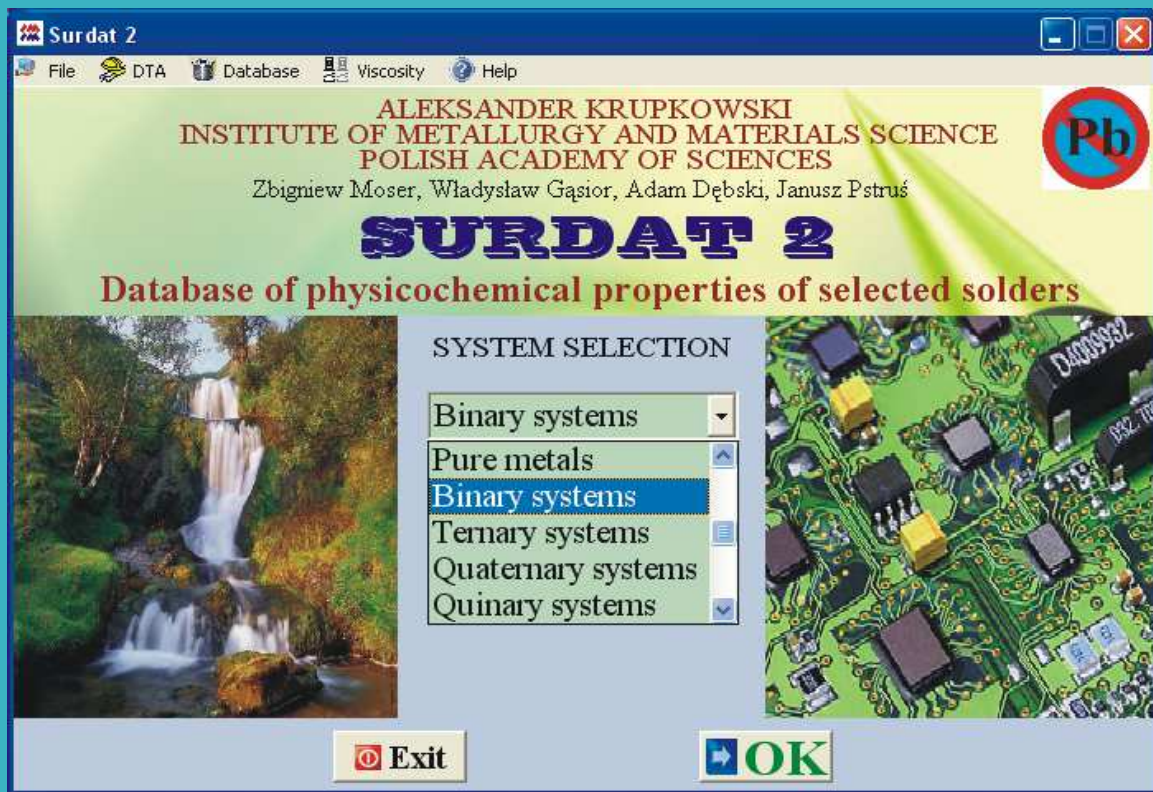


Zbigniew Moser[†], Władysław Gąsior, Adam Dębski, Janusz Pstruś

SURDAT 2

Baza danych właściwości fizykochemicznych wybranych lutów



Gęstość, napięcie powierzchniowe, objętość molowa,
lepkość, właściwości elektryczne, właściwości mechaniczne,
dane meniskograficzne, DTA (liq, sol),
wykresy fazowe, baza danych NIST



Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
im. Aleksandra Krupkowskiego
Polskiej Akademii Nauk

Kraków 2012

SURDAT 2

Baza danych właściwości fizykochemicznych wybranych lutów

**Gęstość, napięcie powierzchniowe, objętość molowa,
lepkość, właściwości elektryczne, właściwości
mechaniczne, dane meniskograficzne, DTA (liq, sol),
wykresy fazowe, baza danych NIST**

Z. Moser[†], W. Gąsior, A. Dębski, J. Pstruś

nmgasior@imim-pan.krakow.pl

nmdebski@imim-pan.krakow.pl

nmpstrus@imim-pan.krakow.pl

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej

im. Aleksandra Krupkowskiego

Polskiej Akademii Nauk

ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Kraków 2012

Recenzenci:

Jan Wypartowicz, dr hab. inż., Profesor AGH, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Katedra Metalurgii Stopów Żelaza

