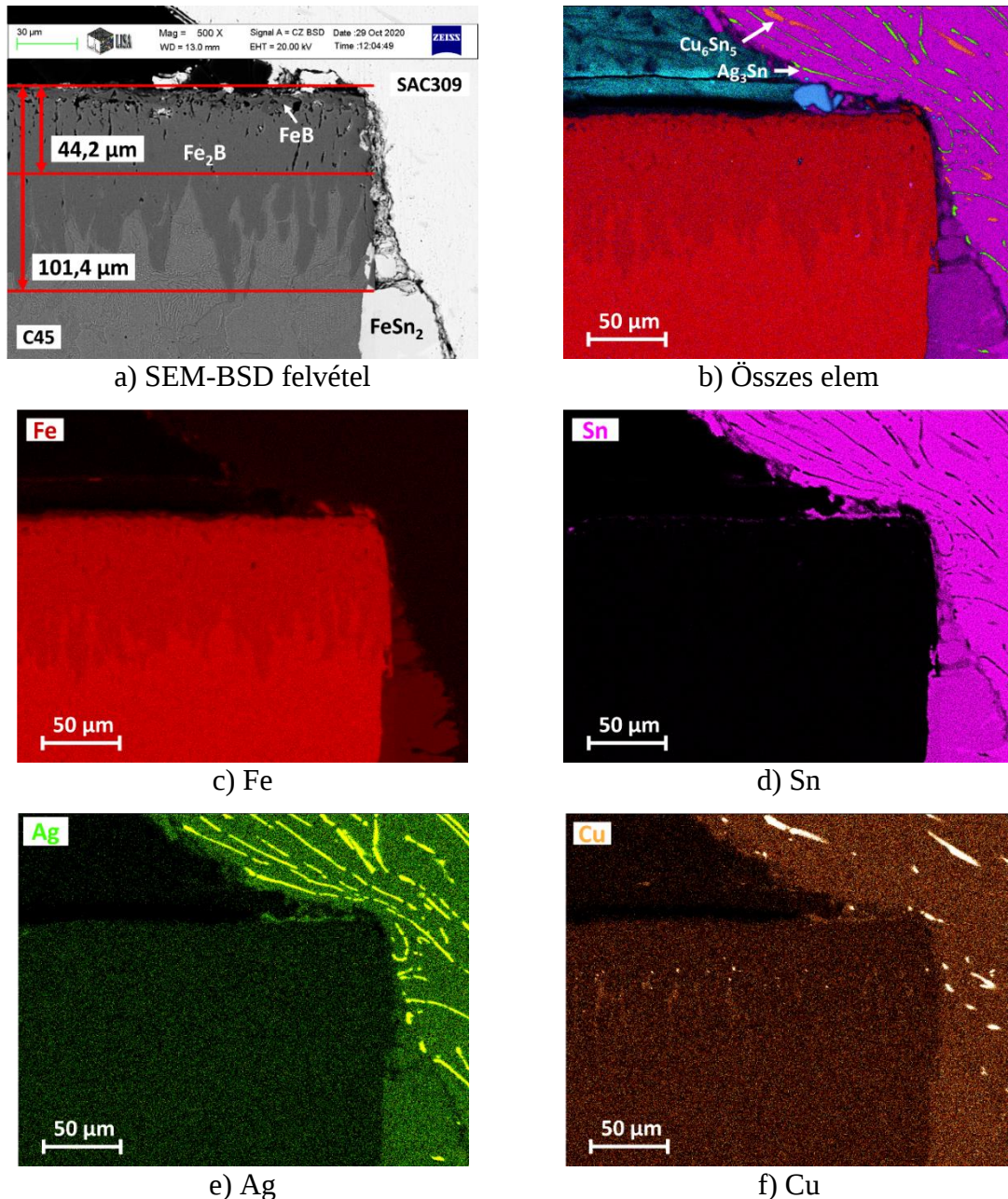


55. ábra: A boridált DC04 típusú acél minta mikroszerkezete 40 napos oldódási teszt után. a) a minta keresztmetszeti képe, b) Fe, Sn, Ag és Cu összesített elemtérkép, c) Fe, d) Sn, e) Ag, f) Cu elemtérkép

A félbevágott DC04-es boridált acélminta oldódási tesztje után készült keresztmetszeti képen látható, hogy az FeB / SAC309 határfelületen nem történik reakció. Ugyanez elmondható az Fe₂B / SAC309 határfelületről is, amely leginkább azzal bizonyítható, hogy a borid réteg alsó fűrészfogas részében található Fe₂B kristályok nem oldódnak be a forrasztolvadékba, hanem az acél / forrasztótvözet között kialakuló FeSn₂ intermetallikus vegyületfázis körülveszi azt (55.a-d ábra). Reakció kizárólag a borid réteg alatti acél szubsztrát / SAC309 forrasztanyag határfelületén következik be. Az elemtérképek alapján kimutatható, hogy a forrasztótvözetet alkotó elemek közül csak az Sn reagál 320°C-on az acéllal, az Ag és a Cu sem a szubsztráttal, sem pedig a borid réteggel nem lép reakcióba (55.e-f ábra), hanem az ónnal Cu₆Sn₅ és Ag₃Sn intermetallikus vegyületfázisokat képeznek

a forrasztótvözetben. Az acél ötvözői közül az Mn és az Si nem vesz részt az acél / forrasztolvadék közötti kémiai reakcióban. Az oldódási tesztek után a vas-borid tetején a kompakt réteg, (aminek elbomlása után a forrasztolvadék közvetlenül érintkezhet az acélsubsztráttal) vastagsága nem csökkent, a réteg vastagsága 33,4 μm . Ezen eredmények alapján megállapítható, hogy a borid réteg ellenállóan viselkedik az ólommentes forrasztolvadékkal szemben.

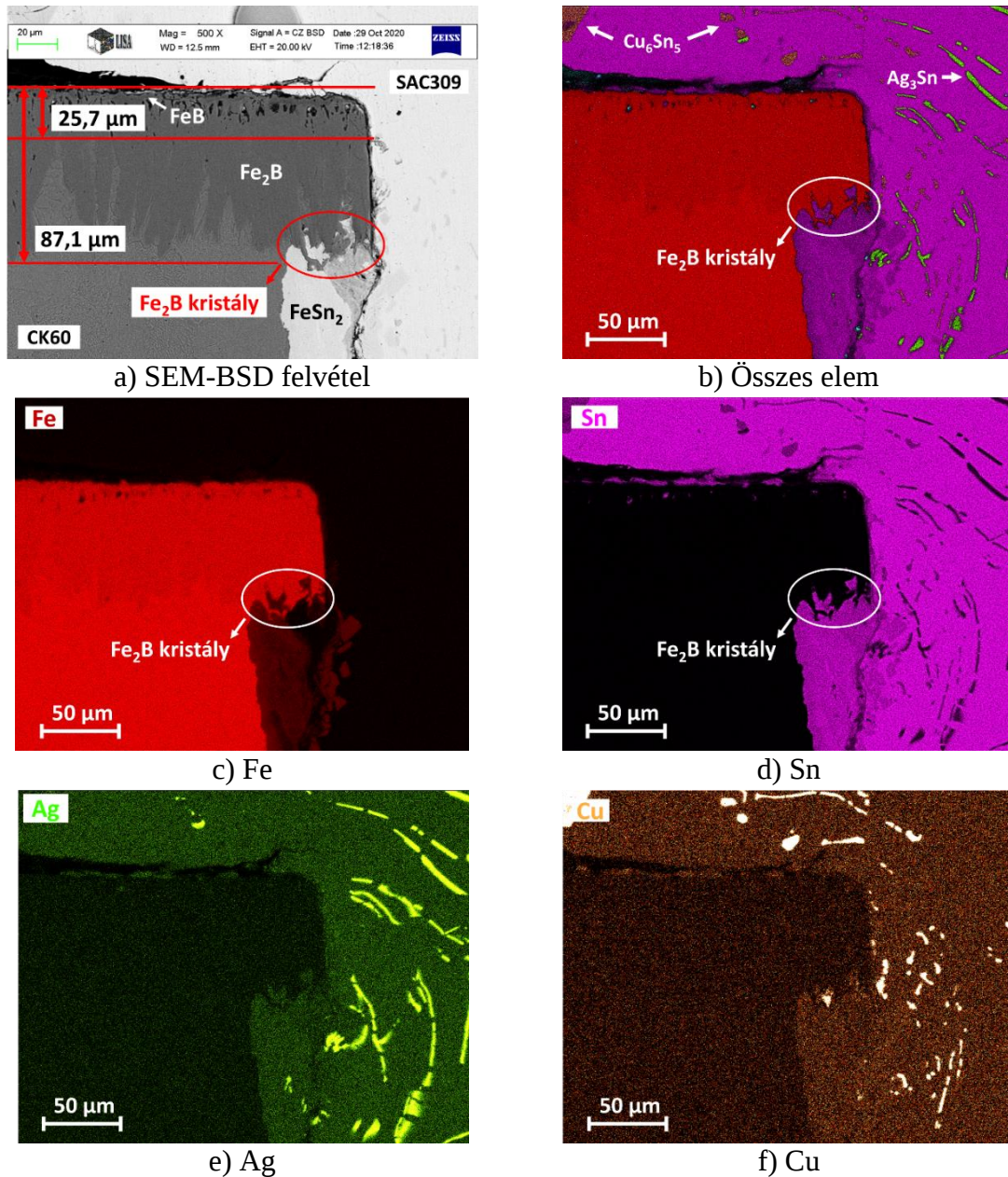
A 40 napos oldódási tesztnek kitett, boridált C45 típusú acél minta eredményeit az 56. ábra mutatja be.



56. ábra A boridált C45 típusú acél minta mikroszerkezete 40 napos oldódási teszt után. a) a minta keresztmetszeti képe, b) Fe, Sn, Ag és Cu összesített elemtérkép, c) Fe, d) Sn, e) Ag, f) Cu elemtérkép

A kettévágott boridált C45-ös acélminta oldódási tesztje után végzett mikroszerkezet vizsgálatok kimutatták, hogy ebben az esetben sem mutatható ki az oldódási folyamat a borid rétegben. Sem az FeB / SAC309, sem pedig az Fe_2B / SAC309-es határfelületen nincs diffúzió a fázisokat alkotó elemek és a forraszolvadék között (56.a-d ábra). A borid réteget alkotó két fázis tehát jól ellenáll az agresszív forraszanyag károsító hatásaival szemben. A borid réteg alatt az acél szubsztrátból kioldódó Fe atomok miatt az FeSn_2 intermetallikus fázis képződése megtörténik. A forraszanyag Ag és Cu ötvözői ennél az acélnál sem károsítják a borid réteget az oldódási teszt hőmérsékletén (56.e-f ábra). Az acélban az Mn és az Si elemek hatása az oldódási folyamatra nem mutatható ki. A borid réteg felső kompakt része a forraszolvadékba merítés során is megfigyelhető, melynek vastagsága $44,2\text{ }\mu\text{m}$.

A 40 napos oldódási tesztnek kitett, boridált CK60 típusú acél minta eredményeit az 57. ábra mutatja be.

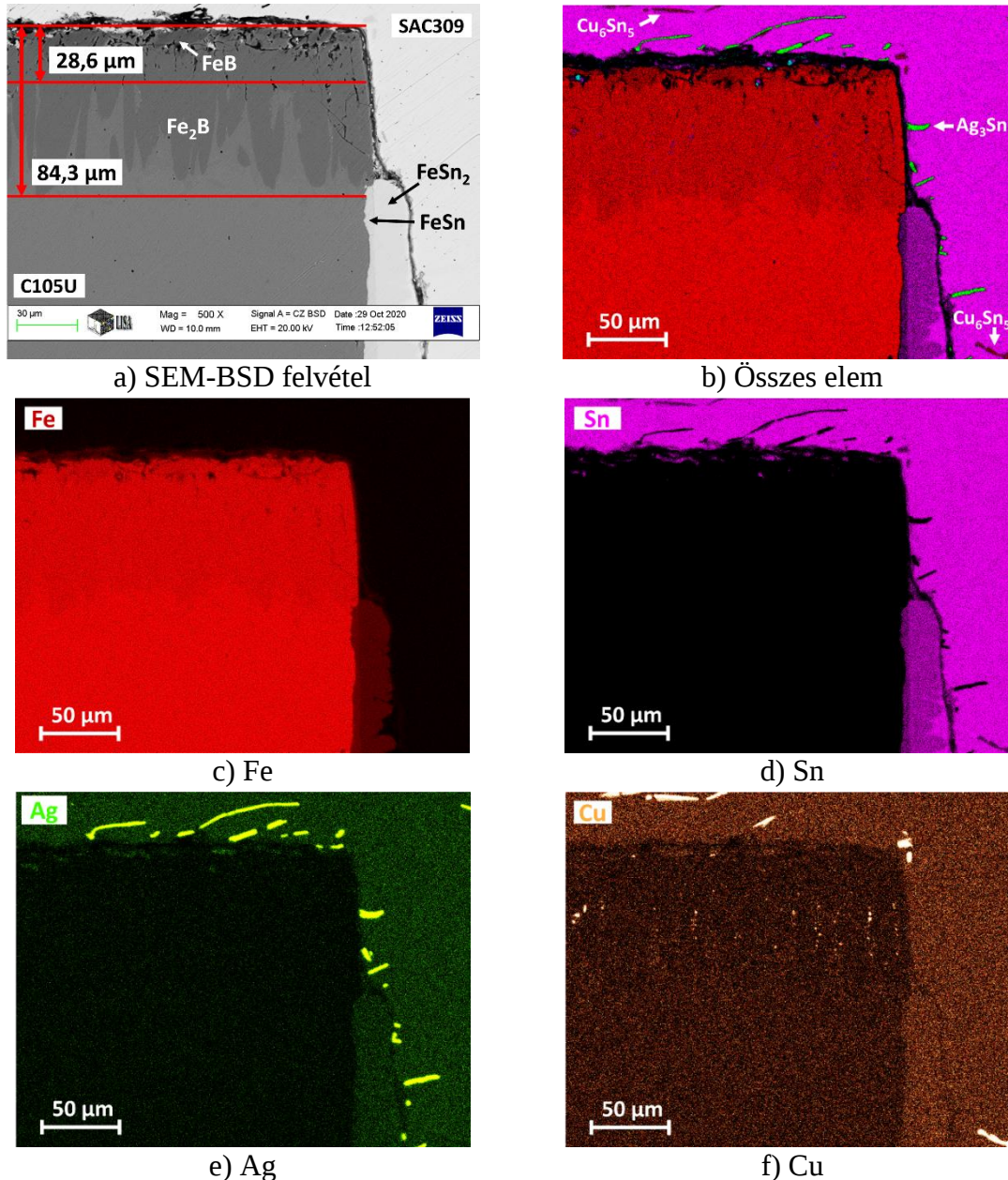


57. ábra: A boridált CK60 típusú acél minta mikroszerkezete 40 napos oldódási teszt után. a) a minta keresztmetszeti képe, b) Fe, Sn, Ag és Cu összesített elemtérkép, c) Fe, d) Sn, e) Ag, f) Cu elemtérkép

A félbevágott boridált CK60-as célminták SAC309-es ólommentes forraszolvadékban történő oldódási mechanizmusa hasonlóan megy végbe az előző két boridált acéléhoz viszonyítva. Kémiai reakció az FeB / SAC309 és az Fe₂B / SAC309 határfelületeken egyaránt nem tapasztalható. Az 57.a-d ábrákon jelölt területen borid réteg alsó Fe₂B kristályai körüli acélt a forraszolvadék beoldotta, az Fe₂B kristályokat azonban nem, így azok érintetlenül láthatóak az intermetallikus FeSn₂ fázisban. Az Ag és Cu elemek nem vesznek részt a boridált acélok oldódási folyamatában, hanem csak az ónnal alkotott fázisaik figyelhetők meg a forrasztótvözetben (57.e-f ábra). Az acél más ötvözői (pl. Mn,

Si) nincsenek hatással a borid réteg oldódására. A borid réteg felső részén egy 25,7 μm vastag kompakt rész figyelhető meg, ami a referenciamintán végzett mérésekhez viszonyítva szintén nem csökkent.

A 40 napos oldódási tesztnek kitett, boridált C105U típusú acél minta eredményeit az 58. ábra mutatja be.

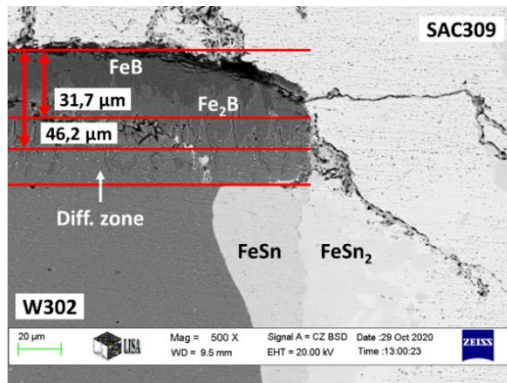


58. ábra: A boridált C105U típusú acél minta mikroszerkezete 40 napos oldódási teszt után. a) a minta keresztmetszeti képe, b) Fe, Sn, Ag és Cu összesített elemtérkép, c) Fe, d) Sn, e) Ag, f) Cu elemtérkép

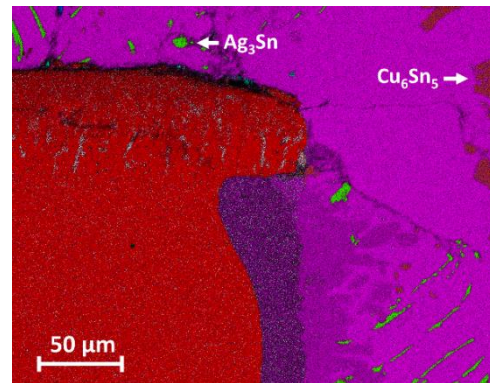
A félbevágott boridált C105U jelű acél oldódási tesztje után az elemtérképek eredményei jó egyezést mutatnak az eddigi mintadarabok mikroszerkezet vizsgálatainak eredményével. Reakciótermékek az FeB / SAC309-es és az Fe₂B / SAC309-es határfelületen sem képződik (58.a-d ábra). Az Ag és Cu elemek ebben az esetben is csak a forrasztóanyag

Sn atomjaival alkotnak intermetallikus vegyületfázisokat, de a borid réteg oldódási folyamatának szempontjából inert módon viselkednek (58.e-f ábra), akárcsak az acélt alkotó Mn és Si ötvöző elemek is, ezért a borid réteg degradációjára való hatásuk elhanyagolható. A kompakt réteg vastagsága 28,6 μm , ami szintén nem csökkent a 40 napos oldódási szimuláció után.

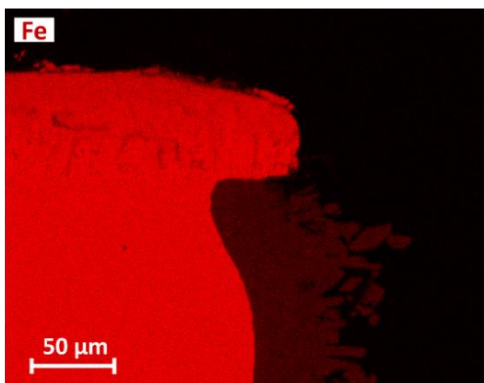
A 40 napos oldódási tesztnek kitett, boridált W302 típusú acél minta eredményeit az 59. és a 60. ábra mutatja be.



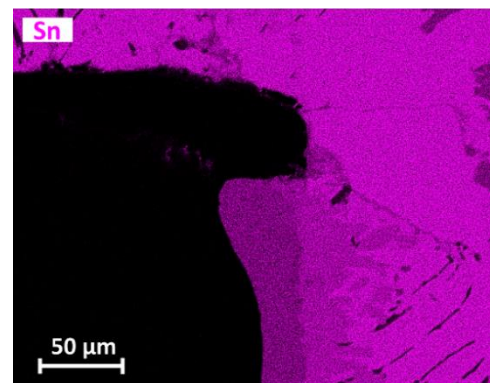
a) SEM-BSD felvétel



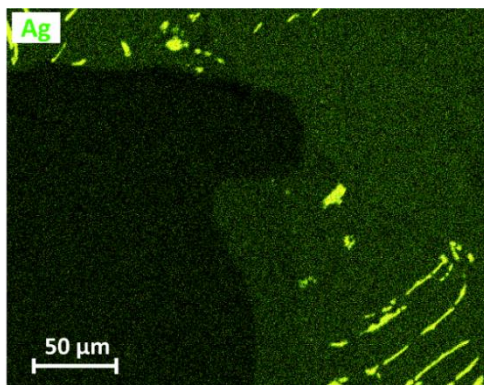
b) Összes elem



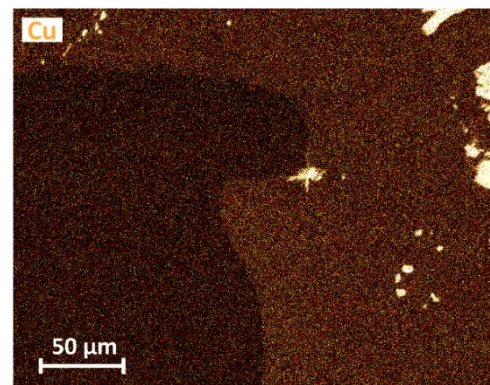
c) Fe



d) Sn

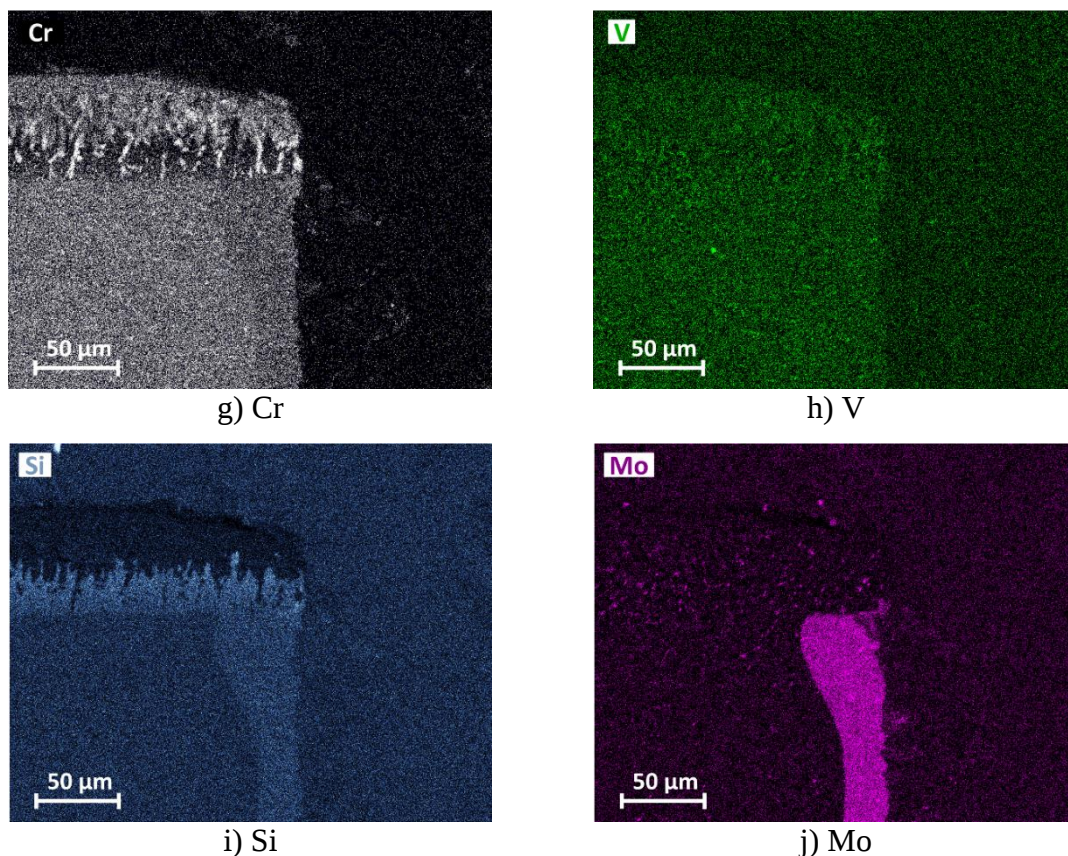


e) Ag



f) Cu

59. ábra: A boridált W302 típusú acél minta mikroszerkezete 40 napos oldódási teszt után. a) a minta keresztmetszeti képe, b) Fe, Sn, Ag, Cu, Cr, V, Si, Mo összesített elemtérkép, c) Fe, d) Sn, e) Ag, f) Cu elemtérkép



60. ábra: A boridált W302 típusú acél minta mikroszerkezete 40 napos oldódási teszt után g) Cr, h) V, i) Si, j) Mo elem térkép

A félbevágott boridált, erősen ötvözött W302-es acélon végzett oldódási teszt utáni mikroszerkezet vizsgálat eredményeiből megállapítható, hogy a borid réteg kiváló ellenállóképességgel rendelkezik, azonban ennél a mintadarabnál további érdekes jelenségek is megfigyelhetők. Korábbi vizsgálataim során bizonyítottam a különböző acélok felületén létrehozott boridált réteg FeB és Fe₂B fázisainak ellenállóképességét ólommentes forrasztolvadékkal szemben, amit az elem térképek a boridált W302-es acél esetében is megerősítettek. (59.a-d ábra). A boridált W302-es acél mikroszerkezet vizsgálata során elkülönítettem a borid réteg alatt húzódó diffúziós zónát (59.a ábra). Az oldódási tesztek során ez a diffúziós zóna sem mutatott semmiféle reakciót a forrasztolvadékkal. Az alapanyag oldódása során megfigyelhető, hogy két vegyületfázis is kialakul a 40 napos tesztek után. Az alapanyaghoz közel FeSn, míg az Sn koncentráció megnövekedésének és az Fe atomok diffúziójának lassulása következtében az alapanyagtól távolodva FeSn₂ vegyületfázis alakul ki, egymástól jól elkülönülő határfelülettel (59.a ábra). Az Ag és a Cu atomok nem befolyásolják a borid réteg ellenállóképességét, ahogy az acélban lévő Mn ötvöző sem (59.e-f ábra). A Cr és a V képes boridokat alkotni, azonban ezek sem oldódnak a forrasztolvadékban (60. ábra).

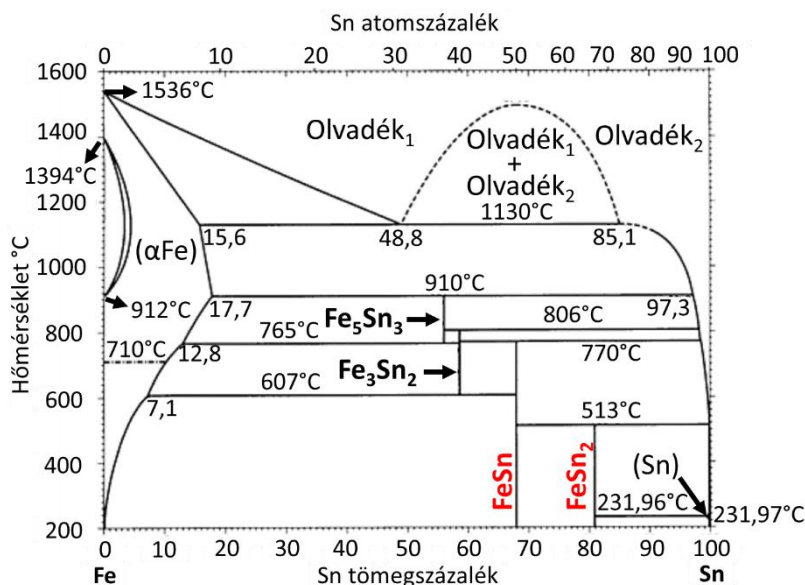
4.10 A borid réteg termodinamikai stabilitásának vizsgálata

A SAC forrasztótvözetekben főleg Sn, kisebb koncentrációkban pedig Cu és Ag atomok vannak. Az utóbbi kettő nem képez vegyületet se a vassal, se a bórral. Ezért csak a fizikai kölcsönhatás (oldódás) mehet végbe a vas-boridok és a Cu, vagy az Ag olvadékok között, ehhez azonban nagy hőmérsékletre lenne szükség. A borid réteget alkotó FeB és Fe₂B fázisok közül az FeB stabilabb. Ha a kevésbé stabil Fe₂B fázis képződési standard Gibbs energiáját nézzük (13. táblázat) és elosztjuk azt az atomok számával, akkor kb. -22 kJ/mol-atom értéket kapunk.

13. táblázat: A számításhoz szükséges vegyületek standard képződési Gibbs-energia értékei (kJ/mol) a boridálás és az alkalmazott oldódási tesztek hőmérsékletén [192,193]

T, (°C)	B ₄ C	FeB	Fe ₂ B	Fe ₃ C	FeSn ₂	FeSn
320		-68.9	-69.7		-36.6	-30.5
910	-74.4	-66.7	-65.5	-12.9		

A kapott értékből ki kell vonni azt a minimum +25 kJ/mol oldódási entalpiát, amivel a Fe-Cu és a Fe-Ag rendszerek jellemezhetőek. Szükség van még annak a hőmérsékletnek a kiszámítására, ahol az $RT \ln x$ kifejezés eléri ezt a $-22 - 25 = -47$ kJ/mol értéket. Ekkor a móltört függvényében a következő hőmérséklet értékeket kapjuk: 2450 K ($x = 0,1$); 1230 K ($x = 0,01$); 820 K ($x = 0,001$); 613 K ($x = 0,0001$). Az egyenletből következik, hogy 320°C = 593 K hőmérsékleten az Fe₂B kevesebb, mint 0,0001 %-a oldódik fel az Ag és a Cu hatására az olvadékban. Ez pedig elhanyagolhatóan kicsi. Ezért a SAC309 összetételétől függetlenül csak az Sn hatásával kell számolni, az egyszerűség kedvéért pedig a számítások egységnyi aktivitású ónolvadékra vonatkoznak. Mint azt a 61. ábra is mutatja látjuk, 320°C-on a Fe-Sn rendszerben két intermetallikus vegyületfázis is keletkezik: FeSn és FeSn₂.



61. ábra: Fe-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [30]

Az Sn nem képez vegyületet a bórral, ezért a két vasborid és az ónolvadék között 4 lehetséges kémiai reakció mehet végbe, mely reakciókat kísérő standard Gibbs energiaváltozásokat a 14. táblázat tartalmazza (a 13. táblázat adataiból számolva).

14. táblázat: A vas-boridok és az Sn olvadék között 320°C-on lejátszódó kémiai reakciókat kísérő standard Gibbs energiaváltozás értékek (kJ/mol)

Reakciók	$\Delta_r G^o$, kJ/mol
$\text{FeB} + \text{Sn} = \text{FeSn} + \text{B}$	+38,4
$\text{FeB} + 2\text{Sn} = \text{FeSn}_2 + \text{B}$	+32,3
$\text{Fe}_2\text{B} + 2\text{Sn} = 2 \text{FeSn} + \text{B}$	+14,8
$\text{Fe}_2\text{B} + 4\text{Sn} = 2 \text{FeSn}_2 + \text{B}$	+2,6
$\text{Fe} + \text{Sn} = \text{FeSn}$	-30,5
$\text{Fe} + 2\text{Sn} = \text{FeSn}_2$	-36,6

A 14. táblázat adataiból az következik, hogy 320°C-on az FeB és az Fe₂B fázis reakcióit is pozitív Gibbs energiaváltozás kíséri, tehát nem megy végbe kémiai reakció a két vasborid fázis és az ón olvadék között. Ez alátámasztja a borid réteg 40 napos oldódási tesztje után kapott mikroszerkezet vizsgálatok eredményeit. Az acél (és különösen a vas-boridok) olvadáspontjához viszonyítva a forrasztási hőmérséklet rendkívül alacsony, ezért várhatóan az FeB és az Fe₂B is nagyon sokáig ellenálló marad a forrasztóolvadékkal szemben, tehát praktikus szempontból a boridált acél inertnek tekinthető a forrasztóolvadékban.

4.11 A boridált acélok nedvesíthetőségének vizsgálata

A 15. táblázat az FeB fázis és a SAC309-es forraszolvadék között mért peremszög értékeket foglalja össze. Annak érdekében, hogy megvizsgáljam az oxidáció hatását a borid réteg nedvesíthetőségére néhány boridált acélmintát 300°C-on 2 óráig levegő atmoszféra alatt oxidáltam. Ezen eredményeket a 15. táblázat szintén tartalmazza.

15. táblázat: Peremszög értékek az FeB / SAC309 határfelületen ($\pm 3^\circ$)

Boridált acél	A forraszforgács tömege (g)	Peremszög értékek a nem oxidált mintákon ($^\circ$)	Peremszög értékek az utóhőkezelés után ($^\circ$)
DC04	0,0043	20 / 11 / 34 / 33	20
C45	0,0045	23 / 11 / 17 / 57	11
CK60	0,0045	31 / 41 / 19 / 14	30
C105U	0,0049	29 / 60 / 11 / 12	34
W302	0,0053	31 / 22 / 31 / 60	35

A peremszög mérés eredményei azt mutatják, hogy a borid réteg jó nedvesíthetőséggel rendelkezik az összes acél szubsztráton a SAC309-es forraszanyaggal. Ez összhangban áll néhány korábban feldolgozott szakirodalmi eredménnyel, amely azt bizonyítja, hogy a vas-boridok fémes tűzálló vegyületek, amelyek a TiC vagy a TiB₂-hoz hasonlóan viselkednek a fémolvadékokkal való nedvesíthetőség szempontjából [194,195]. Ezen túl, magálapítottam, hogy az utóhőkezelés nélküli boridált mintákon mért peremszög értékekhez képest (11°-60°) ezeken a mintákon mért forraszolvadék peremszög értékei a 11°-35°-os tartományba csökkentek. Ennek okát az alábbiakban szeretném részletezni.

4.11.1 Az utóhőkezelés hatása a boridált acélok forraszolvadékkal való nedvesíthetőségére

Először vizsgáljuk meg, hogy a borid réteg utóhőkezelése elegendő-e ahhoz, hogy a réteget teljesen eloxidálja. Amennyiben ez így van, akkor a mérések során alkalmazott flux eltávolítja a felületi oxid réteget, így ebben az esetben már nem a borid réteg felületén mértem a peremszögeket, hanem az acélszubsztráton. Több kutatásban is beszámolnak a borid réteg magas hőmérséklettel szembeni ellenállóképességéről [150, 155, 158, 159]. A hipotézis cáfolásához vagy beigazolásához szakirodalomban közölt kísérleti eredményekre támaszkodva becslést végeztem az oxidált réteg vastagságára [152, 158]. J. Ptačinová és társai [152] hasonló paraméterek szerint boridált acélminták oxidációs kinetikáját mérték 600-900°C hőmérséklet tartományban, ahol parabolikus tömegnövekedést detektáltak. Az eredményeik alapján egy kinetikai állandót határoztak meg 600°C-on ($1,039 \cdot 10^{-9} \text{ kg}^2/\text{m}^4\text{s}$) és a folyamat során 93 kJ/mol aktivációs energiát számoltak ki. Ezen adatok ismeretében a kinetikai állandó az általam vizsgált 300°C-os utóhőkezelés után $1,28 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^2/\text{m}^4\text{s}$ -re becsülhető. Ha a kapott állandót megszorozzuk az oxidációs idővel ($2 \text{ h} = 7200 \text{ s}$) és a négyzetgyökét vesszük, megkapjuk a minta felületi fajlagos tömegnövekedését ($9,58 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2$). Ez a tömegnövekedés az $\text{FeB} + 1,5 \text{ O}_2 = \text{FeBO}_3$ kémiai reakciónak köszönhető, ami a minta kezdeti tömegéhez képest 72%-os tömegnövekedést jelent. Ennek értelmében az

oxidálandó FeB eredeti felületi fajlagos tömege $9,58 \text{ E}^{-5} / 0,72 = 1,33 \text{ E}^{-4} \text{ kg} / \text{m}^2$ volt. Ezt az értéket elosztva az FeB sűrűségével ($6,620 \text{ kg} / \text{m}^3$ [196]), az FeB oxidált réteg vastagsága $1,9 \text{ E}^{-8} \text{ m} = 19 \text{ nm}$. Ez a vastagsági érték több mint 100-szor kisebb, mint a külső FeB réteg vastagsága, ami azt jelenti, hogy a kezdeti vas-borid réteg nagyrésze oxidálatlan állapotban maradt az acél felületén. Hasonló eredményre jutottak N. Suwattananont és társai is [158], akik 500°C -on a parabolikus állandót $1,05 \text{ E}^{-10} \text{ kg}^2 / \text{m}^4\text{s}$ -nek mérte, $96 \text{ kJ} / \text{mol}$ aktivációs energia mellett. Az adatokat 300°C -ra extrapolálva a becsült sebességi állandó $1,14 \text{ E}^{-12}$. A fent leírt eljárást megismételve az oxidált FeB vastagsága 18 nm , ami gyakorlatilag megegyezik J. Ptačinová és társainak eredményeivel. Ez azt bizonyítja, hogy a borid réteg 300°C -os utóhőkezelése nem oxidálta el a teljes vas-borid réteget.

A második hipotézis az, hogy az oxidatív hőkezelés megtisztíthatja a borid réteg felületét a szennyeződésektől. A porboridálás után a felületi szennyeződés Al_2O_3 , B_4C és grafit részecskék keveréke lehet (ez utóbbi a B_4C disszociációs terméke abban a folyamatban, amelyben a vas-boridok kialakításához a rendszer a B_4C B-tartalmát használja fel, így a grafit részecskék megmaradtak a disszociációs folyamat végén). Ennek a részecskekeveréknek az oxidációja változatlan állapotú Al_2O_3 -at, B_2O_3 -at és illékony CO_2 gázt eredményez. A két szilárd halmazállapotú oxidot a flux eltávolítja a peremszög mérés során, tehát az oxidáló kezelés megtisztította a boridált felületet a flux által nem oldható grafit és B_4C részecskéktől.

Ahogy azt a szakirodalmi adatok is mutatják [197,198] az Sn olvadék peremszög értéke grafit szubsztráton 129° és 135° között van, és csak gyengén függ a hőmérséklettől. Hasonló értékek várhatók a B_4C esetében is, mivel a grafit és a B_4C is kovalens kötésben lévő fázisok, így csak gyenge van-der-Waals típusú adhéziós energiát képesek létrehozni a fémolvadékokkal [197]. Ezt a megállapítást további kísérletek is megerősítik [199-201].

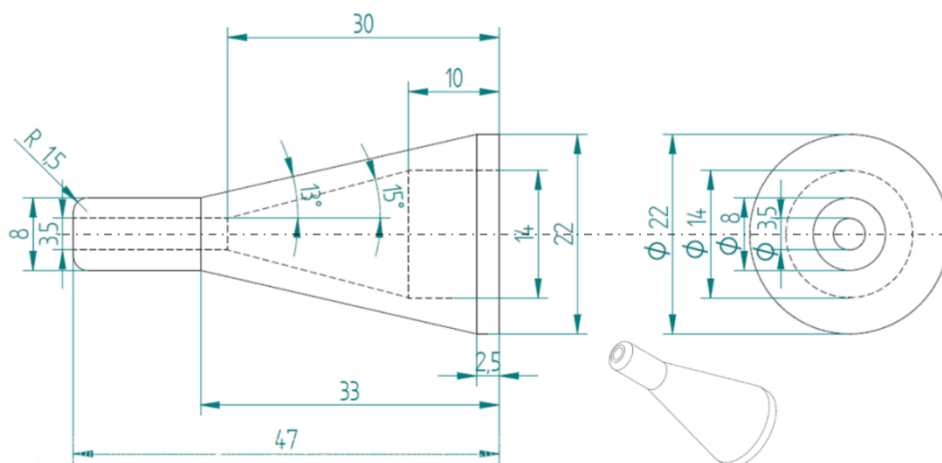
A kísérleti és az elméleti számítások eredményeinek ismerete értelmében arra lehet következtetni, hogy a megtisztított (részben utóhőkezeléssel, részben a folyasztószerszettel) FeB felület ólommentes forrasztóolvadékkal való nedvesíthetősége nem romlott le a tisztítatlan felületekhez viszonyítva. Ezen kívül az oxidálatlan felületen a peremszög értékek nagy szórást mutatnak a felületre, vagy a mikrorepedésekbe tapadt kontrollálatlan mennyiségű rossz nedvesíthetőséggel rendelkező B_4C és grafit részecskék miatt. Tehát a boridált acélminták utóhőkezelésének célja a felületen maradt szennyező anyagok eltávolítása a felület nedvesíthetőségének javítása érdekében.