Mariusz Holtzer, prof. dr hab., AGH, Wydział Odlewnictwa, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych

Copyright © 2012 by the Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN,
Kraków 2012

ISBN 978-86-60768-04-4

**SURDAT 2 – baza danych właściwości fizykochemicznych wybranych
lutów jest dostępna na stronie internetowej <http://www.imim.pl>**

Utwór ten w całości ani we fragmentach nie może być powielany, ani rozpowszechniany za pomocą elektronicznych, mechanicznych i innych, bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

POLSKA AKADEMIA NAUK

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej

im. Aleksandra Krupkowskiego

ul. W. Reymonta 25, 30-059 Kraków

<http://www.imim.pl>

Wydanie I, nakład 50 egz., Kraków 2012

Druk: Eikon Plus, ul. Wybickiego 46, 31-302 Kraków

Spis treści

Streszczenie	5
1. Wprowadzenie	7
2. Podstawy zwilżania materiałów lutowniczych	20
2.1. Zwilżalność	20
2.2. Czynniki kształtujące zwilżalność	25
2.3. Zwilżalność jako cecha technologiczna – dynamika zwilżania	27
2.3. Czas zwilżania	28
2.4. Siła zwilżania	28
2.5. Struktura połączenia lutu z podłożem	29
3. Metody eksperymentalne	31
3.1. Metoda maksymalnego ciśnienia w pęcherzykach gazu	31
3.2. Metoda dylatometryczna	34
3.3. Metoda meniskograficzna	35
3.3.1. Fizyczne podstawy pomiarów meniskograficznych	36
3.3.2. Pomiar napięcia powierzchniowego i międzyfazowego lutu metodą Miyazaki [1997Miy]	38
3.3.3. Pomiar czasu zwilżania i siły zwilżania	41
3.4. Metoda leżącej kropli	44
3.4.1. Aparatura do badania zwilżalności metodą leżącej kropli	44
3.5. Pomiar lepkości metodą wypływu kapilarnego	49
3.6. Pomiar lepkości, gęstości oraz napięcia powierzchniowego metodą wypływu przez otwór ze zbiornika	58

4. Modelowanie napięcia powierzchniowego i lepkości	65
4.1. Modelowanie napięcia powierzchniowego	65
4.1.1. Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego obliczone z modelu Butler'a	78
4.2. Mono – atomowa warstwa powierzchniowa	92
4.2.1. Model atomów spolaryzowanych	92
4.2.1.1. Założenia modelu	93
4.2.1.2. Zależność między powierzchniami molowymi o różnych promieniach jonowych atomów	96
4.2.1.3. Parametr korekcyjny struktury warstwy powierzchniowej metalu	98
4.2.1.4. Powierzchnia mono-atomowej warstwy powierzchniowej roztworów	100
4.2.2. Nadmiarowa energia swobodna fazy mono – atomowej	102
4.2.2.1. Zależność β od rodzaju metalu, temperatury oraz od stężenia	102
4.2.2.2. Właściwości termodynamiczne składników w warstwie powierzchniowej	107
4.3. Modelowanie lepkości stopów metali z właściwości termodynamicznych i fizycznych	109
4.3.1. Izolinie lepkości w układzie Ag – Cu – Sn	112
5. Baza danych NIST	118
6. Prezentacja bazy danych SURDAT 2	123
6.1. Instalacja programu	123
6.2. Pierwsze uruchomienie programu	126
6.3. Przykład zastosowania	128
7. Literatura	186
8. Najważniejsze abstrakty z publikacji	214