Továbbá érdemes megemlíteni (ellentétben Passerone és társai eredményeivel [202]), hogy az FeB-t valamivel jobban nedvesíti az ólommentes SAC309-es forrasztóolvadék (kb. 10° - 30° lásd 15. táblázat), összehasonlítva az acélok nedvesíthetőségével (20° - 40°), amint azt Varanasi és társai is vizsgálták oxidálatlan acélminták felületén [203]. Ennek a különbségnek az oka, hogy az Fe és az Sn kölcsönhatása FeSn_2 képződéséhez vezet (lásd irodalmi összefoglaló), amely egy intermetallikus vegyület nem teljesen fémes kötésekkel [203], így az Sn / FeSn_2 határfelületen az adhéziós energia alacsonyabb az Sn / FeB határfelület adhéziós energiájához képest. Ezt az Sn olvadék felületi feszültségével kombinálva arra lehet következtetni, hogy az FeB felületét az Sn olvadék jobban nedvesíti, mint a boridálatlan acélok felületét.

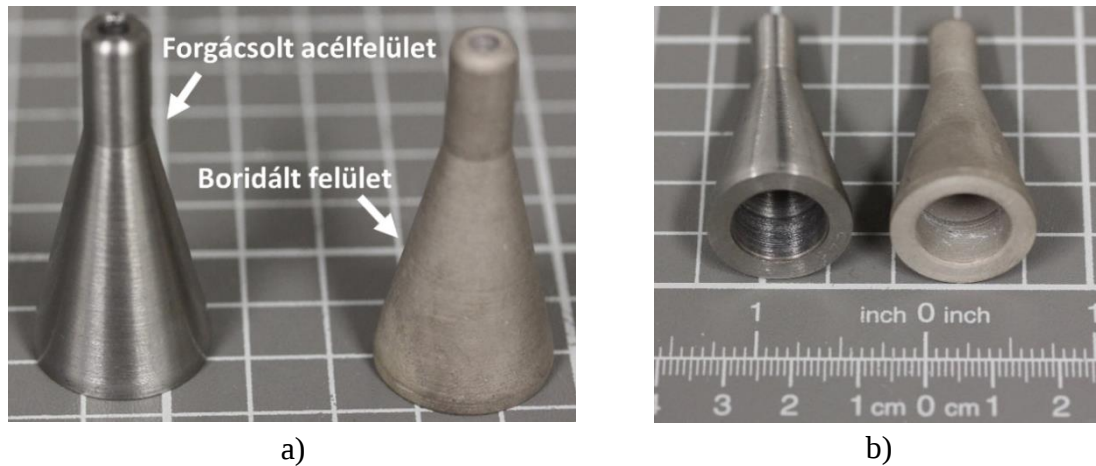
5. Az ipari forrasztószerszámok boridálása és tesztelése

5.1 Üreges acél probatest készítése és boridálása

A boridálást az előzetes tervek szerint egy iparban alkalmazott szelektív forrasztószerszámon alkalmaztam, azonban ehhez először az eljárást hengeres és üreges acélmintán teszteltem, hogy még az ipari fúvókák boridálása előtt kiküszöböljem a boridálási technológiából adódó esetleges hibaforrásokat. Korábban már vizsgáltam új fúvókákat, illetve a használt forrasztószerszámok tönkremeneteli mechanizmusát is, így megmértem az ipari partnertől kapott új fúvóka méreteit, majd ez alapján C45 és W302-es acélokból elkészülhetett az ipari forrasztószerszám másolata. A méretezett forrasztószerszám gépészeti rajzát a 62. ábra szemlélteti. A két, különböző acél alapanyagból készült probatest ezt követően boridálva lett. Mivel előzetes vizsgálataim rávilágítottak arra, hogy az ipari forrasztószerszámok belső felületén is kialakul a forraszolvadékkal érintkezve a nem kívánt FeSn_2 intermetallikus vegyületfázis, így az üreges mintadarab belsejét is boridálni kellett. Akárcsak előző kísérleteimben, itt is szilárd közegű diffúziós porboridálást alkalmaztam. A finom boridáló porkeveréket beledöngöltem az acélminta belső üregébe úgy, hogy a porkeverék hézagmentesen kitöltsse az üreg belsejét és mindenhol érintkezzen annak belső falával. Ezt követően a darabokat kívülről is boridáló porkeverékkel borítottam be és az oxigén beáramlását meggátolva lezártam. Végezetül pedig a boridáló konténert 910°C -on 3,5 óráig légtérű kemencébe helyeztem. A kezelést követően az üreges acélmintákat kivettem a konténerből. Az acél probatestek boridálás előtti és utáni képét a 63. ábra szemlélteti.



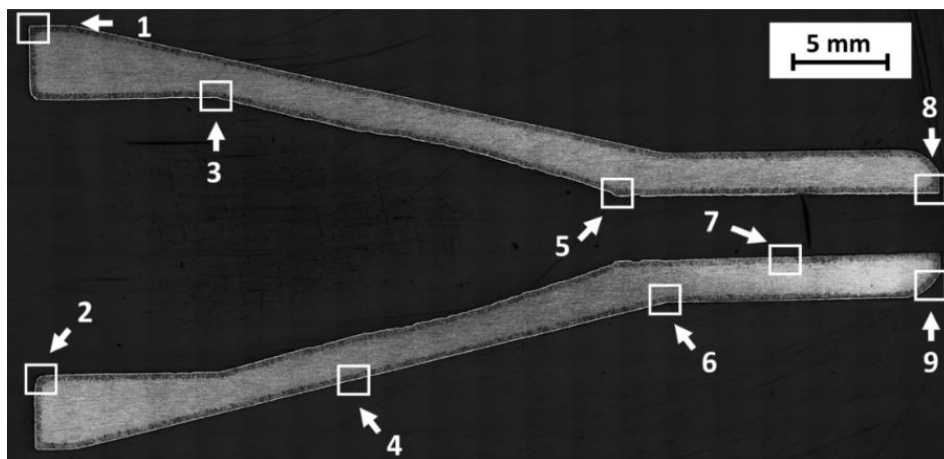
62. ábra: Az ipari forrasztószerszám méretei alapján készült rajz



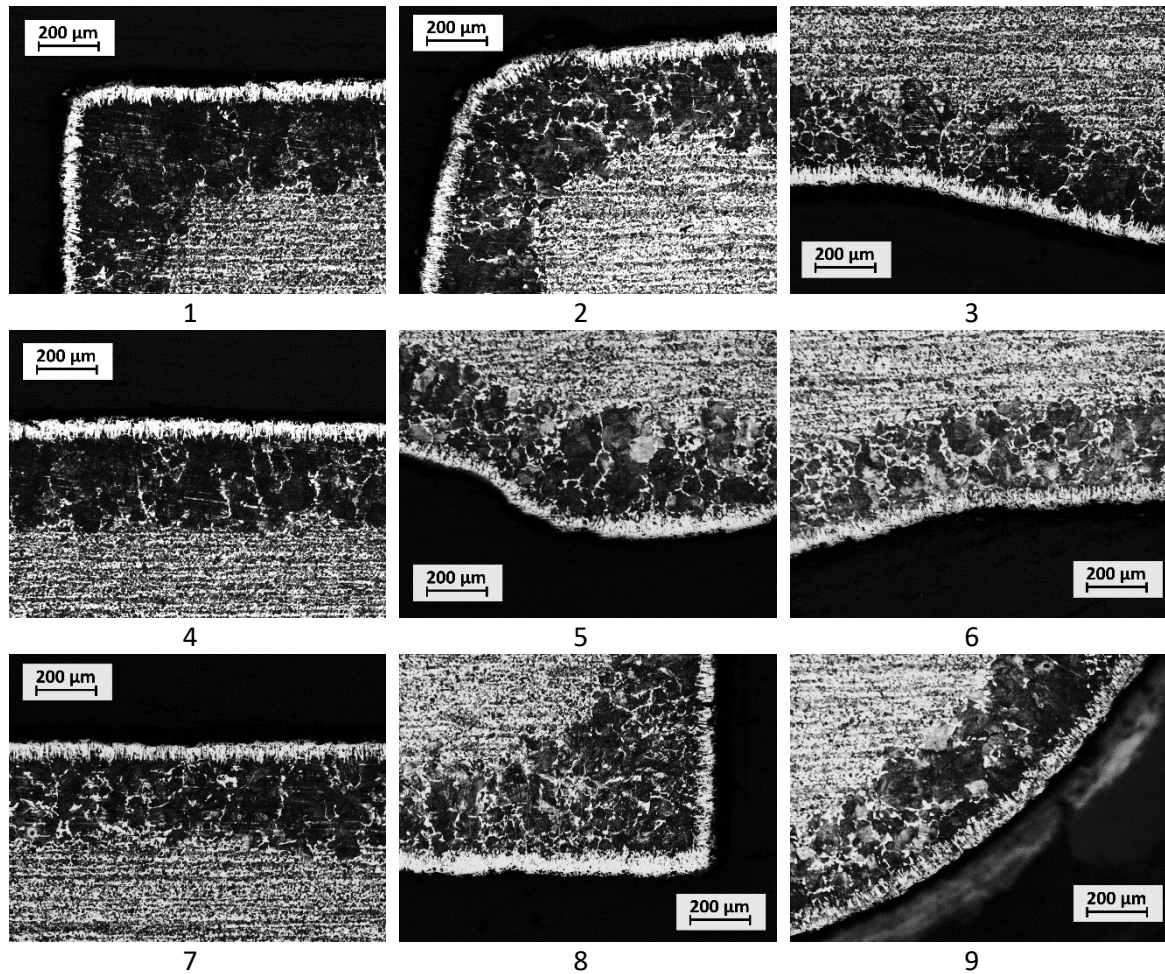
63. ábra: A forgácsolt, és a boridált minták felvétele a) a próbatest külső palástján b) a belső felületén

5.2 A boridált üreges acél próbatest mikroszerkezetének vizsgálata

A boridálás után a próbatest felületén és furatában is jól látható a kezelésre jellemző matt felület, azonban a kialakult rétegvastagságról, valamint a minta belső üregében képződő vas-borid rétegről nincs információ ezért szükség volt a darab hosszmetseti vizsgálatára. A boridált acél próbatest hossz tengely menti képét C45 alapanyagon a 64. ábra, W302 alapanyagon pedig a 66. ábra szemlélteti. Mindkét csiszolatról optikai mikroszkóppal mozaik felvételt készítettem, majd megnéztem a borid réteg vastagságát és szerkezetét a minta 9 különböző pontjában. A borid réteg optikai mikroszkópos vizsgálatát üreges C45-ös alapanyagon a 65. ábra, W302-es acélon pedig a 67. ábra mutatja be.

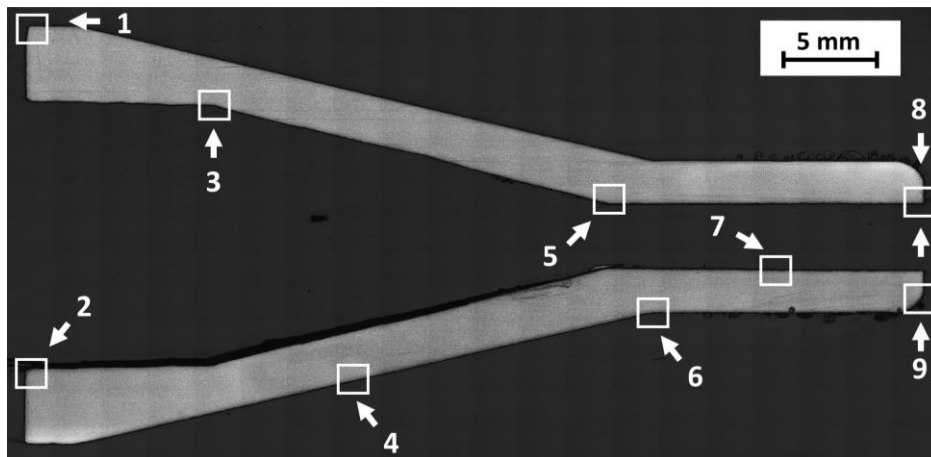


64. ábra: A boridált C45-ös üreges mintadarab hosszmetseti képe

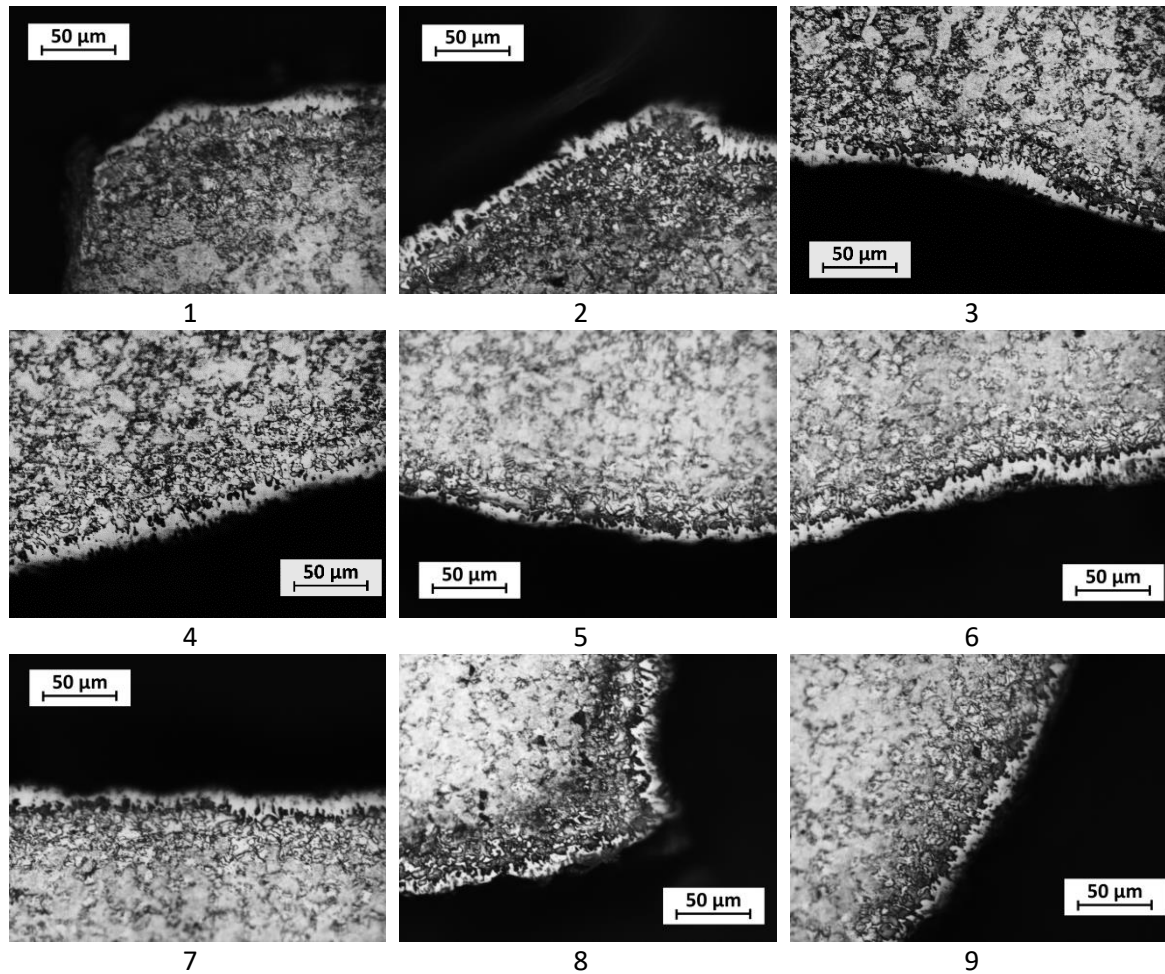


65. ábra: A boridált C45-ös üreges próbatest optikai mikroszkópos vizsgálata

Az üreges C45-ös boridált acélminta optikai mikroszkópos vizsgálatából megállapítható, hogy annak a külső és belső felületén egyaránt kialakul a vas-borid réteg, vastagsága kb. 70-80 μm . A sarkok és a lekerekítések mentén is egyenletes vastagságú boridált réteg alakul ki. A vas-borid réteg alatt kb. 250 μm vastagságú durva perlit húzódik, alatta pedig az acél ferrit-perlites alapszövete található.



66. ábra: A boridált W302-es üreges mintadarab hosszmetzeti képe



67. ábra: A boridált W302-es üreges próbatest optikai mikroszkópos vizsgálata

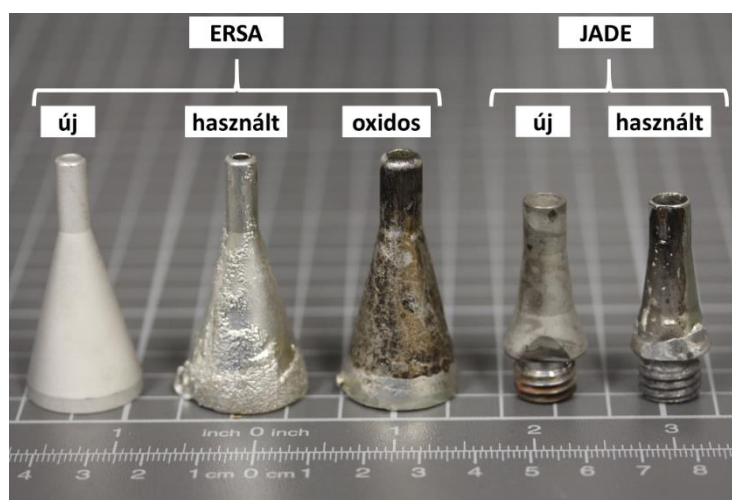
A boridált W302-es üreges acélminta optikai mikroszkópos vizsgálatából megállapítható, hogy a külső és belső felületen jóval vékonyabb (20-25 μm) vas-borid réteg alakul ki, melynek morfológiája eltér a C45-ös acélon létrehozott borid réteg fűrészfogszerű struktúrájától. A réteg a mintadarab külső és belső felületén egyaránt egyenletes vastagsággal kialakítható, tehát határfelületet képez az alapanyag és a forrasztáshoz alkalmazott forrasztolvadék között. A mintaelőkészítés során a rideg borid réteg a sarkokon, éleken néhány helyen letöredezett.

5.3 Növelt élettartamú boridált forrasztószerszám prototípus előállítása

A boridált szerszámprototípus elkészítése és mikroszerkezet vizsgálata után nyilvánvalóvá vált, hogy a boridálási eljárás alkalmazható ipari fúvókákra is. Az ipari együttműködésnek köszönhetően lehetőségem adódott néhány új, iparban is használt acél szelektív hullámforrasztó szerszámfej boridálására, majd tesztelésére valós forrasztási körülmények között.