Streszczenie

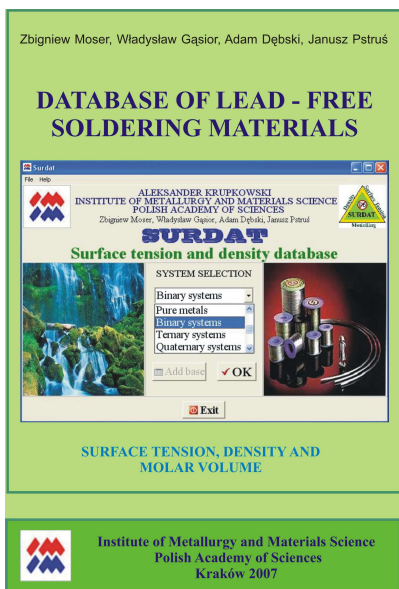
Wyniki prowadzonych od szeregu lat badań właściwości fizycznych stopów bezołowiowych, zamienników tradycyjnych lutów opartych o stopy eutektyczne Sn-Pb, pozwoliły w 2007 opublikować elektroniczną bazę SURDAT, udostępnioną nieodpłatnie, na stronie internetowej www.imim.pl. Baza SURDAT obejmowała wyniki pomiarów doświadczalnych napięcia powierzchniowego i gęstości czystych metali, stopów dwuskładnikowych oraz wybranych stopów wieloskładnikowych, głównie na osnowie eutektyk Sn-Ag i Sn-Ag-Cu z dodatkami In, Bi, Sb. Od 2007 roku badania były kontynuowane w ramach projektu badawczego zaplanowanego na lata 2007-2010, którego celem było przygotowanie wersji SURDAT 2, rozbudowanej o dane dla nowych układów z włączeniem wyników badań meniskograficznych. Nowa baza danych umożliwia także porównanie eksperymentalnych danych lepkości z wartościami obliczonymi oraz istniejącymi w literaturze danymi innych autorów. Oprócz badań meniskograficznych i lepkości w bazie dla układów dwu- i trójskładnikowych zostały zaprezentowane wykresy fazowe. Dla wybranych lutów dostępne są wyniki badań DTA, a także wybrane właściwości elektryczne i mechaniczne. Baza SURDAT 2 zawiera również bazę NIST (National Institute of Standards and Technology z Boulder Colorado, USA). Baza danych SURDAT 2 została uzupełniona nowymi danymi dla materiałów wywodzących się od eutektyki Sn-Zn, a także danymi dla lutów wysokotemperaturowych, które uzyskano w toku

realizacji programu *COST MP0602 – HISOLD – Advanced solder materials for high temperature applications* i jest udostępniona bezpłatnie na stronie internetowej www.imim.pl.

1. Wprowadzenie

Materiał doświadczalny uzyskany w trakcie realizacji podjętych w IMIN PAN w 1998 roku badań właściwości fizycznych stopów bezołowiowych, zamienników tradycyjnych lutów opartych o stopy eutektyczne Sn-Pb, pozwolił na opracowanie bazy danych SURDAT [2007Mos3]. Baza ta (Rys. 1.1) została udostępniona nieodpłatnie na stronie internetowej <http://www.imim.pl>. Pierwsza wersja bazy danych SURDAT obejmowała wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego i gęstości czystych metali, stopów dwuskładnikowych oraz wybranych stopów wieloskładnikowych, głównie na podstawie eutektyk Sn-Ag i Sn-Ag-Cu z dodatkami In, Bi, Sb. Prezentowane w bazie SURDAT wyniki badań uzyskano w trakcie realizacji:

- programu COST 531,
- sieci ELFNET, w której uczestniczyli członkowie Associated Phase Diagram and Thermodynamics Committee,
- programów badawczych, projektów i sieci, w których uczestniczył IMIM PAN we współpracy z instytutami przemysłowymi: Instytut Tele i Radiotechniczny (ITR) z Warszawy i Instytut Metali Nieżelaznych z Gliwic.



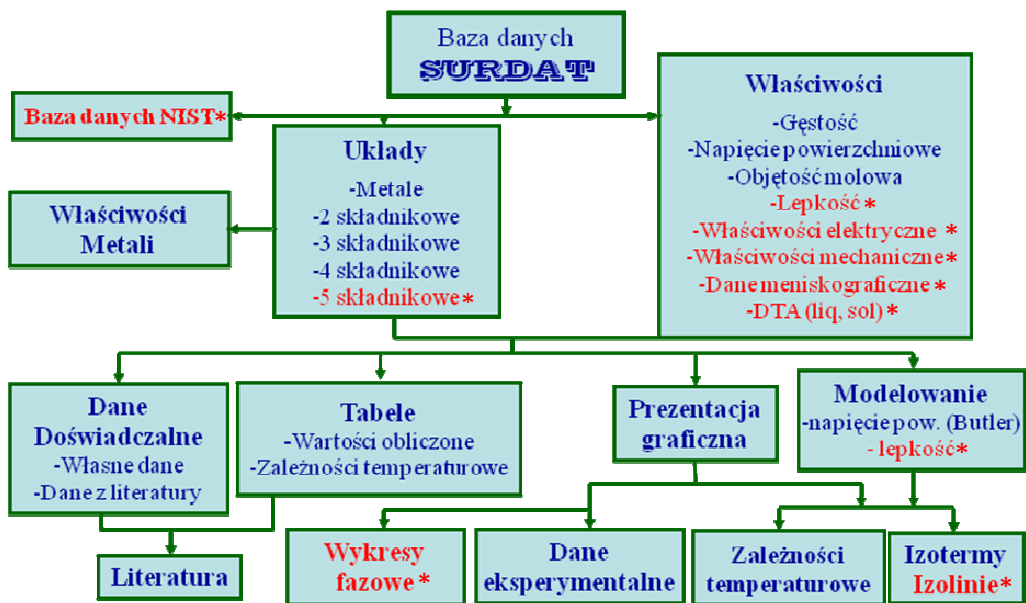
Rys. 1.1. Baza danych SURDAT wydana jako monografia w roku 2007 wraz z programem instalacyjnym [2007Mos3]