5.3.1 Az ipari forrasztószerszámok beszerzése és boridálása

Olyan ipari partnert találni, akik hajlandók is kölcsönös együttműködésre rendkívül hosszadalmas folyamat volt. Azonban a zalaegerszegi Flextronics International Kft. munkatársai hajlandók voltak az ipari együttműködésre és a forrasztási tesztek elvégzésére. Először a cég által használt fúvókákból kértem néhány darabot, amit aztán boridáltam. A vállalat két típusú nedvesítő forrasztószerszámot is alkalmaz, melyeket különböző beszállítótól szereznek be, így például az ERSÁ és a JADE fúvóka gyártó vállalatától is vásárolnak nedvesítő fúvókákat. A két gyártótól vásárolt szerszám más szerszámgeometriával rendelkezett (68. ábra), mivel azonban a fúvókák mikroszerkezet vizsgálatát és a forrasztószerszám prototípus elkészítését is egyaránt ERSÁ típusú szerszámfejen végeztem el, ezért ebből az üreges geometriájú fúvókából biztosítottak számomra alapanyagot.

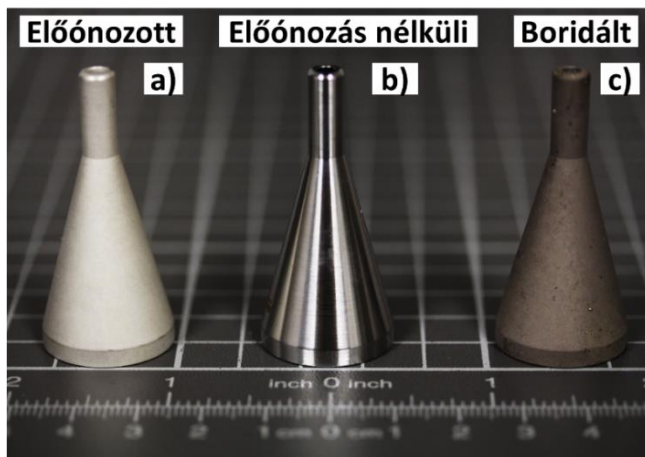


68. ábra: A zalaegerszegi Flextronics International Kft. által alkalmazott nedvesítő fúvókák

Előzetes mikroszerkezet vizsgálatokból már megismertem, hogy a szerszám külső és belső felülete is egyaránt előőnozott réteget tartalmaz (69.a ábra), amit a boridálás előtt mindenképpen el kell távolítani a fúvókáról. Ez azonban az acélszerszám felületének sérülése, valamint szennyezése nélkül nem valósítható meg, így a boridáláshoz olyan acélfúvókára volt szükség, amit még nem láttak el előőnozott réteggel. A Flextronics International munkatársai jelezték igényünket az ERSÁ beszállító felé, így rövid időn belül 10 db előőnozott réteg nélküli forrasztószerszámot kaptunk tőlük (69.b ábra). Az alapanyagok így már a rendelkezésemre álltak, megkezdődhetek a fúvókák boridálása.

A boridálás során ugyanazt az eljárást alkalmaztam, mint a C45 és W302-es acélból készült szerszámprototípusok esetében, így először 5 db szerszám szilárd közegű porboridálása történt meg 910°C-on 3,5 óráig. Mivel a szerszámok üreges geometriával rendelkeznek, így a szerszám belső felületének boridálása érdekében a porkeveréket a belső üregbe tömörítettem, majd kívülről is befedtem a porkeverékkel. A termokémiai hőkezelés végén a fúvókákat kivettem a boridáló konténerből, megtisztítottam a külső és belső felületüket egyaránt, majd egy szerszámot légterű kamrás kemencében utóhőkezelttem

300°C-on 2 óráig, mert a peremszög mérés során az utóhőkezelt mintákon jobb nedvesítés volt tapasztalható. Az előőnozott, előőnozott réteg nélküli, illetve a boridált Ersa típusú forrasztószerszámokat a 69. ábra szemlélteti. Végül a fúvókákat postáztam a Flextronics International zalaegerszegi üzemükbe, ahol elvégezték a szerszámok ipari forrasztási körülmények közötti tesztelését.



69. ábra: Ersa típusú a) előőnozott, b) előőnozott réteg nélküli, c) boridált fúvókák

5.3.2 A boridált ipari forrasztószerszám tesztelése valós forrasztási körülmények között

Amikor a boridált szerszámok megérkeztek a vállalathoz, egyeztetünk a cégnél alkalmazott forrasztási paramétereket, megállapodtunk arról, hogy a szerszámokat az általuk alkalmazott paraméterekre fogjuk optimalizálni. Közösén összeállítottunk egy forrasztási tervet a szerszámok tesztelésének ütemezésére. Először a szerszámok viselkedését vizsgálják a forraszhullám stabilitása és a megfelelő nedvesítés szempontjából. A vállalat SACX0307 típusú ólommentes forrasztóanyagot alkalmaz, amely minimálisan eltér az általunk használt SAC309-es forrasztóötvözetétől. A két forrasztóötvözet összetételbeli különbségét a 16. táblázat mutatja be.

16. táblázat: A laboratóriumi vizsgálatokhoz és az ipari tesztekhez alkalmazott forrasztóanyagok összetétele [m/m%]

Sn	Ag	Cu	Pb
SAC309			
96.10	3.00	0.90	-
SACX0307			
~ 99	0,3+0,15/-0,05	0,70±0,1	Max. 0,1

A két forrasztóanyag közötti legnagyobb különbség az oldott ezüst tartalomban van. Amíg a SAC309-es forrasztóötvözet 3 m/m% ezüstöt tartalmaz, addig a SACX0307 csupán 0,3 m/m%-ot. A forrasztóanyagok réz tartalmában csupán 0,2 m/m% a differencia, ami nem tekinthető jelentős eltérésnek. A SACX0307-es forrasztóanyag kevésbé ötvözött, alapja kb. 99 m/m% ón.

Amennyiben a boridált fúvókák kádra helyezése után a forraszhullám stabilitása nem megfelelő, vagy a szerszám nedvesíthetősége rossz, nem alkalmazható forraszkötések létrehozására. Ha viszont ez a két paraméter megfelelőnek bizonyul, megkezdődhet a fúvókákkal való forrasztás és élettartamuk tesztelése addig, amíg a forraszkötések minősége még megfelel a vállalat által szabványban rögzített értékeknek.

Először egy olyan boridált fúvóka tesztelését végezték el, amely nem esett át a boridálás után utóhőkezelésen. A szerszámot a felhelyezés előtt a forraszhullámban néhány percig előmelegítik, hogy a felhelyezéskor a forrasz ne fagyjon be a fúvóka üregébe és a hullám ne dobja le a gépről a szerszámot. Már az előmelegítés során is látszott, hogy a forraszanyag a gyári fúvókához viszonyítva egyáltalán nem nedvesíti a boridált szerszám palástját (70.a,b ábra). Ennek ellenére a tesztet tovább folytatták és a szerszámot az előmelegítés követően felhelyezték a kádra. Azt tapasztalták, hogy a forraszanyag nem nedvesíti a szerszám felületét és a páka csúcsát sem, ahogy az egy előőnozott szerszám esetében megtörténik, hanem nagy cseppekben folyik le azon a ponton, ahol a forraszolvadék a legkisebb ellenállásba ütközik (70.c,d ábra). Ebben az esetben a fúvóka csúcsán nem alakul ki stabil forraszhullám, így a szerszám nem alkalmazható az ipari eljárás során.



a)



b)



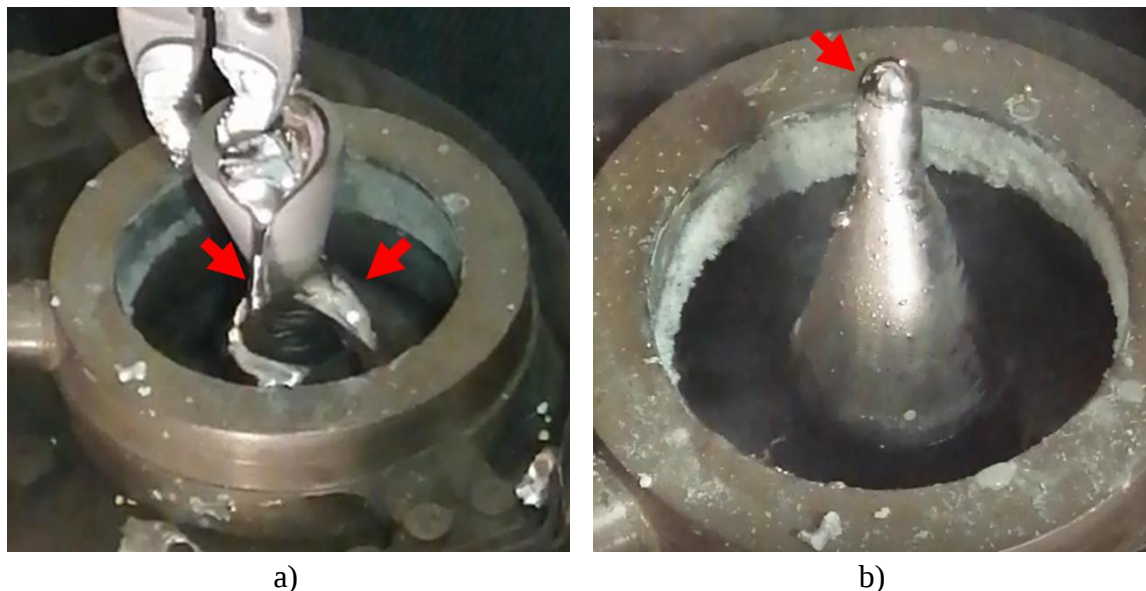
c)



d)

70. ábra: Az előkezeletlen boridált forrasztószerszám viselkedése az ipari tesztek során a) előőnozott jól nedvesíthető fúvóka, b) boridált rosszul nedvesíthető fúvóka, c) stabil forraszhullám az előőnozott szerszámmal, d) nincs forraszhullám a boridált forrasztószerszámmal

A tesztek a 300°C-os 2 órás utóhőkezelésen átesett boridált forrasztószerszámokon folytatódtak. A fúvóka előmelegítése során szintén rossz nedvesítés volt tapasztalható, akárcsak az utóhőkezelés nélküli boridált szerszámfej esetében. A fúvóka adipinsavas kezelése egy az ipari partner által alkalmazott eljárás a felületi oxid réteg eltávolítására. Egy ilyen adipinsavas kezelés után a szerszám nedvesíthetősége kissé ugyan javult, de a teljes palástfelületet a forraszolvadék még mindig rosszul nedvesíti (71. ábra).

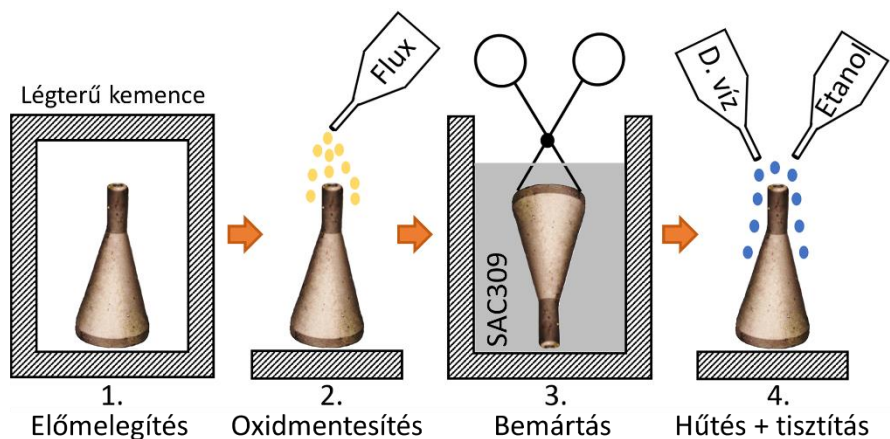


71. ábra: A boridálás után utóhőkezelt fúvóka viselkedése az ipari tesztek során a) rossz nedvesítés, b) a forrasz hullám hiánya

A boridált fúvókák tesztelése során beigazolódott az, amit a szakterületen végzett irodalomkutatás eredményei is alátámasztanak, tehát a boridált szerszám felületén oxid réteg található (feltehetően B_2O_3), ami miatt a forraszolvadék rosszul nedvesíti a fúvóka felületét. A szerszám alkalmazhatósága szempontjából a felületi oxidréteg eltávolítása nélkülözhetetlen, ezért kidolgoztam egy eljárást, ami alkalmas a boridált fúvóka felületének oxidmentesítésére.

5.3.3 A boridált ipari forrasztószerszám oxidmentesítése és előőnoozása

A fúvókák felületének oxidmentesítése és előőnoozása egy folyamat alatt, de több lépésben történt meg, mely lépéseket egy folyamatábrán foglaltam össze (72. ábra). Három boridált forrasztószerszámon végeztem oxidmentesítést különböző hőmérsékleten (100°C, 200°C, és 250°C). A 100°C-os oxidmentesítést boridált forrasztószerszám prototípuson végeztem el. Az első lépésben a fúvókák előmelegítését végeztem el légterű kemencében 30 percig. Ezt követően a szerszámokat kivettem a kemencéből, majd NaF tartalmú INOfuX típusú folyasztószerszámmal locsoltam be a fúvóka külső felületét és belső üregét egyaránt. Az oxidmentesítéshez alkalmazott folyasztószer összetételét a 17. táblázat mutatja be.

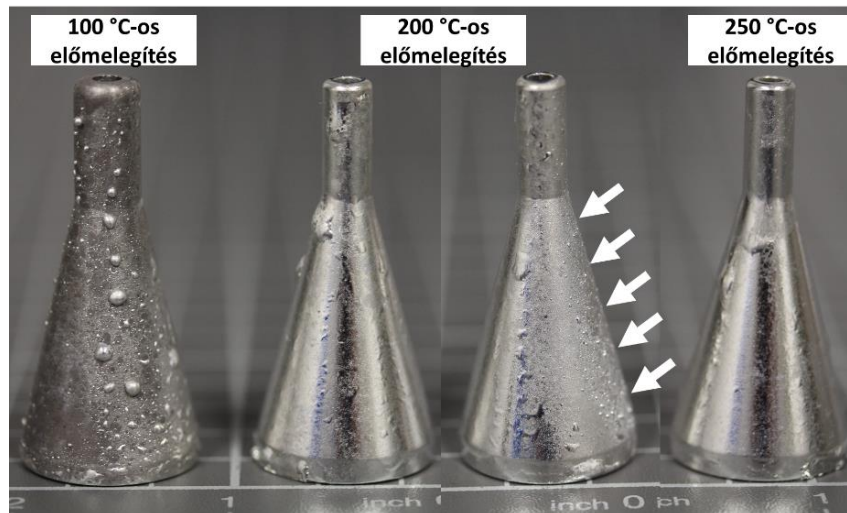


72. ábra: A boridált fűvóka oxidmentesítésének és előőnozásának folyamatábrája

17. táblázat: Az INOfuX folyasztószer összetétele [173]

Összetevő megnevezése	m/m%
Cink-klorid	< 100
Nátrium-foszfát-dodekahidrát	< 20
Vas(III)-klorid-hexahidrát	< 20
Ammónium-klorid	< 10
Nátrium-fluorid	< 2

A következő lépésben a fluxal kezelt szerszámot 320°C-os SAC309-es forraszfürdőbe merítettem 3 percig egy speciális fogó segítségével. A bemeztés előtt egy salakoló pálca segítségével eltávolítottam a forraszfürdő felszínéről az oxidhártyát. Ebben a lépésben a forrasztószerszám felületén egy vékony előőnozott réteg alakul ki, ugyanúgy, mint a gyári fűvókák felületén. A bemeztési idő letelte és az oxidhártya ismételt eltávolítása után a fűvókákat kiemeltem a forraszfürdőből, majd hagytam szobahőmérsékletűre hűlni. A lehűlt szerszámok felületét és belső üregét egyaránt desztillált vízzel és alkohollal megtisztítottam a folyasztószer maradványaitól. A folyamat végén a boridált szerszámokat a 73. ábra szemlélteti.



73. ábra: Az előmelegítési hőmérséklet hatása a felületi minőségre, matt smirgliszerű felület a 200°C-on oxidmentesített fúvóka palástján

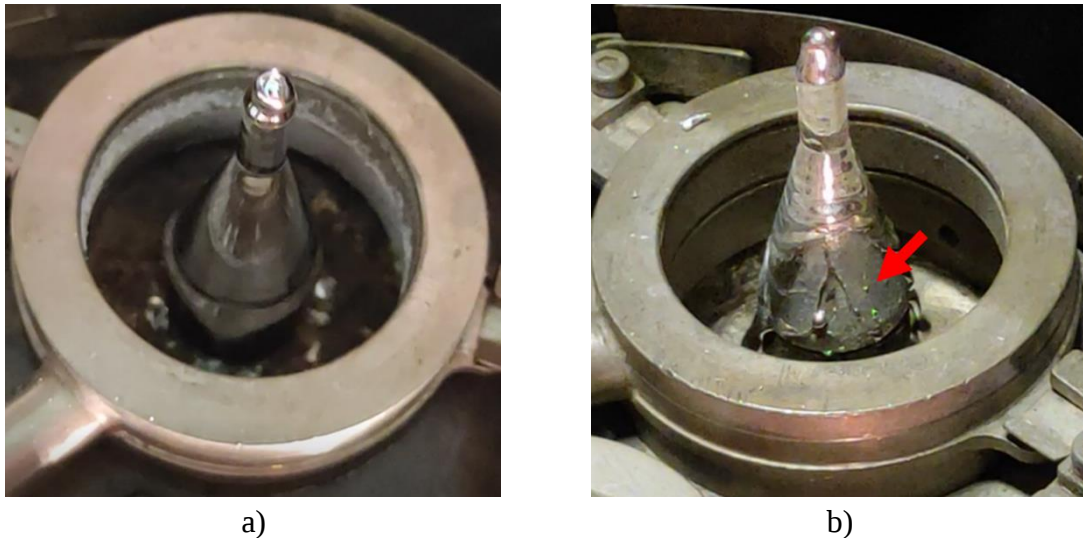
Az oxidmentesítési és előőnozási folyamat eredményeiből megállapítható, hogy a boridált forrasztószerszám prototípuson 100°C-on végzett oxidmentesítése nem volt megfelelő. Ezen a hőmérsékleten a felületi oxid réteg nem távolítható el, így a szerszám felülete is rosszul nedvesíthető és nem alakul ki a kívánt előőnozott réteg sem. Az oxidmentesítéshez használt INOfuX folyasztószer biztonsági adatlapjából kiderül, hogy 185°C-on, vagy ennél magasabb hőmérsékleten fejti ki oxideltávolító hatását. A következő oxidmentesítést már 200°C-ra előmelegített boridált gyári fúvókán végeztem el. A forraszfürdőbe mártás után a teljes szerszám felületén egy egybefüggő forraszréteg alakult ki. A szerszámpalást egy kisebb részén egy matt, durvább smirgliszerű felület alakult ki (73. ábra fehér nyilakkal jelölt terület), ami vagy a kiemelés során a felületre tapadt oxidhártya a fürdő felületéről, vagy pedig az oxidmentesítés során a fúvóka egyes része 185°C-alá hűlt, ahol a felületi oxid réteg eltávolítása már nem lehetséges. Célszerű volt tehát az oxidmentesítés hőmérsékletét emelni. 250°C-on a szerszám külső és belső felületén egyaránt ugyanúgy egy egybefüggő forraszréteg jött létre, a lokális durvább matt réteg pedig szintén kialakult a felületen, azonban jóval kisebb területen és mértékben.

A két fúvókát elpostáztam az ipari partnernek, ahol kádra helyezték és tesztelték annak alkalmazhatóságát valós forrasztási körülmények között.

5.3.4 Az oxidmentesített és előőnozott, boridált ipari forrasztószerszám tesztelése valós forrasztási körülmények között

A vállalat a boridált fúvókák viselkedését minden esetben egy általuk alkalmazott új gyári forrasztószerszámhoz viszonyította. Az oxidmentesített forrasztószerszámok közül az ipari partner a 250°C-on oxidmentesített és előőnozott típust helyezte fel a forrasztóállomásra, ugyanis a szerszám felületi minőségét ebben az esetben ítélték a legjobbnak. A szerszámok előmelegítése majd kádra helyezése után azok viselkedéséről

videófelvétel készült. A gyári és az oxidmentesített boridált fűvókát láthatjuk működés közben a 74. ábrán.