W 2006 roku baza danych SURDAT była prezentowana na 16 Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, USA, gdzie spotkała się z zainteresowaniem National Institute of Standards and Technology w Boulder Colorado, USA (NIST) [2006Mos4]. Po wydaniu monografii w 2007 roku, baza została zaprezentowana na 2 Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej, Postęp w Technologiach Lutowania we Wrocławiu [2007Deb1, 2007Deb2]. Od 2007 roku badania rozwijające bazę były kontynuowane w ramach projektu badawczego „Projekt MSWN 4582/BT08/2007/33”, a kolejne modyfikacje elementów bazy danych były publikowane i przedstawiane na zagranicznych i krajowych konferencjach [2007Mos4, 2007Gas1, 2008Gas1, 2009Gas1-3]. Podjęte przez autorów bazy danych starania doprowadziły do zainicjowania pracy nad wspólną bazą danych (SURDAT

wyd. 2007 połączoną z bazą NIST), której idea została przedstawiona w pracy [2010Gas1] oraz uzyskania możliwości włączenia do nowej wersji SURDAT 2 bazy NIST.

Do bazy SURDAT 2 wprowadzono wyniki badań meniskograficznych, uzyskane podczas wcześniejszych badań ze znaczącym wkładem polskich instytutów przemysłowych. Opracowano również oprogramowanie dla modelowania napięcia powierzchniowego i lepkości wieloskładnikowych stopów z wykorzystaniem ich właściwości termodynamicznych oraz właściwości fizycznych czystych metali. Zaproponowane zostały również własne nowe modele, które pozwalają uzyskać lepszą korelację z wartościami eksperymentalnymi, w porównaniu z wyznaczonymi wcześniej przedstawionymi w literaturze zależnościami [2009Gas3]. Współpraca z krajowymi instytutami przemysłowymi, pozwoliła poszerzyć bazę danych o właściwości charakteryzujące zwilżanie takie jak kąt zwilżania, czas i siłę zwilżania, napięcie międzyfazowe a także właściwości elektryczne i mechaniczne lutów i połączeń lutowanych elementów. Baza SURDAT 2 została uzupełniana nowymi wynikami uzyskanymi w toku realizacji programu COST MP0602 – HISOLD – Advanced solder materials for high temperature applications oraz o badania zwilżalności stopów eutektycznych Sn-Zn z dodatkami Bi, Sb i Li.

Nowe właściwości fizyko-chemiczne oraz nowe elementy składowe, których nie było w bazie opublikowanej w 2007 roku, zaznaczono symbolem * na schemacie możliwości bazy SURDAT 2 przedstawionym na rys. 1.2.



Rys. 1.2. Schemat możliwości dostępnych w bazie SURDAT 2

Baza danych SURDAT 2 zawiera dane dotyczące:

- gęstości (D),
- napięcia powierzchniowego (ST),
- objętości molowej (MV),
- lepkości (V),
- właściwości elektrycznych (RE, RY),
- właściwości mechanicznych (H, SS, TS, YM),
- charakterystyki meniskograficznej (WT, WA, IT),
- DTA (liq, sol),
- wykresów fazowych,

dla metali i stopów przedstawionych w tabeli 1.1. Dane te odnoszą się do 10 pierwiastków metalicznych, 29 układów dwuskładnikowych, 20

trójskładnikowych, 6 czteroskładnikowych oraz jednego układu pięcioskładnikowego. Symbolem * zaznaczono nowe układy, które były niedostępne w bazie SURDAT opublikowanej w 2007 roku.

Tabela 1.1. Metale i stopy zawarte w bazie danych SURDAT 2

Metale	Układy dwuskładnikowe		Układy trójskładnikowe		Układy cztero i pięcioskładnikowe
Pb	Pb - Sn	Ag - Sn	(Sn-Ag) _{eut} + In	(Sn-Ag) _{eut} + Bi	(Sn-Ag) _{eut} + Cu + Sb (Sn-Ag) _{eut} + Cu + Bi Ag-Cu-In-Sn * Bi-In-Sn-Zn * Bi-Cu-Sn-Zn * Bi-Sb-Sn-Zn * (Sn-Ag) _{eut} + Cu + Bi + Sb *
	Ag - In	Bi - Sn	(Sn-Ag) _{eut} + Cu	(Sn-Ag) _{eut} + Sb	
Sn	In - Sn	Ag - Bi	Ag-Bi-In *	Ag-Cu-In *	
	Sb - Sn	Sn - Zn	Ag-Sn-Zn *	Ag-Bi-In *	
In	Ag - Sb	Cu - Sn	Al-Sn-Zn *	Au-In-Sn *	
		Cu - Sb	Au-Sn-Zn *	Bi-Cu-Sn *	
Ag	Ag-Au *	Ag-Cu *	Bi-In-Sn *	Bi-Sb-Sn *	
Bi	Al-In *	Al-Sn *	Bi-Sn-Zn *	Cu-Sn-Ti *	
Sb	Al-Zn *	Au-Cu *	Cu-Sn-Zn *	Ga-In-Sn *	
Cu	Au-In *	Au-Sn *	In-Sb-Sn *	In-Sn-Zn *	
Zn	Bi-Cu *	Bi-In *			
Al	Bi-Zn *	Cu-In *			
Au	Cu-Ti *	Ga-In *			
	Ga-Sn *	In-Sb *			
	In-Zn *	Sn-Ti *			

W tabelach 1.2 ÷ 1.6 przedstawiono informację na temat dostępności danych dla poszczególnych układów. Znak + w danym układzie, nie oznacza kompletu danych dla danej właściwości. Przedstawia tylko informację, że w bazie dostępne są wybrane dane dla wybranej właściwości. Znak – oznacza brak jakichkolwiek danych dla wybranej właściwości. W tabeli 1.7 przedstawiono układy, dla których istnieją wyniki badań DTA.

Indeks symboli:

D – Gęstość,
ST – Napięcie powierzchniowe,
MV – Objętość molowa,
V – Lepkość,
RE – Rezystancja,
RY – Opór właściwy,
H – Twardość,
SS – Wytrzymałość na ścinanie,
TS – Wytrzymałość na rozciąganie,
YM – Moduł Younga,
WT – Czas zwilżania,
WF – Siła zwilżania,
CA – Kąt zwilżania,
IT – Napięcie międzyfazowe.

Tabela 1.2. Metale w bazie danych SURDAT 2

Lp	Metale	Właściwości									
		Fizykochemiczne				Elektryczne		Mechaniczne			
		D	ST	MV	V	RE	RY	H	SS	TS	YM
1	Ag	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
2	Al	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
3	Au	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
4	Bi	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
5	Cu	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
6	In	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
7	Pb	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
8	Sb	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
9	Sn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
10	Zn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-

Dla metali w bazie znajdują się również wybrane dane takie jak: masa atomowa, temperatura topnienia temperatura wrzenia, struktura krystaliczna (w temperaturze pokojowej), oraz promień kowalencyjny i atomowy.