74. ábra: Az oxidmentesített forrasztószerszámok ipari tesztje a) gyári szelektív forrasztószerszám működés közben b) a boridált, 250°C-on oxidmentesített fűvóka működés közben

A gyári fűvóka esetében (74.a ábra) a szerszámcsúcson a forraszhullám stabilitása megfelelő, és a palástját is mindenhol jól nedvesíti a forraszolvadék. A boridált és oxidmentesített fűvóka csúcán a forraszhullám stabilitása szintén megfelelő, azonban a palást nedvesíthetősége azon a területen, ahol a matt, durvább smirgliszerű felület alakult ki problémás (74.b ábra). A szerszámpalást felületét minden más helyen (ahol nem alakul ki ez a nem nedvesíthető matt réteg) tökéletesen nedvesíti a forraszolvadék, beleértve a fűvóka csúcsát is.

Megállapítható tehát, hogy az általam fejlesztett boridált forrasztószerszám működése gyakorlatilag megegyezik a gyári fűvókákéval, azonban forraszkötések kialakítására kizárólag csak akkor alkalmazható, ha a palást teljes nedvesíthetősége megoldottá válik. Ennek ellenére az eddigi eredmények rendkívül ígéretesek, és a rendelkezésemre álló technológiai eszközökből kihoztam a maximumot.

5.3.5 Az oxidmentesített és előőnozott, boridált ipari forrasztószerszám viselkedése három hetes tesztciklus után

A 250°C-on oxidmentesített majd előőnozott boridált forrasztószerszám ipari tesztelése tovább folytatódott és három hétig folyamatosan forraszkádra volt helyezve. Itt fontos azt leszögezni, hogy a gyári fűvókák kb. 2 hétig tudnak üzemelni folyamatosan, majd a jó nedvesítés biztosítása érdekében oxidmentesíteni kell a teljes fűvóka felületét. Ezzel az eljárással a szerszám további 2 hétig ismét használható, azonban ezt követően a fokozott szerszámdegradáció következtében a fűvóka újra cserélése elengedhetetlen. Kijelenthető tehát, hogy a jelenleg is alkalmazott forrasztószerszámok teljes élettartama kb. 1 hónap. A

boridált fúvókák 3 hétig tartó folyamatos tesztje után készült felvételeket a 75. ábra szemléltet.



a)



b)

75. ábra: A 250°C-on oxidmentesített majd előőnozott boridált forrasztószerszám 3 hétig tartó folyamatos tesztje után készült felvételek a) Stabil forraszhullám a fúvóka csúcsán és a palástján egyaránt b) A szerszám palástjának lokális rossz nedvesíthetősége

A 3 hetes ipari körülmények között végzett tesztek eredményeiből megállapítható, hogy a boridált forrasztószerszám 3 hét folyamatos működést követően további oxidmentesítés nélkül is alkalmazható a termelésben. Sem a fúvóka csúcsán sem pedig a palástján nem jelentkeztek az oxidációból, vagy a tönkremenetelből adódó hibák. A szerszám csúcsán a forraszhullám 3 hét folyamatos üzemelés elteltével is stabil maradt. A szerszám palástján továbbra is lokálisan jelen van egy oxidált, nem nedvesítő felület (75.b ábra), azonban annak mérete, kiterjedése nem növekedett a 3 hét üzemelés alatt.

Az eredmények ismeretében kijelenthető, hogy a boridált forrasztószerszám 3 hét üzemelés után sem igényel oxidmentesítést, hanem tovább alkalmazható a gyártásban. A szerszám élettartama tehát az eddigi 1 hónapos időintervallumról lényegesen tovább meghosszabbítható. Amennyiben a szerszám felületén a forrasztóanyag oxidációs termékei jelennek meg (ez az oxidációs folyamat teljesen természetes és elkerülhetetlen), úgy az az ipari partner által alkalmazott oxidmentesítési eljárással maradéktalanul eltávolítható és a fúvóka tovább használható a gyártásban. A boridált fúvóka alkalmazhatóságát a tömeggyártásban az ipari partner is megerősítette.

6. Következtetések

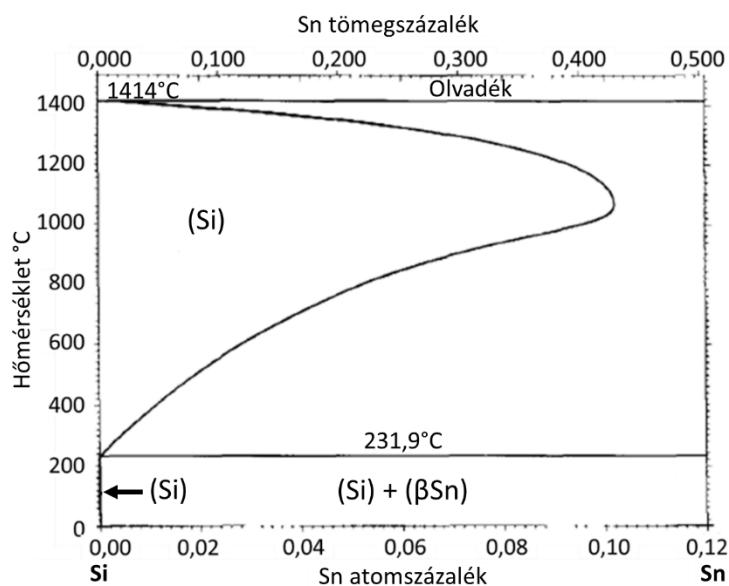
A vizsgálati és számítási eredményeimre alapozva megállapítottam, hogy a TiB_2 bevonaton spontán képződő oxidréteg jellemzően TiO_2 , Ti_2O_3 és B_2O_3 oxid vegyületekből áll. A bevonat felületén az oxidréteg rendkívül gyorsan kialakul amint az a legkisebb koncentrációban is O-nel, vagy O tartalmú közeggel érintkezik. Ráadásul az oxidréteg maradéktalan eltávolítása nagy kihívást jelent és normál körülmények között levegőn ez nem is lehetséges. A TiB_2 gyors oxidációját a termodinamikai számítások is megerősítik. A bevonat felületi oxidációra hajlamos tulajdonsága miatt meggátolja a jó nedvesítés elérését az ólommentes forrasztolvadékokkal, melyet a peremszög vizsgálatok alatt mért 90° feletti szögértékek is alátámasztanak.

A TiB_2 bevonattal ellátott minta szélének megkarcolásával sikerült az oxidmentes TiB_2 / SAC309 határfelületet létrehoznom, így lehetőségem nyílt a TiB_2 / SAC309 határfelület vizsgálatára nyugvó forrasztolvadékba történő merítés során. A mikroszerkezet vizsgálatok alapján bizonyítottam, hogy a TiB_2 fázis 320°C -on nem reagál a SAC309 forrasztolvadékkal. Eredményeim arra is rávilágítottak, hogy a kohézió erősebb az oxidmentes TiB_2 / SAC309 határfelületen, mint az oxid réteggel borított TiB_2 / SAC309 határfelületen. Ebből arra lehet következtetni, hogy az oxidmentes TiB_2 -ot a SAC309 forrasztolvadék jobban nedvesíti, mint az oxidréteggel fedett TiB_2 -t. A spontán, gyorsan képződő oxid réteg miatt a TiB_2 fázis olyan esetben alkalmazható nedvesítő forrasztószerszám bevonatnak, amennyiben biztosítani lehet a TiB_2 előőnozását ugyanazon O_2 mentes atmoszférában, amelyben a TiB_2 -t hoztuk létre. Kimutattam, hogy az üreges forrasztószerszám geometria miatt PVD eljárással az üreg belső felületén a TiB_2 bevonat kialakítása csak nehezen vagy egyáltalán nem lehetséges.

A boridált acélok vizsgálata során bizonyítottam, hogy a boridálás technológiai paramétereiből adódóan különböző oxidok alakulnak ki a boridált felületen a termokémiai hőkezelés végén. A felületi oxidok közül a legnagyobb koncentrációban a B_2O_3 van jelen, ami egy üvegszerű bevonatot képez a felületen, ez pedig meggátolja a felület nedvesíthetőségét az ólommentes SAC309-es forrasztolvadékkal. Az általam választott NaF tartalmú folyasztószer azonban ezt, és minden más felületi oxidot is eltávolít, így a forrasztolvadék közvetlenül a borid réteg külső FeB fáziséval érintkezhet. A peremszögméréseimmel igazoltam, hogy az FeB / SAC309 határfelületen jó nedvesítés tapasztalható. Kimutattam, hogy a borid réteg utóhőkezelésével a felület nedvesíthetősége javítható, ugyanis a porboridálás technológiájából adódóan a felületre, illetve a mikrorepedésekbe tapadt boridáló porkeverék Al_2O_3 , B_4C és grafit részecskéinek eltávolítása ezzel a lépéssel megoldható. Az utóhőkezelés során ennek a részecskekeveréknek az oxidációja változatlan állapotú Al_2O_3 -at, B_2O_3 -at és illékony CO_2 gázt eredményez. A két szilárd halmazállapotú oxidot a NaF tartalmú folyasztószer eltávolítja a peremszög mérés során, tehát az oxidáló kezelés megtisztította a boridált felületet a folyasztószer által nem oldható grafit és B_4C részecskéktől. Az irodalomban közölt empirikus eredményeket összehasonlítva a saját mérési eredményeimmel igazoltam, hogy az utóhőkezelt, majd oxidmentesített FeB-t az ólommentes forrasztolvadék jobban

nedvesíti, mint az acélok felületét. Ennek oka, hogy az acélok esetében az Fe és az Sn kölcsönhatása FeSn és FeSn₂ képződéséhez vezet, amelyek intermetallikus vegyületek nem teljesen fémes kötésekkel, így az Sn / FeSn₂ határfelületen az adhéziós energia alacsonyabb, min az Sn / FeB határfelület adhéziós energiája. Ezt az Sn olvadék felületi feszültségével kombinálva arra lehet következtetni, hogy az FeB felületét az Sn olvadék jobban nedvesíti, mint a boridálatlan acélok felületét.

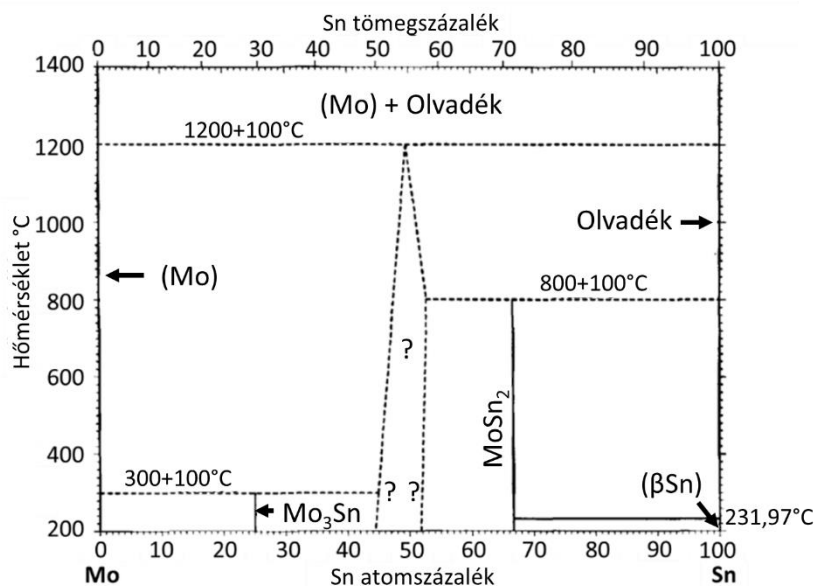
Igazoltam, hogy a vas-borid felületi oxid rétege, az FeB és az Fe₂B fázisok egyaránt ellenállóan viselkednek a SAC309-es forraszolvadékkal szemben, mely eredményeket a termodinamikai számítások is alátámasztanak. A borid réteg alatt jól elkülöníthető diffúziós zóna kizárólag az erősen ötvözött boridált W302-es acél esetében jön létre, melynél az ötvöző elemek közül a Si dúsulása a legjelentősebb. Ez a diffúziós zóna szintén inertitást mutat a forraszolvadékkal szemben. Az acél 1,1 m/m% Si-t tartalmaz, ami a többi alapanyaghoz viszonyítva számottevően magas. A diffúziós zónában nagy mennyiségben dúsul fel a Si, ami ellenállóvá teszi a zónát a forrasztóanyag károsító hatásával szemben. Ez lehet az oka tehát annak, hogy itt sem tapasztalható oldódási jelenség, akárcsak a borid rétegben. A Si koncentráció azonban nemcsak a diffúziós zónában magasabb, hanem az FeSn fázis mellett közvetlenül feldúsul (60.i ábra). A Si-Sn egyensúlyi fázisdiagram értelmében 232°C felett Si-ban gazdag régió alakulhat ki az Sn-ban (76. ábra).



76. ábra: Si-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [30]

Előzetes kutatási eredményekből igazoltam, hogy a Mo képes boridokat alkotni a borid rétegben és a diffúziós zónában egyaránt. A Mo elemtérkép segítségével igazoltam, hogy az elem az FeSn mellett dúsul fel leginkább, de kisebb koncentrációban a diffúziós zónában is megtalálható (60.j ábra). A Mo-Sn egyensúlyi fázisdiagram értelmében az alkotók koncentrációjának függvényében Mo₃Sn, vagy MoSn₂ fázis is kialakulhat (77. ábra).

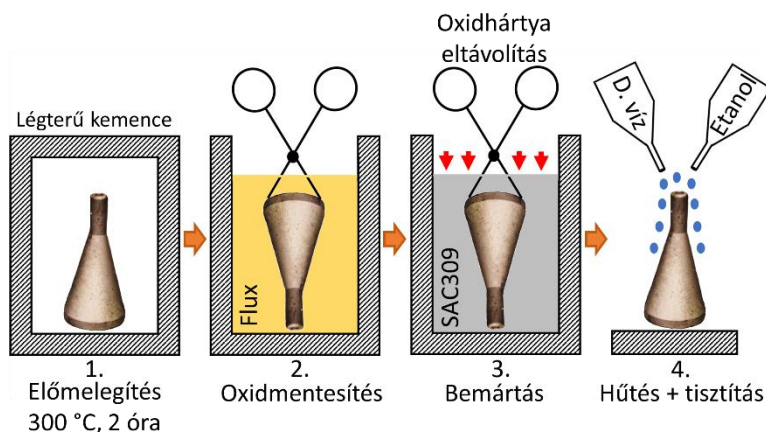
A boridált W302-es acél oldódása során tapasztalt új jelenségekkel érdemes tovább foglalkozni, melyek kutatása és megismerése új tudományos eredményeket is jelenthet.



77. ábra: Mo-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [204]

Kísérletileg bizonyítottam, hogy a szilárd közegű porboridálással az üreges fűvóka külső és belső felületén is egyaránt kialakítható a borid réteg, ebből adódóan pedig a szerszám acél alapanyagának érintkezése a forraszolvadékkal, így az FeSn vagy FeSn₂ vegyületek kialakulása megakadályozható. A boridált forrasztószerszám a külső oxid réteg eltávolítása nélkül nem alkalmazható nedvesítő fűvókának, azonban a boridált szerszám utóhőkezelésével, majd oxidmentesítésével a fűvóka nedvesíthetővé válik, és alkalmazható ipari forrasztási körülmények között is.

Valós, ipari környezetben végzett tesztekkel igazoltam, hogy az általam fejlesztett forrasztószerszám prototípus működőképes, azonban a szerszám felületi minőségének javítása érdekében elengedhetetlen az oxidmentesítési és előőnozási technológia továbbfejlesztése és egy jóval korszerűbb eljárás alkalmazása. Ennek érdekében továbbfejlesztettem a boridált fűvókák oxidmentesítésével egybekötött előőnozási eljárást és javaslatot teszek annak módosítására a megfelelő felületi minőség biztosítása érdekében. A módosított oxidmentesítéssel kombinált előőnozási eljárást a 78. ábra mutatja be.



78. ábra: Az oxidmentesítéssel egybekötött előőnozás továbbfejlesztett folyamatábrája

Az általam javasolt módosított eljárás lényege, hogy a szerszám előmelegítése során magasabb hőmérsékletet és hosszabb kezelési időt kell alkalmazni (legalább 300°C és minimum 2 óra), így elkerülhető a szerszám kirakodása során 185°C alá történő visszahűlése. További előnyös tulajdonsága, hogy ezen a hőmérsékleten a borid réteg nem károsodik és a felület mikrobarázdáiba, repedéseibe tapadt B₄C disszociációjából származó grafit szemcsék elbomlanak, a folyamat végén pedig CO₂ keletkezik. A grafit elbomlásának következtében javul a felület nedvesíthetősége is (az Al₂O₃ és B₂O₃ oxidokat a NaF tartalmú folyasztószer eltávolítja). A szerszám utóhőkezelése után azt a kirakodást követően azonnal NaF tartalmú INOfuX típusú folyasztószerbe kell meríteni, így elkerülhető a fűvóka felületének lokális lehűlése 185°C alá, ahol a folyasztószer oxid réteg eltávolító tulajdonsága már nem érvényesül. Az oxidmentesítés után a szerszámot azonnal 320°C-os forrasztóolvadékba kell meríteni 3 percig. A bemerítés előtt a forrasztóolvadék felszínéről az oxidhártyát el kell távolítani. A szerszám felületén folyasztószer megakadályozza, hogy annak felülete közvetlenül érintkezzen az oxidhártyával, sőt a forrasztóolvadék felszínén maradt legvékonyabb oxidhártyát is képes eltávolítani. A forrasztóolvadékból való kiemelés előtt az olvadék felszínén kialakuló oxidhártyát ismét el kell távolítani. A szerszám lehűlése után a folyasztószer maradványait desztillált vízzel majd etanollal el kell távolítani a fűvóka külső és belső felületéről egyaránt, mert ezek a maradványanyagok károsíthatják a forrasztószerszámot.

7. Összefoglalás

Az ipari szelektív forrasztószerszámok tönkremeneteli mechanizmusa nagyon hasonló folyamatok szerint játszódik le, mint a kézi forrasztópáka degradációja. Az ólommentes forrasztanyagok bevezetésével a páka és a fúvóka élettartama is jelentősen lecsökkent, amely egy újabb égető problémával szembesítette az iparág résztvevőit. Jelenleg csak részleges megoldások léteznek a forrasztószerszámok élettartamának megnövelésére, hosszútávú vagy végleges eredményt sem a szakirodalom, sem pedig az ipari gyakorlat nem tudott felmutatni.

Az általam vizsgált két lehetséges megoldás közül a TiB_2 bevonat és a boridálás is laboratóriumi körülmények között alkalmasnak bizonyult az FeSn_2 intermetallikus vegyüetfázis képződésének megakadályozására, tehát az acélok ólommentes forrasztolvadékkal szembeni degradációs mechanizmusának megakadályozására. Azonban mindkét általam vizsgált anyagkombináció utókezelést igényel akkor, ha a szerszámok élettartamának növelése mellett annak forrasztolvadékkal való jó nedvesíthetősége is fontos szempont. Utókezelés nélkül a TiB_2 és a boridálás is nem nedvesítő forrasztószerszámok élettartamának növelésére alkalmas lehet. A TiB_2 felületi oxidációja ipari forrasztási körülmények között is lejátszódik, az oxid réteg eltávolítása pedig csak speciális körülmények között megoldható, amire az ipari gyakorlatban nincs lehetőség. Ráadásul az üreges szerszám belső felületének védelme is nehezen megoldható a TiB_2 bevonattal.