Tabela 1.3. Układy dwuskładnikowe w bazie danych SURDAT 2

Lp.	Układ	PhD	Właściwości																
			Fizykochemiczne				Elektryczne			Mechaniczne				Meniskograficzne					
			D	ST	MV	V	RE	RY	H	SS	TS	YM	WT	WF	CA	IT			
1	Ag-Au	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	Ag-Bi	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	
3	Ag-Cu	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	Ag-In	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	Ag-Sb	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	Ag-Sn	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	
7	Al-In	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
8	Al-Sn	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
9	Al-Zn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10	Au-Cu	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11	Au-In	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	
12	Au-Sn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	
13	Bi-Cu	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
14	Bi-In	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	

Lp.	Układ	PhD	Właściwości															
			Fizykochemiczne				Elektryczne		Mechaniczne				Metalograficzne					
			D	ST	MV	V	RE	RY	H	SS	TS	YM	WT	WF	CA	IT		
15	Bi-Sn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-		
16	Bi-Zn	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
17	Cu-In	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
18	Cu-Sb	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
19	Cu-Sn	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-		
20	Cu-Ti	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
21	Ga-In	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
22	Ga-Sn	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
23	In-Sb	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
24	In-Sn	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-		
25	In-Zn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
26	Pb-Sn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-		
27	Sb-Sn	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-		
28	Sn-Ti	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
29	Sn-Zn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-		

Tabela 1.4. Układy trójskładnikowe w bazie danych SURDAT 2

Lp.	Układ	PhD	Właściwości															
			Fizykochemiczne				Elektryczne		Mechaniczne				Meniskograficzne					
			D	ST	MV	V	RE	RY	H	SS	TS	YM	WT	WF	CA	IT		
1	Ag-Bi-In	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	Ag-Bi-Sn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
3	Ag-Cu-In	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	Ag-Cu-Sn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
5	Ag-In-Sb	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	Ag-In-Sn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
7	Ag-Sb-Sn	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
8	Ag-Sn-Zn	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	
9	Al-Sn-Zn	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10	Au-In-Sn	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
11	Au-Sn-Zn	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
12	Bi-Cu-Sn	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
13	Bi-In-Sn	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
14	Bi-Sb-Sn	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	

Lp.	Układ	PhD	Właściwości																				
			Fizykochemiczne						Elektryczne			Mechaniczne						Mikroskopograficzne					
			D	ST	MV	V	RE	RY	H	SS	TS	YM	WT	WF	CA	IT							
15	Bi-Sn-Zn	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-		
16	Cu-Sn-Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
17	Cu-Sn-Zn	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	
18	Ga-In-Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	In-Sb-Sn	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	In-Sn-Zn	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-

Tabela 1.5. Układy czteroskładnikowe w bazie danych SURDAT 2

Lp	Układ	PhD	Właściwości																					
			Fizykochemiczne						Elektryczne			Mechaniczne						Mikroskopograficzne						
			D	ST	MV	V	RE	RY	H	SS	TS	YM	WT	WF	CA	IT								
1	Ag-Bi-Cu-Sn	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	
2	Ag-Cu-In-Sn	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
3	Ag-Cu-Sb-Sn	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Bi-Cu-Sn-Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
5	Bi-In-Sn-Zn	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Bi-Sb-Sn-Zn	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 1.6. Układy pięcioskładnikowe w bazie danych SURDAT 2

Lp	Układ	PhD	Właściwości														
			Fizykochemiczne				Elektryczne			Mechaniczne					Meniskograficzne		
			D	ST	MV	V	RE	RY	H	SS	TS	YM	WT	WF	CA	IT	
1	Ag-Bi-Cu-Sb-Sn	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+		

Tabela 1.7. Układy, dla których istnieją wyniki badań DTA

No	Układy dwuskładnikowe	Układy trójściadnikowe	Układy czteroskładnikowe	Układy pięcioskładnikowe
1	Ag-Sn	Ag-Cu-Sn	Ag-Bi-Cu-Sn	
2	Sn-Zn	Bi-Sn-Zn	Ag-Cu-In-Sn	-
3	-	Li-Sn-Zn	Bi-Sb-Sn-Zn	

2. Podstawy zwilżania materiałów lutowniczych

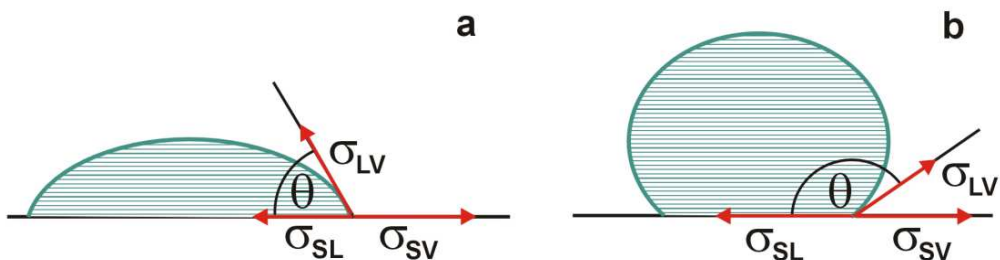
2.1. Zwilżalność

Zwilżalność jest właściwością określającą charakter połączenia między fazą ciekłą a stałą w układzie trzech faz, z których jedna jest stała (często traktowana jako tzw. podłoże), druga ciekła, a trzecia gazowa lub ciekła. Z układu sił powierzchniowych w punkcie usytuowanym na linii kontaktu trzech faz (rys. 2.1.1.) wynika kształt powierzchni fazy ciekłej oraz siła połączenia. Zwilżalność nie jest mierzalną wielkością fizyczną, przedstawia układ sił powierzchniowych w sposób opisowy. Mamy zatem do czynienia z dobrą lub słabą zwilżalnością, które to określenia mogą posłużyć co najwyżej do celów technologicznych.

Zwilżalność charakteryzowana jest przez tzw. kąt zwilżania θ , który jest mierzalną wielkością fizyczną. Rys. 2.1.1 przedstawia układ sił powierzchniowych występujących w przypadku kropli cieczy spoczywającej na poziomym, obojętnym chemicznie i nieodkształcalnym podłożu, w atmosferze gazu obojętnego. Siły odniesione są do jednostkowej powierzchni i w takiej postaci nazywane są napięciami międzyfazowymi. Oznaczone są one następująco:

- dla fazy stałej w kontakcie z gazem: σ_{SV} ,
- dla fazy ciekłej w kontakcie z gazem: σ_{LV} ,
- dla kontaktu fazy stałej i ciekłej: σ_{SL} .

Pierwsze dwie wielkości odnoszą się również do napięć powierzchniowych.



Rys. 2.1.1. Układ sił powierzchniowych dla układu: kropla cieczy – poziome podłoże – gaz. **a)** dobra zwilżalność, **b)** brak zwilżalności

Napięcie międzyfazowe związane jest z energią swobodną Gibbsa układu dwóch faz w następujący sposób:

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial G_{ij}}{\partial A} \right)_{T,P}, \quad (2.1.1)$$

gdzie A oznacza pole powierzchni granicy międzyfazowej.

Z układu napięć międzyfazowych przedstawionych na rys. 2.1.1 otrzymujemy następującą zależność, zwaną równaniem Younga:

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV} \cdot \cos \theta, \quad (2.1.2)$$

gdzie: θ oznacza kąt zwilżania.

Praca potrzebna do utworzenia połączenia o jednostkowej powierzchni dwóch faz, czyli praca adhezji W_a , określona jest przez równanie Dupré

$$W_a = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \quad (2.1.3)$$

gdzie W_a oznacza pracę adhezji,

Z połączenia wzorów (2.1.2) i (2.1.3) wynika wzór (2.1.4), zwany równaniem Younga – Dupré.

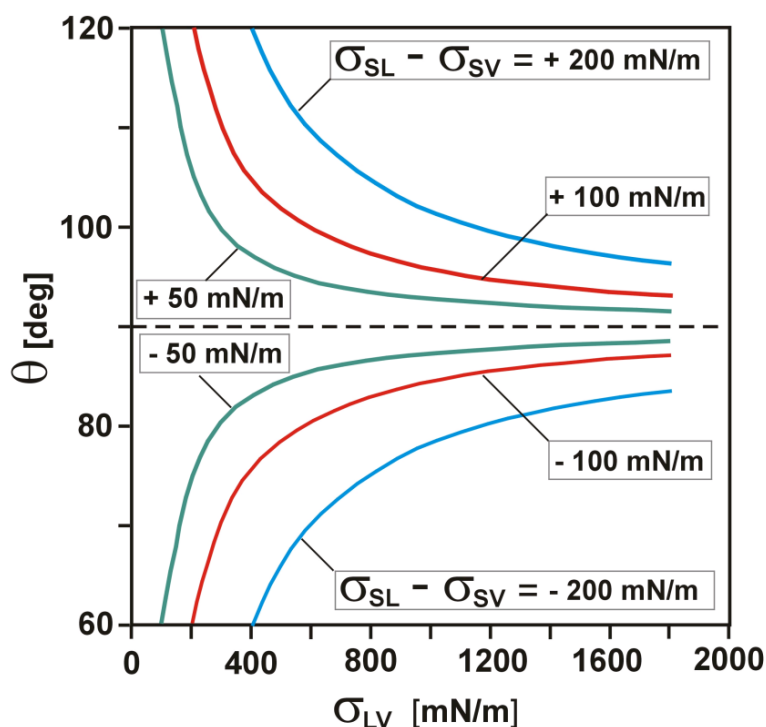
$$W_a = \sigma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (2.1.4)$$