Jobb megoldásnak bizonyult az acélok boridálása, ugyanis az így kezelt acél forrasztószerszám nem csak kiemelkedő ellenállóképességgel rendelkezik az ólommentes forrasztolvadékokkal szemben, hanem a szerszám nedvesíthetősége is könnyen megoldható, nem igényel speciális, nehezen kivitelezhető eljárásokat. További előnye, hogy az üreges szerszám belső felülete is boridálható, így a teljes szerszám ellenállóvá tehető. Az acélból boridálással készült, utóhőkezeléssel, majd NaF tartalmú folyasztószerrel oxidmentesített szelektív hullámforrasztó szerszám alkalmazhatóságát valós, ipari körülmények között bizonyítottam.

8. Summary

The degradation mechanism of industrial selective soldering tools takes place according to very similar processes to the degradation of hand soldering irons. With the application of lead-free solders, the life of the soldering iron and nozzle has also been significantly reduced, which has faced another burning problem for industry participants. Currently, there are only partial solutions to increase the life of soldering tools, and neither the literature nor industry practice has been able to provide long-term or definitive results.

The two possible solutions what I studied, both TiB_2 coating and boriding proved to be suitable to prevent the formation of FeSn_2 intermetallic compound phase under laboratory conditions, so both technologies are capable to prevent the degradation mechanism of steels against lead-free solders. However, both material combinations what I have examined require post-treatment in case of the good wettability with solder melt is also an important consideration simultaneously to increasing the lifetime of the tools. Without post-treatment, TiB_2 coating and boriding may increase the life of non-wettable soldering tools. The surface oxidation of TiB_2 also takes place under industrial soldering conditions, and the removal of the oxide layer can only be solved under special conditions, which is not possible in industrial practice. In addition, it is difficult to protect the inner surface of the hollow geometry tool with the TiB_2 coating.

Boriding of steels has proved to be a better solution, namely the treated soldering tool in this way has not only outstanding resistance against lead-free solders, but the wettability of the tool can also be easily solved, it does not require special or difficult-to-implement procedures. A further advantage is that the inner surface of the hollow geometry tool can also be easily borided, making the total surface of the tool resistant. The applicability of the borided, post-heat treated and deoxidized with NaF-containing flux steel selective wave soldering tool was proved under real, industrial conditions.

Új tudományos eredmények, tézisek

Növelt élettartamú nedvesítő szelektív forrasztószerszám fejlesztésével kapcsolatosan az alábbi új tudományos eredményeket fogalmazom meg.

(1) Kísérletileg és termodinamikai számításokkal igazoltam, hogy a C45 és W302 típusú acélok felületére PVD eljárással kialakított kb. 1 μm vastag TiB_2 fázis nem reagál SAC forrasztolvadékokkal 320°C-on. Az összefüggő TiB_2 bevonat megakadályozza a SAC forrasztolvadék és az acél szubsztrát közötti reakciót. A TiB_2 bevonat alkalmazásával SAC forrasztolvadékoknak ellenálló felület készíthető forrasztási alkalmazásokhoz.

(2) Kísérletileg és termodinamikai számításokkal igazoltam, hogy a DC04, C45, CK60, S103 és W302 típusú acélok felületén diffúziós porboridálási eljárással létrehozott FeB és Fe_2B fázisok nem reagálnak SAC forrasztolvadékokkal 320°C-on. Az összefüggő FeB+ Fe_2B fázisokból álló vas-borid réteg megakadályozza a SAC forrasztolvadék és az acél alapanyag közötti reakciót. W302 típusú acél esetében az FeB+ Fe_2B fázisokból álló réteg alatti diffúziós zóna sem reagál SAC forrasztolvadékokkal 320°C-on. A boridáló hőkezelés alkalmazásával acél alapanyagokon SAC forrasztolvadékoknak ellenálló felület készíthető forrasztási alkalmazásokhoz.

(3) Kísérletileg igazoltam, hogy a PVD eljárással kialakított TiB_2 bevonat felületén kialakuló stabil oxid-réteg domináns fázisa a Ti_2O_3 . Ez a stabil oxid réteg lerontja a TiB_2 SAC olvadékokkal történő nedvesíthetőségét.

(4) Kísérletileg kimutattam, hogy az oxid rétegtől mentes TiB_2 / SAC forrasztolvadék határfelület kialakításával megfelelő adhézió érhető el a fázisok között, ami jó nedvesítést prognosztizál. Ez az eredmény előre vetíti, hogy amennyiben a TiB_2 felület kialakítását azonos vákuumtérben közvetlenül Sn réteg leválasztása követi, SAC forrasztolvadékoknak ellenálló, nedvesítő felület készíthető forrasztási alkalmazásokhoz.

(5) Kísérletileg kimutattam, hogy az FeB fázis 300°C-on végzett, 2 órás utóhőkezeléssel, illetve az azt követő, 185°C hőmérséklet feletti NaF tartalmú folyasztsószerszámmal történő tisztítással a SAC forrasztolvadékokkal szembeni nedvesítés nem romlott le. Ennek magyarázata, hogy a porboridálás során az FeB fázis felületén a boridáló porkeverékből származó Al_2O_3 , B_4C , és a B_4C disszociációjából származó grafit szemcsék találhatók, valamint egy összefüggő B_2O_3 réteg. Az utóhőkezelés során a felületen maradt B_4C -ből B_2O_3 és grafit keletkezik, a grafitból pedig illékony CO_2 gáz. Az utóhőkezelés végén csak Al_2O_3 és B_2O_3 szennyezők maradnak a felületen, melyek eltávolíthatók 250°C-ra történő előmelegítéssel és NaF tartalmú folyasztsószerszámmal történő tisztítással.

(6) Ipari termelési körülmények között bizonyítottam, hogy ARMCO vasból készült alakos forrasztószerszám boridálásával, utóhőkezelésével, oxidmentesítésével és előőnozásával olyan nedvesítő szelektív hullámforrasztó szerszám készíthető, amely ipari termelésben legalább három hétig alkalmazható folyamatos gyártási körülmények között.

Az eredmények hasznosulása

A kutatási eredményeim a felületvédelemmel és felületnedvesítéssel foglalkozó szakirodalmak számára, valamint a forrasztástechnikához kapcsolódó irodalmak számára is új tudományos eredményeket jelentenek. Ezt bizonyítja a szakterületen hazai és nemzetközi rangos folyóiratban megjelent több saját publikáció, valamint az ezekre érkező eddigi független hivatkozások is.

Az eredmények azonban nemcsak a tudományos szféra számára jelentenek meghatározó eredményeket, hanem az egész forrasztással foglalkozó iparág számára hasznos lehet, tehát az eredmények ipari hasznosítása is elvárható. Különösen ígéretes lehet az ipari szelektív forrasztószerszámok boridálása, majd felületkezelése, amely ellenállóvá teszi a nedvesítő forrasztószerszámokat az agresszív ólommentes forraszolvadék károsító hatásával szemben. Az általam javasolt technológiával készült nedvesítő szelektív hullámforrasztószerszámok akár le is válthatják a jelenleg alkalmazott, viszonylag gyorsan degradálódó fűvókákat, így a szerszámcseréből adódó költségek és a termelésből való kiesés költségei egyaránt jelentősen csökkenthetők.

A költségek mérséklése mellett mára már a környezetvédelmi szempontokat is szem előtt kell tartani. Az általam fejlesztett forrasztószerszámok kisebb ökológiai lábnyom mellett előállíthatóak a hosszabb élettartamuknak köszönhetően, ráadásul amennyiben a fűvóka mégis meghibásodik, azok teljes mértékben, viszonylag kis energia befektetésével újrahasznosíthatóak.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani azoknak az embereknek, akik PhD tanulmányaim alatt végig egyengették pályafutásomat, szakmai fejlődésemet. Nélkülük ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

Mindenekelőtt óriási hálával tartozom konzulensemnek Dr. Benke Mártonnak, akinek szakmai, és állandó ösztönző támogatására már BSc és MSc tanulmányaim alatt is számíthattam akár a szakdolgozatom és diplomamunkám, akár a tudományos diákköri munkásságom alatt. Kitüntetett köszönet illeti meg Dr. Mertinger Valériát, aki szintén meghatározó szerepet töltött be a Műszaki Anyagtudományi Karon töltött éveim alatt.

Továbbá köszönöm Dr. Kaptay Györgynek a termodinamikai számításokban nyújtott szakmai segítségét, valamint a publikációs tevékenységeimhez kapcsolódó tanácsokat.

Hálásan köszönöm Rugóczky Péternek a Fraisa Hungária Kft. munkatársának a TiB₂ PVD bevonatolásban nyújtott segítségét, Dr. Kovács Péter Zoltánnak Dr. Kuzsella Lászlónak és Bartók Andrásnak a Miskolci Egyetem Anyagszerkezet-tani és Anyagtechnológiai Intézet munkatársainak a boridáló hőkezelés elvégzésében nyújtott segítségüket, valamint az ipari fúvókák biztosításáért és a boridált szerszámok ipari teszteléséért szeretnék köszönetet mondani Dr. Lukács Attilának, Dr. Tóth Lászlónak és Csonka Norbertnek a zalaegerszegi Flextronics International Kft. munkatársainak.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Csík Attilának és Dr. Takács Viktornak a debreceni Atommagkutató Intézet Felületfizikai Osztály munkatársainak az SNMS és XPS vizsgálatokért és a szakmai tanácsokért, valamint Kovács Árpádnak és Dr. Koncz-Horváth Dánielnek a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokért. A peremszög mérésben nyújtott segítségéért Dr. Baumli Péternek és Somlyai-Sipos Lászlónak tartozom hálával. Az oldódási szimulátor megtervezéséért, majd megalkotásáért, illetve a mintakivágásért és darabolásért hálás köszönet illeti Márkus Zoltánt és Boda Sándort. A mintadarabok előkészítésében nyújtott segítséget Márkus Zoltánnak és Bodnárné Nyári Napsugárnak szeretném megköszönni.

Köszönöm a Fém-tani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet valamennyi dolgozójának, kollégáimnak, akik valamilyen segítséggel hozzájárultak kutatásom elvégzéséhez., illetve, hogy biztosították számomra a méréseimhez szükséges korszerű infrastruktúrai hátteret.

Végül de nem utolsó sorban óriási hálával tartozom szüleimnek és nagyszüleimnek, valamint egész családomnak, akik a nehézségek ellenére is mindig bíztak bennem és támogattak a PhD fokozat megszerzéséhez vezető rögzös úton.

Sályi Zsolt PhD disszertációja a GINOP-2.3.2-15-2016-00027 jelű „Kristályos és amorf nanoszerkezetű anyagok kutatásával és fejlesztésével foglalkozó kiválósági műhely fenntartható működtetése” című projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] <https://www.weller-tools.com/consumer/USA/us/Top-Menu/Know+How+and+FAQ/History+of+Soldering+%E2%80%93+an+Art+and+a+Science>
- [2] M. Schwartz: Soldering understanding the basics, ASM International, (2014), ISBN: 10: 1-62708-058-9
- [3] <https://www.forrasztastechnologia.hu/blog/a-forrasztastechnika-tortenete>
- [4] <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus%3Atext%3A1999.02.0137%3Abook%3D34>
- [5] <https://www.kurtzrsa.com/electronics-production-equipment/about-us/ersa-history/history-of-soldering.html>
- [6] <https://prezi.com/jogp5ky0khed/the-history-of-soldering/?frame=b4ca5a0dc6f1c2e74857b8f989ac3a1bedf1bad6>
- [7] <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/252452>
- [8] <https://www.shutterstock.com/hu/image-vector/roman-aqueduct-ancient-nemausus-southern-france-1394811755>
- [9] <http://www.romanaqueducts.info/technicalintro/lead1.htm>
- [10] <https://sudonull.com/post/28311-How-it-all-began-the-history-of-the-soldering-iron-and-the-advent-of-modern-tools>
- [11] R.A.L. Snyder, A.F. Tinnerholm: Electric heating apparatus, US Patent No. 566545 (Patented Aug. 25, 1896)
- [12] E.W.Rice, Jr.: Electric soldering iron, US Patent No. 957256 (Patented May. 10, 1910)
- [13] W. Alferink: Combined holder and automatic circuit breaker for electric soldering irons, US Patent No. 1675401 (Patented July 3, 1928)
- [14] C.E. Weller: Electrical heating apparatus, US Patent No. 2405866 (Patented Aug. 13, 1946)
- [15] F. Kuhn et al: Temperature regulating stand for electrically heated tools, US Patent No. 2228571 (Patented Jan. 14, 1941)
- [16] C.E. Weller: Electric soldering iron, US Patent No. 2851927 (Patented Sept. 6, 1960)
- [17] <https://tedium.co/2018/01/25/soldering-technology-history/>
- [18] <https://stevenjohnson.com/soldering/history.htm>
- [19] https://www.pcbgogo.com/blog/What_Is_Turnkey_PCB_Assembly_.html
- [20] https://ec.europa.eu/growth/single-market/european-standards/harmonised-standards/restriction-of-hazardous-substances_en
- [21] http://www.ett.bme.hu/meca/Courses/TEP/2_1.html
- [22] <https://www.solderconnection.com/Electronic/Selective-Soldering.html>
- [23] <https://docplayer.net/4765965-Ersa-selective-soldering-systems.html>
- [24] Weller: Soldering Tips & Lifetime Issues „Coping with Lead Free”, Cooper Industries, Ltd. (2007): https://www.elexp.com/media/wysiwyg/cms-pdfs/Weller_Coping_with_Lead_Free.pdf
- [25] Kester: Lead-free Hand-soldering – Ending the Nightmares; Most issues during the transition seem to be with Hand-soldering: <https://docplayer.net/20738774-Lead-free-hand-soldering-ending-the-nightmares.html>
- [26] T. Takemoto, T. Uetani, M. Yamazaki: Dissolution rates of iron plating on soldering iron tips in molten lead-free solders, Soldering & Surface Mount Technology 16/3, pp. 9-15, (2004) <https://doi.org/10.1108/09540910410562473>
- [27] T. Takemoto, M. Takemoto: Dissolution of stainless steels in molten lead-free solders, Soldering & Surface Mount Technology 18/3, pp. 24-30 (2006) <http://dx.doi.org/10.1108/09540910610685411>
- [28] H. Nishikawa, T. Takemoto, K. Kifune, T. Uetani, N. Sekimori: Effect of iron plating conditions on reaction in molten lead-free solder, Materials Transactions, Vol.45, No. 3 pp. 741-746 (2004) <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.741>
- [29] <http://quickschina.com/Products/T12tips/47.html>
- [30] ASM handbook, Volume 03, Alloy phase diagrams, ISBN: 0-87170-381-5
- [31] H. Nishikawa, J.Y. Piao, T. Takemoto: Interfacial reaction between Sn-0.7Cu (-Ni) solder and Cu substrate, Journal of Electronic Materials, Vol.35, No. 5 (2006) [10.1007/BF02692576](https://doi.org/10.1007/BF02692576)
- [32] Z. Li, Y. Zheng, J. Zhao, L. Cul: Wettability of atmospheric plasma sprayed Fe, Ni, Cr and their mixture coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 21, No. 2 pp. 255-262 (2012) <https://doi.org/10.1007/s11666-011-9728-8>

- [33] S. Krum, L. Cvrcek, J. Krcil, F. Denk, P. Sachr: Effect of the specific surface topography on surface wettability of chromium-based coatings, *Surface Engineering*, Vol. 36, pp. 583-588, (2019) <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1609205>
- [34] T. Ishida: The reaction of solid iron with molten tin, *Transaction of the Japan Institute of Metals*, Vol. 14, No. 1, pp. 37-44 (1973) <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.14.37>
- [35] H. Giefers, M. Nicol: Equations of state of several iron-tin intermetallic compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 67, No. 9-10, pp. 2027-2032 (2006) <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.05.056>
- [36] H. Giefers, M. Nicol: High pressure X-ray diffraction study of all Fe–Sn intermetallic compounds and one Fe–Sn solid solution, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 422, No. 1-2, pp. 132–144 (2006) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.061>
- [37] Y.-c Huang, S.-w Chen, W. Gierlotka, C.-h Chang, J.-c Wu: Dissolution and interfacial reactions of Fe in molten Sn-Cu and Sn-Pb solders, *Journal of Material Research*, Vol. 22, No. 10, pp. 2924-2929 (2007) <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0361>
- [38] Y.-c Huang, W. Gierlotka, S.-w Chen: Sn–Bi–Fe thermodynamic modeling and Sn–Bi/Fe interfacial reactions, *Intermetallics*, Vol. 18, No. 5, pp. 984-991 (2010) <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.01.026>
- [39] H.-s Wang, K.-d Hsu, M.-h Wu, Y.-z Su: A Comparison of Corrosion Behavior of a Super Duplex Stainless Steel and an Austenitic Stainless Steel in a Molten Sn3.0Ag0.5Cu Lead-Free Solder, *Materials Transactions*, Vol. 53, No. 6, pp. 1148-1153 (2012) <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011389>
- [40] H. Kato, N. A. B. A. Husain, H. Senda, Y. Kondo, Z. Ming: Enhancement of interfacial reaction between solid iron and molten tin by mechanical actions, *Materials Science and Technology*, Vol. 30, No. 8, pp. 944-950 (2014) <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000369>
- [41] F. Stromberg, W. Keune, V.E. Kuncser, K. Westerholt: Fe-coverage-induced out-of-plane spin components of the antiferromagnetic spin structure in exchange-biased Fe/FeSn₂ bilayers, *Physical Review B*, Vol. 72, No. 6, 1-11. (2005) [10.1103/PhysRevB.72.064440](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.064440)
- [42] OK International: Technical Note, Extending soldering iron tip life, (2006) <https://www.newark.com/pdfs/techarticles/oki-metcal/extendingTipLife.pdf>
- [43] H. Nishikawa, A. Komatsu, T. Takemoto: Interfacial reaction between Sn-Ag-Co solder and metals *Materials Transactions*, Vol. 46, No. 11. 2394-2399. (2005) <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2394>
- [44] J. Watanabe, N. Sekimori, K. Hatsuzawa, T. Uetani, I. Shohji: Study on erosion resistance characteristics of Fe-MWCNT composite plating with respect to lead-free solder, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 379, 1-10. (2012) [10.1088/1742-6596/379/1/012025](https://doi.org/10.1088/1742-6596/379/1/012025)
- [45] M. Benke, Zs. Sályi, G. Kaptay: Investigation of dissolution resistance of blank and gas-nitrided carbon steels in stationary SAC305 solder alloy melt, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, Vol. 53, No. 3, pp. 283-290. (2018) [10.2298/JMMB170918019B](https://doi.org/10.2298/JMMB170918019B)
- [46] A. József: Nemfémek alkalmazása a gépészetben, Általános anyagvizsgálatok és geometriai mérések követelménymodul, https://www.nive.hu/Downloads/Szakkepzési_dokumentumok/Bemeneti_kompetenciák_meresi_ertekelesi_eszközrendszerének_kialakítása/5_0225_007_101015.pdf
- [47] K. Anna: Hagyományos és korszerű műszaki kerámiák (2014) <http://atdi.uni-obuda.hu/sites/default/files/keszler-anna-keramiak-2014.pdf>
- [48] T.S.R.Ch. Murthy, J.K. Sonber, B. Vishwanadh, A. Nagaraj, K. Sairam, R.D. Bedse, J.K. Chakravartty: Densification, characterization and oxidation studies of novel TiB₂+EuB₆ compounds, *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 670, 85-95 (2016) [10.1016/j.jallcom.2016.01.216](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.216)
- [49] ASM HandBook Volume 05 - Surface Engineering, ISBN 0-87170-384-X
- [50] J.Rao, R. Cruz, K.J.Lawson, J.R.Nicholls: Carbon and titanium diboride (TiB₂) multilayer coatings, *Diamond and Related Materials*, Vol. 13, No. 11-12, pp. 2221-2225. (2004) <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.06.026>
- [51] L. Xi, I. Kaban, R. Nowak, B. Korpała, G. Bruzda, N. Sobczak, N. Mattern, J. Eckert: High-temperature wetting and interfacial interaction between liquid Al and TiB₂ ceramic, *Journal of Materials Science* Vol. 50, pp. 2682–2690 (2015) <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8814-6>
- [52] M. Berger, L. Karlsson, M. Larsson, S. Hogmark: Low stress TiB₂ coatings with improved tribological properties, *Thin Solid Films* Vol. 401, No.1-2, pp. 179–186 (2001) [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01481-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01481-X)
- [53] V. Zoltán: Bevonat készítési technológiák, Széchenyi István Egyetem, Anyagismereti és Járműgyártási Tanszék, <https://docplayer.hu/7453589-1-bevonat-keszitesi-technologiak.html>

- [54] B. Károly, C. Imre: Anyagfelvétellel járó felületkezelések <http://www.sze.hu/~kozma/FT/4fejezet%20T%20v2.pdf>
- [55] X-L- Qiu, X-H. Gao, T-H. Zhou, B-H. Chen, J-Z. Lu, H-X. Guo, X-T. Li, G. Liu: Structure, thermal stability and chromaticity investigation of TiB₂ based high temperature solar selective absorbing coatings, *Solar Energy* Vol. 181, pp. 88–94 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.01.068>
- [56] M. Berger, S. Hogmark: Evaluation of TiB₂ coatings in sliding contact against aluminium, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 149 No. 1 pp. 14–20 (2002) [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01361-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01361-5)
- [57] O. Knotek, E. Lugscheider, C. Barimani, M. Möller: Structure and Properties of PVD TiB₂ Coatings, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 133, No. 1, pp. 117-121 (1997) <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7326>
- [58] R.G. Munro: Material Properties of Titanium Diboride, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Vol. 105, pp. 709-720 (2000) [10.6028/jres.105.057](https://doi.org/10.6028/jres.105.057)
- [59] R.K. Williams, P.F. Becher, C.B. Finch: Study of the Kondo effect and intrinsic electrical conduction in titanium diboride, *Journal of Applied Physics*, Vol. 56, No. 8, pp. 2295-2302 (1984) <https://doi.org/10.1063/1.334263>
- [60] V.J. Tennery, C.B. Finch, C.S. Yust, G.W. Clark: Structure-Property Correlations for TiB₂-Based Ceramics Densified using Active Liquid Metals, *Science of Hand Material*, pp. 891-909 (1983) [10.1007/978-1-4684-4319-6_49](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4319-6_49)
- [61] M. Berger, E. Coronel, E. Olsson: Microstructure of d.c. magnetron sputtered TiB₂ coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 185 No. 2-3, pp. 240– 244 (2004) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.12.029>
- [62] R. Wiedemann, H. Oettel, M. Jerenz: Structure of deposited and annealed TiB₂ layers, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 97, No. 1-3, pp. 313–321 (1997) [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00204-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00204-1)
- [63] C. Pfohl, A. Gebauer-Teichmann, K.T. Rie: Application of wear-resistant PACVD coatings in aluminium diecasting: economical and ecological aspects, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 112 No. 1-3, pp. 347-350 (1999) [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00796-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00796-8)
- [64] Y. Wang: A Study of PVD Coatings and Die Materials for Extended Die-casting Die Life, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 94-95 pp. 60–63 (1997) [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00476-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00476-3)
- [65] D. Heim, F. Holler, C. Mitterer: Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 116–119, pp. 530–536 (1999) [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00104-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00104-8)
- [66] C. Mitterer, F. Holler, F. Üstel, D. Heim: Application of Hard Coatings in Aluminium Die Casting-Soldering, Erosion and Thermal Fatigue Behaviour, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 125, pp. 233–239 (2000) [10.1016/S0257-8972\(99\)00557-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00557-5)
- [67] V. Joshi, K. Kulkarni, R. Shivpuri, R.S. Bhattacharya, S.J. Dikshit, D. Bhat: Dissolution and soldering behavior of nitrided hot working steel with multilayer LAFAD PVD coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 146 –147, pp. 338–343 (2001) [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01426-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01426-8)
- [68] S. Guilizia, M.Z. Jahedi, E.D. Doyle: Performance evaluation of PVD coatings for high pressure die casting, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 140, No. 3, pp. 200-205 (2001) [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01037-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01037-4)
- [69] W-Y. Ho, D-H. Huang, L-T. Huang, C-H. Hsu, D-Y. Wang: Study of characteristics of Cr₂O₃/CrN duplex coatings for aluminum die casting applications, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 177 –178. pp. 172–177 (2004) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.06.017>
- [70] H. Zhang, V.D. Nora, J.A. Sekhar: Materials used in the Hall-Heroult Cell for Aluminum Production, *The Minerals, Metals and Materials Society*, pp. 108 (1994) ISBN-10: 0873392450, ISBN-13: 978-0873392457
- [71] L.G. Boxall, A.V. Cooke, H.W. Hayden, *Light metals* 1984. The Metallurgical Society of AIME. Warrendale, Pennsylvania, pp. 573–588. (1984) ISBN-10: 0895204703
- [72] A. Duarte, M. Vila, F.J. Oliveira, F.M. Costa: Structure and morphology of TiB₂ duplex coatings deposited over X40 CrMoV 5-1-1 steel by DC magnetron sputtering, *Vacuum* Vol. 83, No. 10, pp. 1291–1294 (2009) <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.03.023>
- [73] M.S. Jensen, M. Pezzotta, Z.L. Zhang, M.-A. Einarsrud, T. Grande: Degradation of TiB₂ ceramics in liquid aluminum, *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 28, No. 16, pp. 3155–3164 (2008) <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.011>
- [74] W.A. Zdaniewski: Role of Microstructure and Intergranular Phases in Stress Corrosion of TiB₂ Exposed to Liquid Aluminum, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 68, No. 11, pp. 309-312 (1985) <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb16154.x>

- [75] X. Chen, R. Zhang, F. Li: Preparation and Properties of TiB₂ Coating against Erosion by Molten Al-12.07wt.%Si Alloy, *Advanced Materials Research* Vol. 239-242, pp. 1524-1528 (2011) <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.239-242.1524>
- [76] A. Ramos-Masanaa, C. Colominasa: Evaluation of DC-MS and HiPIMS TiB₂ and TaN coatings as diffusion barriers against molten aluminum: An insight into the wetting mechanism, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 375, pp. 171-181 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.031>
- [77] L.-l. Zhang, H.-x. Jiang, J. He, J.-z. Zhao: Kinetic behaviour of TiB₂ particles in Al melt and their effect on grain refinement of aluminium alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 30, No. 8 pp. 2035–2044 (2020) [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65358-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65358-4)
- [78] L. Xi, I. Kaban, R. Nowak, G. Bruzda, N. Sobczak, J. Eckert: Wetting, reactivity, and phase formation at interfaces between Ni–Al melts and TiB₂ ultrahigh-temperature ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 101, No. 2, pp. 911-918 (2018) <https://doi.org/10.1111/jace.15188>
- [79] M. Aizenshtein, N. Frage, N. Froumin, E. Shapiro-Tsoref, M.P. Dariel: Interface interaction in the (B₄C + TiB₂)/Cu system, *Journal of Materials Science* Vol. 41, No.16, pp. 5185-5189 (2006) [10.1007/s10853-006-0436-6](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0436-6)
- [80] M. Aizenshtein, N. Froumin, P. Barth, E. Shapiro-Tsoref, M.P. Dariel, N. Frage: How does the composition of quasi-stoichiometric titanium diboride affect its wetting by molten Cu and Au?, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 442 No. 1-2, pp. 375–378 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.117>
- [81] M. Aizenshtein, N. Froumin, N. Frage: The Nature of TiB₂ Wetting by Cu and Au, *Journal of Materials Engineering and Performance* Vol. 21 No. 5 (2012) [10.1007/s11665-012-0171-x](https://doi.org/10.1007/s11665-012-0171-x)
- [82] V. Ghetta, N. Gayraud, N. Eustathopoulos: Wetting of iron on sintered TiB₂, *Solid State Phenomena*, Vol. 25-26, pp. 105-114 (1992) <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.25-26.105>
- [83] B.S. Terry, O.S. Chinyamakobvu: Dispersion and reaction of TiB₂ in liquid iron alloys, *Materials Science and Technology*, Vol. 8, No. 6, pp. 491-499 (1992) <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.6.491>
- [84] S.M.L. Nai, J. Wei, C.K. Wong, M. Gupta: Enhancing the Performance of Sn-Ag-Cu Solder With the Addition of Titanium Diboride Particulates, *Proceedings of IMECE04 2004 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, pp. 315-318 (2004) <https://doi.org/10.1115/IMECE2004-60456>
- [85] B. Basu, K. Balani: *Advanced structural ceramics*, The American Ceramics Society (2011) ISBN: 978-1-118-03729-4
- [86] Y.-H. Koh, S.-Y. Lee, H.-E. Kim: Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84, No. 1, pp. 239-241 (2001) <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00641.x>
- [87] D.B. Lee, Y.C. Lee, D.J. Kim: The Oxidation of TiB₂ Ceramics Containing Cr and Fe, *Oxidation of Metals*, Vol. 56, No. 1/2, pp. 177-189 (2001) [10.1023/A:1010369526960](https://doi.org/10.1023/A:1010369526960)
- [88] Y. Mao, L. Peng, Q. Deng, D. Nie, S. Wang, L. Xi: Wetting behavior and interfacial interactions of molten Cu50Ti alloy with hexagonal BN and TiB₂ ceramics, *Ceramics International*, Vol. 42, No. 8, pp. 9906–9912 (2016) <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.090>
- [89] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet: *Wettability at high temperatures*, Pergamon Materials Series Vol. 3, (1999) ISBN 0-08-042146-6
- [90] M. Aizenshtein, N. Froumin, N. Frage, M.P. Dariel: Interface phenomena in the B₄C/(Me-Ti) systems (Me=Cu, Au and Sn), *Journal of Materials Science*, Vol 40, No. 9-10, pp. 2325-2327 (2005) [10.1007/S10853-005-1953-4](https://doi.org/10.1007/S10853-005-1953-4)
- [91] S.K. Rhee: Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 53, No. 7, pp. 386-389 (1970) <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12138.x>
- [92] D.A. Weirauch, JR., W.J. Frafick, G. Ackart, P.D. Ownby: The wettability of titanium diboride by molten aluminum drops, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, pp. 2301-2306 (2005) <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1949-0>
- [93] L. Xi, I. Kaban, R. Nowak, G. Bruzda, N. Sobczak, J. Eckert: Interfacial interactions between liquid Ti–Al alloys and TiB₂ ceramic, *Journal of Materials Science*, Vol. 51, pp. 1779-1787 (2016) <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9538-3>
- [94] M. Kulka: Current trends in boriding techniques, *Engineering materials* (2019), ISBN 978-3-030-06782-3, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-06782-3>
- [95] <http://www.bodycote.com/en/services/heat-treatment/case-hardening-with-subsequent-hardening-operation/boriding.aspx>
- [96] <https://matenggroup.wordpress.com/2014/12/05/boriding/>
- [97] http://gyartastrend.hu/gyartastechnologia/cikk/femek_osszekapcsolasa_ho_nelkul

- [98] M. Tabur, M. Izciler, F. Gul, I. Karacan: Abrasive wear behaviour of boronized AISI 8620 steel, *Wear* Vol. 266, No. 11-12, pp.1106-1112 (2009) <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.006>
- [99] M. Kulka, A. Pertek: Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting, *Applied Surface Science*, Vol. 214, No. 1-4, pp. 278-288 (2003) [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00500-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00500-2)
- [100] A.A. Joshi and S.S. Hosmani: Pack-Boronizing of AISI 4140 Steel: Boronizing Mechanism and the Role of Container Design, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 29, pp. 1062–1072 (2014) <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.921705>
- [101] A. Agarwal, N.B. Dahotre: Mechanical Properties of Laser-Deposited Composite Boride Coating Using Nanoindentation, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31A, pp. 401-408 (2000) <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0277-x>
- [102] I. Campos-Silva, D. Bravo-Bárcenas, H. Cimenoglu, U. Figueroa-López, M. Flores-Jiménez, O. Meydanoglu: The boriding process in CoCrMo alloy: Fracture toughness in cobalt boride coatings, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 260 pp. 362-368 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.092>
- [103] N. Makuch, M. Kulka: Fracture toughness of hard ceramic phases produced on Nimonic 80A-alloy by gas boriding, *Ceramics International* Vol. 42, No. 2, pp. 3275–3289 (2016) <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.119>
- [104] X. He, H. Xiao, M.F. Ozaydin, K. Balzuweit, H. Liang: Low-temperature boriding of high-carbon steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 263, pp. 21-26 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.071>
- [105] C. Bindal and A. Erdemir: Ultralow friction behaviour of borided steel surfaces after flash annealing, *Applied Physics Letters*, Vol. 68, pp. 923-925 (1996) <https://doi.org/10.1063/1.116232>
- [106] B. Selc, R. Ipek, M.B. Karamis, V. Kuzucu: An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing), *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 103, No. 2, pp. 310-317 (2000) [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00488-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00488-4)
- [107] M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, A. Piasecki: An alternative method of gas boriding applied to the formation of borocarbureted layer, *Materials Characterization*, Vol. 72, pp. 59-67 (2012) <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.07.009>
- [108] K. Bartsch, A. Leonhardt: Formation of iron boride layers on steel by d.c.-plasma boriding and deposition processes, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 116–119 pp. 386–390 (1999) [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00078-X)
- [109] M. Keddam, M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, L. Małdzinski: A kinetic model for estimating the boron activation energies in the FeB and Fe₂B layers during the gas-boriding of Armco iron: Effect of boride incubation times, *Applied Surface Science*, Vol. 298, pp. 155-163 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.151>
- [110] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo-Bárcenas, C. Tapia-Quintero, M.Y. Jiménez-Reyes: Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, No. 2, pp. 403–412 (2010) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.068>
- [111] A. Márquez-Herrera, J.L. Fernandez-Muñoz, M. Zapata-Torres, M. Melendez-Lira, P. Cruz-Alcantar: Fe₂B coating on ASTM A-36 steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 254, pp. 433–439 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.001>
- [112] G. Kartal, S. Timur, V. Sista, O. L. Eryilmaz, A. Erdemir: The growth of single Fe₂B phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB), *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, No. 7, 2005–2011 (2011) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.049>
- [113] K. Rayane, O. Allaoui, A. Allaoui: Effect of Diffusion Annealing on Borides Layers Produced on XC38 Steel, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 132 No. 3, 521–523 (2017) [10.12693/APhysPolA.132.521](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.521)
- [114] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, H. Cimenoglu, R. Escobar-Galindo, M. Keddam, M. Elías-Espinosa, N. López-Perrusquia: Diffusion model for growth of Fe₂B layer in pure iron, *Surface Engineering*, Vol. 27, No. 3 189–195 (2011) <https://doi.org/10.1179/026708410X12550773057820>
- [115] A. Milinović, D. Krumes, R. Marković: An investigation of boride layers growth kinetics on carbon steels, *Hrčak - Portal of scientific journals of Croatia* (2012) ISSN 1330-3651
- [116] M. Elías-Espinosa, M. Ortiz-Dominguez, M. Keddam, M.A. Flores-Renteria, O. Damian-Mejia, J. Zuno-Silva, J. Hernandez-Avila, E. Cardoso-Legorreta, A. Arenas-Flores: Growth Kinetics of the Fe₂B Layers and Adhesion on Armco Iron Substrate, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 23, pp. 2943-2952 (2014) <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1052-2>

- [117] K. Genel, I. Ozbek, C. Bindal: Kinetics of boriding of AISI W1 steel, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 347, No. 1-2, pp. 311-314 (2003) [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00607-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00607-X)
- [118] M. Keddad, M. Ortiz-Dominguez, I. Campos-Silva, J. Martinez-Trinidad: A simple model for the growth kinetics of Fe₂B iron boride on pure iron substrate, *Applied Surface Science*, Vol. 256 No. 10, pp. 3128–3132 (2010) <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.085>
- [119] M. Kulka, A. Pertek, L. Klimek: The influence of carbon content in the borided Fe-alloys on the microstructure of iron borides, *Materials Characterization*, Vol. 56, No. 3, pp. 232–240 (2006) <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.11.013>
- [120] P. Goeuriot, R. Fillit, F. Thevonet, J.H. Driver and H. Bruyas: The Influence of Alloying Element Additions on the Boriding of Steels, *Materials Science and Engineering*, Vol. 55, No. 1, 9-19 (1982) [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(82\)90078-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(82)90078-7)
- [121] A. J. Ninham and I. M. Hutchings: On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces, *Journal of Vacuum Science and Technology A* Vol. 4, No. 6, pp. 2827-2831 (1986) <https://doi.org/10.1116/1.573686>
- [122] G. Palombarini, M. Carbuicchio: On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 3, No. 9, pp. 791-794 (1984) [10.1007/BF00727975](https://doi.org/10.1007/BF00727975)
- [123] J.H. Yoon, Y.K. Jee, S.Y. Lee: Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 112, No. 1-3, pp. 71–75 (1999) [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00743-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00743-9)
- [124] I. Özbek, B.A. Konduk, C. Bindal, A.H. Ucisik: Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant, *Vacuum*, Vol. 65, No. 3-4, pp. 521–525 (2002) [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00466-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00466-3)
- [125] M. Carbuicchio, G. Sambogna: Influence of chromium on boride coatings produced in iron alloys, *Thin Solid Films*, Vol. 126, No. 3-4, pp. 299-305 (1985) [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90324-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90324-4)
- [126] I. Ozbek, S. Sen, M. Ipek, C. Bindal, S. Zeytin, A.H. Ucisik: A mechanical aspect of borides formed on the AISI 440C stainless-steel, *Vacuum*, Vol. 73, No. 3-4, pp. 643–648 (2004) <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.083>
- [127] I. Uslu, H. Comert, M. Ipek, O. Ozdemir, C. Bindal: Evaluation of borides formed on AISI P20 steel, *Materials and Design*, Vol. 28, No. 1, pp. 55–61 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.06.013>
- [128] M. Carbuicchio and G. Palombarini: Effects of alloying elements on the growth of iron boride coatings, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 6, No. 10, pp. 1147-1149 (1987) [10.1007/BF01729165](https://doi.org/10.1007/BF01729165)
- [129] N. Makuch, M. Kulka, A. Piasecki: The effects of chemical composition of Nimonic 80A-alloy on the microstructure and properties of gas-borided layer, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 276, pp. 440–455 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.031>
- [130] M. Kulka, N. Makuch, M. Popławski: Two-stage gas boriding of Nisil in N₂–H₂–BCl₃ atmosphere, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 244, pp. 78–86 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.057>
- [131] U. Sen, S. Sen, F. Yilmaz: An evaluation of some properties of borides deposited on boronized ductile iron, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 148, No. 1, pp. 1–7 (2004) <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.01.015>
- [132] K.O. Gunduz, Y. Gencer, M. Tarakci, A. Calik: The effect of vanadium on the boronizing properties of pure iron, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 221, pp. 104–110 (2013) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.034>
- [133] L.G. Yu, K.A. Khor, G. Sundararajan: Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, No. 6, pp. 2849–2853 (2006) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.05.042>
- [134] M. Bektes, A. Calik, N. Ucar, M. Keddad: Pack-boriding of Fe–Mn binary alloys: Characterization and kinetics of the boride layers, *Materials Characterization*, Vol. 61, No. 2, pp. 233-239 (2010) <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.12.005>
- [135] Y. Gener: Influence of manganese on pack boriding behaviour of pure iron, *Surface Engineering*, Vol. 27 No. 8, pp. 634-638 (2011) <https://doi.org/10.1179/1743294411Y.0000000010>
- [136] M. Usta, I. Ozbek, C. Bindal, A.H. Ucisik, S. Ingoled, H. Liang: A comparative study of borided pure niobium, tungsten and chromium, *Vacuum*, Vol. 80, No. 11-12, pp. 1321–1325 (2006) <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.01.036>
- [137] Y. Gencer, M. Tarakci, A. Calik: Effect of titanium on the boronizing behaviour of pure iron, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203, No. 1-2, pp. 9–14 (2008) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.009>

- [138] D.C. Lou, O.M. Akselsen, M.I. Onsjøien, J.K. Solberg, J. Berget: Surface modification of steel and cast iron to improve corrosion resistance in molten aluminium, *Surface & Coatings Technology* Vol. 200, No. 18-19, pp. 5282 - 5288 (2006) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.06.026>
- [139] H.P. Yang, X.C. Wu, Y.A. Min, T.R. Wu, J.Z. Gui: Plasma boriding of high strength alloy steel with nanostructured surface layer at low temperature assisted by air blast shot peening, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 228, pp. 229–233 (2013) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.033>
- [140] D.N. Tsipas, G.K. Triantafyllidis, J.K. Kiplagat, P. Psillaki: Degradation behaviour of boronized carbon and high alloy steels in molten aluminium and zinc, *Materials Letters*, Vol. 37, No. 3, pp. 128–131 (1998) [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00077-9)
- [141] Y. Wang, J. Xing, S. Ma, B. Zheng, G. Liu, D. Yang, Y. Bai: Interface characterization and erosion–corrosion behavior of directional Fe-3.5 wt.% B steel in flowing liquid zinc at various temperatures, *Corrosion Science*, Vol. 104, pp. 260–268 (2016) <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.12.018>
- [142] G. Liu, J. Xing, S. Ma, Y. Wang, and W. Guan: Investigation of erosion properties of directionally solidified Fe–B alloy in various velocities liquid zinc, *Journal of Materials Research*, Vol. 32, No. 12, pp. 2381–2388 (2017) <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.143> [Opens in a new window]
- [143] W. Hodge, R. M. Evans, and A. F. Haskins: Metallic Materials Resistant to Molten Zinc, *Journal of Metals* Vol. 7, pp. 824–832 (1955) <https://doi.org/10.1007/BF03377576>
- [144] R. H. Biddulph: Boronizing for erosion resistance, *Thin Solid Films*, Vol. 45, No. 2, pp. 341–347 (1977) [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90267-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90267-X)
- [145] G. Kartal, O. Kahvecioglu, S. Timur: Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, No. 11, pp. 3590 – 3593 (2006) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.210>
- [146] G.K., Kariofillis, G.E. Kiourtsidis, D.N. Tsipas: Corrosion behavior of borided AISI H13 hot work steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, No. 1-2, pp. 19–24 (2006) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.10.025>
- [147] D. Kapcinska-Popowska, A. Pertek-Owsiana, A. Bartkowska, D. Bartkowski, D. Przystacki: Influence of diffusion boriding and laser boriding on corrosion resistance hardox 450 steel, *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, Vol. 59, No. 2, pp. 40–45 (2014)
- [148] L.-xi Cai, J.-ru Mao, S.-sen Wang, J. Di and Z.-ping Feng: Experimental investigation on erosion resistance of iron boride coatings for steam turbines at high temperatures, *Journal of Engineering Tribology*, Vol. 229, No. 5, pp. 636–645 (2014) [10.1177/1350650114557105](https://doi.org/10.1177/1350650114557105)
- [149] M. Carbuicchio, R. Reverberi, G. Palombarini, G. Sambogna: On the early stages of oxidation of iron borides, *Hyperfine Interactions*, Vol. 46, No. 1, pp. 473–479 (1983) [10.1007/BF02398233](https://doi.org/10.1007/BF02398233)
- [150] E. Dokumaci, I. Özkan, B. Önay: Effect of boronizing on the cyclic oxidation of stainless steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 232, pp. 22–25 (2013) <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.047>
- [151] Y. Bai, C. Wu, F. Wu, L.-x. Yang, B.-r. Wu: Investigation of FeB alloy prepared by an electric arc method and used as the anode material for alkaline secondary batteries, *Electrochemistry Communications*, Vol. 11, No. 1, pp. 145–148 (2009) <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.09.038>
- [152] J. Ptačinová, M. Drienovský, M. Palcut, R. Čička, M. Kusý, M. Hudáková: Oxidation stability of boride coatings, *Kovove Materialy*, Vol. 53, No. 3, pp. 175–186 (2015) [10.4149/km-2015-3-175](https://doi.org/10.4149/km-2015-3-175)
- [153] K. Li, Z. Huang, S. Wang, Y. Shen, W. Wang, Y. Jian: Effect of oxidation time on the short time oxidation behavior and tribological performance of bulk Fe₂B, *Materials Research Express*, Vol. 6, No. 10, pp. 1–10 (2019) [http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab35a3](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab35a3)
- [154] J. Subrahmanyam, K. Gopinath: Wear studies on boronized mild steel, *Wear*, Vol. 95, No. 3, pp. 287–292 [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90143-1](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90143-1)
- [155] K. Li, Z. Huang, H. Ma, S. Wang, C. Qin, P. Liu: The tribological properties of bulk Fe₂B with pre-oxidation treatment at 750°C in air, *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 72, No. 1, pp. 151–156 (2019) [10.1108/ILT-04-2019-0151](https://doi.org/10.1108/ILT-04-2019-0151)
- [156] Z. Shi, Q. Li, R. Jiang, C. Zhang, W. Yin, T. Wu, X. Xie: Influence of oxygen on the synthesis of large area hexagonal boron nitride on Fe₂B substrate, *Materials Letters*, Vol. 247, pp. 52–55 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.095>
- [157] L. Wang, J. Li, X. Zhao, W. Hao, X. Ma, S. Li, Y. Guo: Surface-Activated Amorphous Iron Borides (Fe_xB) as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 6, No. 6, pp. 1–6 (2019) [10.1002/admi.201801690](https://doi.org/10.1002/admi.201801690)
- [158] N. Suwattananont, R.S. Petrova: Oxidation Kinetics of Boronized Low Carbon Steel AISI 1018, *Oxidation of Metals*, Vol. 70, No. 5, pp. 307–315 (2008) [10.1007/s11085-008-9123-0](https://doi.org/10.1007/s11085-008-9123-0)

- [159] P.X. Yan, X.M. Zhang, J.W. Xu, Z.G. Wu, Q.M. Song: High-temperature behavior of the boride layer of 45# carbon steel, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 71, No. 1, pp. 107–110 (2001) [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00270-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00270-X)
- [160] M. Hansen, K. Anderko: *Constitution of binary alloys*, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, second edition (McGraw-Hill Book Company, Inc.) (1958)
- [161] S. Omori, J. Moriyama: Thermodynamic properties of Fe₂B and FeB by EMF measurements of cells with solid aoxide electrolytes, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol. 21, No. 12, pp. 790-796 (1980) <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.21.790>
- [162] S.V. Berger: The crystal structure of boron oxide, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 7. No. 4, pp. 611-622 (1953)
- [163] T. Osaka, H. Ishibashi, T. Endo, T. Yoshida: Oxygen evolution reaction on transition metal borides, *Electrochimica Acta*, Vol. 26, No. 3, pp. 339-343 [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85020-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85020-7)
- [164] W.E. Moddeman, A.R. Burke, W.C. Bowling and D.S. Foote: Surface Oxides of Boron and B₁₂O₂ as Determined by XPS, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 14, No. 5, pp. 224-232 (1989) <https://doi.org/10.1002/sia.740140503>
- [165] X. Liu, S. Ran, J. Yu, Y. Sun: Multiscale assembly of Fe₂B porous microspheres for large magnetic losses in the gigahertz range, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 765, pp. 943-950 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.292>
- [166] http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=201
- [167] http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=152
- [168] http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=190
- [169] http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=969
- [170] http://www.steelnumber.com/en/steel_composition_eu.php?name_id=991
- [171] Y. Ohishi, M. Sugizaki, Y. Sun, H. Muta, K. Kurosaki: Thermophysical and mechanical properties of CrB and FeB, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 56, No. 9-10, pp. 859-865 (2019) <https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1593893>
- [172] F. Nakamani, Y. Ohishi, M. Kumagai, H. Muta, K. Kurosaki, K.I. Fukumoto, S. Yamanak. Mechanic and thermal properties of Fe₂B. *Nippon Genshiryoku*, Vol. 15 pp. 223-228 (2016). <https://doi.org/10.3327/taesj.J16.005>.
- [173] http://alu-forr.hu/images/INOfuX_HU.pdf
- [174] L. Somlyai-Sipos, P. Baumli: Effect of Nickel Addition on the Wettability and Reactivity of Tin on Copper Substrate, *Resolution and Discovery*, Vol. 2, No. 1, pp. 9-12 (2017) <https://doi.org/10.1556/2051.2017.00039>
- [175] M. Czagány, D. Varanasi, A. Sycheva, D. Janovszky, D. Koncz-Horváth, F. Kristály, P. Baumli, G. Kaptay: Synthesis, characterisation and thermal behaviour of Cu-based nano-multilayer, *Journal of Materials Science*, Vol. 56, pp. 7823-7839 (2020) <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05522-5>
- [176] Sályi Zsolt: Növelt élettartamú szelektív forrasztószerszám fejlesztése, MSc diplomamunka (2016) <http://midra.uni-miskolc.hu/document/25331/20509.pdf>
- [177] A. Molnar, M. Benke, Z. Gacsi: Correlation between pin misalignment and crack length in THT solder joints, *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 62, No. 2B, pp. 1063-1066 (2017) [10.1515/amm-2017-0154](https://doi.org/10.1515/amm-2017-0154)
- [178] S. Zsolt, M. Benke: Ipari forrasztószerszámok tönkremeneteli mechanizmusa, *Anyagok Világa* (Materials World), XVI. évfolyam, 1. szám, pp. 40-47 (2021)
- [179] W.J. Tomlinson, H.G. Rhodes: Kinetics of intermetallic compound growth between nickel, electroless Ni-P, electroless Ni-B and tin at 453 to 493 K, *Journal of Materials Science*, Vol. 22, pp. 1769-1772 (1987) <https://doi.org/10.1007/BF01132405>
- [180] P.G. Harris, K.S. Chaggar: The role of intermetallic compounds in lead-free soldering: *Soldering & Surface Mount Technology*, Vol. 10, No. 3, pp. 38-52 (1998) <https://doi.org/10.1108/09540919810237110>
- [181] A. Onda, T. Komatsu, T. Yashima: Characterization and catalytic properties of Ni₃Sn intermetallic compounds in acetylene hydrogenation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 2, No. 13, pp. 2999-3005 (2000) [10.1039/b001381i](https://doi.org/10.1039/b001381i)
- [182] H. Flandorfer, U. Saeed, C. Luef, A. Sabbar, H. Ipser: Interfaces in lead-free solder alloys: Enthalpy of formation of binary Ag–Sn, Cu–Sn and Ni–Sn intermetallic compounds: *Thermochimica Acta*, Vol. No. 1-2, 459, pp. 34–39 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.04.004>
- [183] L. Snugovsky, P. Snugovsky, D.D. Perovic, J. W. Rutter: ‘Spalling’ of SAC Pb free solders when used with nickel substrates, *Materials Science and Technology*, Vol. 25, No. 10, pp. 1296-1300 (2009) [10.1179/174328408X396023](https://doi.org/10.1179/174328408X396023)

- [184] K. Kanlayasiri, T. Ariga: Physical properties of Sn58Bi–xNi lead-free solder and its interfacial reaction with copper substrate, *Materials and Design*, Vol. 86, pp. 371–378 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.108>
- [185] A. Dinsdale, A. Kroupa, A. Watson, J. Vrestal, A. Zemanova, P. Broz: *Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders: Atlas of Phase Diagrams*. COST, MPO602, Vol.1, COST office, (2012) ISBN/ISSN: 978-80-905363-1-9
- [186] I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, W. S. Sheng: *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim: Wiley; (1993); ISBN: 1560817178, 978-1560817178.
- [187] WC. Beard: Phase relations in the systems titania and titania-boric acid. PhD Thesis, The Ohio State University, ProQuest Dissertations Publishing, 6509337 (1965)
- [188] N.A. Toropov, V.P. Barzakovskii, I.A. Bondar et al.: Phase diagrams of silicate systems, *Handbook*, Vol. 2, *Metal-Oxygen Compounds of Silicate Systems* (Nauka, Leningrad), (1969) [in Russian]
- [189] M.S. Borovikova: Interaction of some metallic borides with liquid metals and alloys. PhD, Kiev, (1978) [in Russian]
- [190] T.Y. Kosolapova, editor. Properties, synthesis and application of refractory compounds: *Handbook*, *Metallurgiya*, Moscow (1986) [in Russian]
- [191] F. Yin, J.C. Terenac, F. Gascoin: Thermodynamic modelling of the Ti–Sn system and calculation of the Co–Ti–Sn system, *Calphad*, Vol. 31, No. 3 pp. 370–379 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.01.003>
- [192] I. Barin: *Thermochemical Properties of Pure Substances*, VCh, in 2 parts, (1993) ISBN: 3527285318 9783527285310
- [193] X. Wang, B. Zhou, Z. Guo, Y. Liu, J. Wang, X. Su: Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Fe–Si–Sn system. *Calphad*, Vol. 57, pp. 88–97 (2017) <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.03.006>
- [194] P. Baumli, J. Sytchev, G. Kaptay: Perfect wettability of carbon by liquid aluminum achieved by a multifunctional flux, *Journal of Materials Science*, Vol. 45, pp. 5177–5190 (2010) <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4555-8>
- [195] S.V. Devyatkin, G. Kaptay: Chemical and Electrochemical Behaviour of Titanium Diboride in Cryolite-Alumina Melt and in Molten Aluminum, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 154, No. 1, pp. 107–109 (2000). <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8819>
- [196] Y. Ohishi, M. Sugizaki, Y. Sun, H. Muta, K. Kurosaki: Thermophysical and mechanical properties of CrB and FeB, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 56, No. 9–10, pp. 859–865 (2019) <https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1593893>
- [197] Z. Weltsch, A. Lovas, J. Takács, Á. Cziráki, A. Tóth, G. Kaptay: Measurement and Modelling of the Wettability of Graphite by a Silver-Tin (Ag–Sn) Liquid Alloy. *Applied Surface Science*, Vol. 268, pp. 52–60 (2013) <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.150>
- [198] R. Asthana: An Empirical Correlation between Contact Angles and Surface Tension in Some Ceramic-Metal Systems, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 25A, pp. 225–230 (1994) <https://doi.org/10.1007/BF02646692>
- [199] N. Froumin, N. Frage, M. Aizenshtein, M. P. Dariel: Ceramic–metal interaction and wetting phenomena in the B₄C/Cu system, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 15, pp. 2821–2828 (2003) [10.1016/S0955-2219\(03\)00294-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00294-2)
- [200] S. A. Sánchez, J. Narciso, E. Louis, F. Rodríguez-Reinoso, E. Saiz, A. Tomsia: Wetting and capillarity in the Sn/graphite system, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 495, No. 1–2, pp. 187–191 (2008) <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.090>
- [201] N. Eustathopoulos: Wetting by Liquid Metals—Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group, *Metals*, Vol. 5, No. 1, pp. 350–370 (2015) <https://doi.org/10.3390/met5010350>
- [202] A. Passerone, M.L. Muolo, D. Passerone, Wetting of Group IV diborides by liquid metals, *Journal of Materials. Science*, Vol. 41, pp. 5088–5098 (2006) <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0442-8>
- [203] D. Varanasi, K.E. Aldawoudi, P. Baumli, D. Koncz-Horvath, G. Kaptay: “Non-wetting to Wetting Transition Temperatures of Liquid Tin on Surfaces of Different Steel Samples Corresponding to their Spontaneous Deoxidation”, *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 66, No. 2, pp. 469–476 (2021) [10.24425/amm.2021.135880](https://doi.org/10.24425/amm.2021.135880)
- [204] T.B. Massalski: *Binary alloy phase diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio Vol. 2, pp. 1633 (1986) ISBN: 0-87170-263-0

A tématerületen megjelent saját publikációk

- [1] **Zsolt Sályi**, George Kaptay, Daniel Koncz-Horvath, Laszlo Somlyai-Sipos, Peter Zoltan Kovacs, Attila Lukacs, Marton Benke: Boride coatings on steel protecting it against corrosion by a liquid lead-free solder alloy, *Metallurgical and Materials Transactions B* 14 p. (2022) **(Q1)**
<https://doi.org/10.1007/s11663-021-02412-2>
- [2] Marton Benke; **Zsolt Sályi**; Viktor Takats; Attila Csik; Peter Rugoczky; George Kaptay: The behaviour of steel coated with TiB₂ in Sn-Ag-Cu melt, *MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY* 35: 6 pp. 680-686., 7 p. (2019) **(Q1)**
<https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1582192>
- [3] Benke M.; **Sályi Zs.**; Kaptay G.: Investigation of dissolution resistance of blank and gas-nitrided carbon steels in stationary SAC305 solder alloy melt, *JOURNAL OF MINING AND METALLURGY SECTION B-METALLURGY* 54: 3 pp. 283-290., 8 p. (2018) **(Q2)**
<https://doi.org/10.2298/JMMB170918019B>
- [4] **Zsolt Sályi**; Márton Benke: Examination of Fe-Sn Intermetallic Layer Formation on C45 Steel in Calm SAC305 Solder Melt, *The Publications of the MultiScience - XXX. MICROCAD INTERNATIONAL MULTIDISCIPLINARY SCIENTIFIC CONFERENCE Miskolc, Magyarország: University of Miskolc*, pp. 1-6., 6 p. (2016)
- [5] **Zsolt Sályi**; Zsolt Veres; Péter Baumli; Márton Benke: Development of nitrided selective wave soldering tool with enhanced lifetime for the automotive industry, *LECTURE NOTES IN MECHANICAL ENGINEERING F12* pp. 187-195., 9 p. (2017)
- [6] **Zsolt Sályi**, Adrienn Hlavacs, Marton Benke: Microstructural examination of borided steels, *TAVASZI SZÉL NEMZETKÖZI MULTIDISCIPLINÁRIS KONFERENCIA, Absztraktkötet*, ISBN 978-615-5586-42-2 (2019)

Magyar nyelvű publikációk

- [7] Sályi Zsolt; Benke Márton: Ipari forrasztószerszámok tönkremeneteli mechanizmusa, *ANYAGOK VILÁGA*, Vol. XVI, No. 1, pp. 40-47. (2021)
- [8] Benke Márton; **Sályi Zsolt**: Szelektív forrasztószerszámok tönkremeneteli mechanizmusa, *BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT* 148: 3 pp. 2-4., 3 p. (2015)
- [9] Benke Márton; **Sályi Zsolt**; Rugóczky Péter: TiB₂ bevonattal ellátott C45 típusú acél viselkedése nyugvó SAC309 forrasztószerszámokban, *BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT* 15: 3 pp. 24-26., 3 p. (2018)
- [10] **Sályi Zsolt**; Benke Márton: Bevonat nélküli és TiB₂ bevonattal ellátott C45, valamint W302 acélok viselkedése nyugvó SAC forrasztószerszámokban, *BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK-KOHÁSZAT* 152. évfolyam 2019/2. szám pp. 37-39. Paper: 0005-5670, 3 p. (2019)
- [11] **Sályi Zsolt**; Dr. Kuzsella László; Dr. Benke Márton: Különböző összetételű acél alapanyagok szilárd közegű boridálása szelektív forrasztószerszámok élettartam növelésére, *XXVIII. HŐKEZELŐ ÉS ANYAGTUDOMÁNY A GÉPGYÁRTÁSBAN ORSZÁGOS KONFERENCIA ÉS SZAKKIÁLLÍTÁS KÜLFÖLDI RÉSZTVEVŐKKEL* pp. 225-231., 7 p. (2019)
- [12] **Sályi Zsolt**; Veres Zsolt; Benke Márton: Nitridálás alkalmazása forrasztó szerszám élettartamának növelése céljából, *XXVII. HŐKEZELŐ ÉS ANYAGTUDOMÁNY A GÉPGYÁRTÁSBAN ORSZÁGOS KONFERENCIA ÉS SZAKKIÁLLÍTÁS KÜLFÖLDI RÉSZVEVŐKKEL* pp. 202-206., 5 p. (2016)