Z równania (2.1.4) wynika, że ze wzrostem kąta zwilżania θ maleje praca adhezji, co uważane jest za spadek zwilżalności. Przyjęto uważać, że zwilżalność jest słaba dla kątów zwilżania przekraczających 90° , a dobra dla wyraźnie niższych od tej wartości granicznej.

Z równania Younga (2.1.2) wynika, że:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (2.1.5)$$

Rys. 2.1.2. ilustruje zależność między wielkością różnicy $(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$ i napięciem powierzchniowym cieczy σ_{LV} a kątem zwilżania θ . Widać z niego, że wystąpienie zwilżania ($\theta < 90^\circ$) zależy od znaku różnicy $(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})$, nie zaś od napięcia powierzchniowego cieczy.



Rys. 2.1.2. Zależność wartości kąta zwilżania od wartości napięć powierzchniowych i napięcia międzyfazowego w układzie trzech faz s-l-g, wyznaczona z równania Younga

Jednakże przy wyższych wartościach napięcia powierzchniowego cieczy niewielka zmiana wartości różnicy ($\sigma_{SV}-\sigma_{SL}$) może spowodować przejście od stanu zwilżania do braku zwilżania lub odwrotnie. Wartość σ_{SV} jest taka sama w przypadku układów danego podłoża z różnymi cieczami, zatem o zwilżalności decyduje wartość σ_{SL} . Im jest ona większa, tym lepsze zwilżanie.

W aspekcie praktycznym pojęcie zwilżalności związane jest z zastosowaniem w technologiach materiałowych. W pierwszym rzędzie dotyczy ono tworzenia trwałych połączeń różnych faz, przede wszystkim złączy lutowanych. Pokrywanie wyrobów stalowych ochronną warstwą cynku – galwanizacja ogniowa wymaga również osiągnięcia doskonałego zwilżania stali przez ciekły stop na bazie cynku. W produkcji różnego rodzaju kompozytów, np. włókien materiału ceramicznego w metalu (Al/Al₂O₃), duża zwilżalność decyduje o odpowiednich własnościach mechanicznych.

Zwilżalność jest również bardzo istotnym elementem, decydującym o przebiegu wysokotemperaturowych procesów metalurgicznych. W pierwszej kolejności można wymienić efekt typowy dla metalurgii stali, tj oddziaływanie pomiędzy drobnymi (na ogół 1 – 100 μm średnicy) cząstkami wydzieleni niemetalicznych, głównie tlenkowych, rzadziej azotkowych i siarczkowych, będących produktem odtleniania stali. Mała zwilżalność tych cząstek przez ciekłą stal powoduje, że mają one tendencję do tworzenia między sobą połączeń pod wpływem sił powierzchniowych. Takie połączenie dwóch cząstek w ciekłym metalu jest stabilne. Skutkiem jest postępująca aglomeracja cząstek, która ułatwia ich wypływanie zgodnie z prawem Stokesa [1992Muk].

Ten sam mechanizm odpowiada także za adhezję wydzieleni niemetalicznych do ceramicznych powierzchni agregatów metalurgicznych. Zjawisko to jest na ogół korzystne z punktu widzenia czystości stali, czasem jednak powoduje zarastanie kanałów o małych przekrojach, np. wylewu w krystalizatorze ciągłego odlewania stali. Podobne problemy są typowe również dla metalurgii aluminium.

Z powyższego opisu wynika, że w realnych procesach wzajemne usytuowanie 2 lub 3 faz w układzie, w którym występuje zwilżanie, może być bardzo zróżnicowane. Powierzchnia fazy stałej może mieć kształt płaski, kulisty lub cylindryczny; może być usytuowana pod różnym kątem do poziomu. Rzeczywiste warunki zwilżania faz w procesach technologii materiałowych odbiegają od przypadku idealnego, dla którego stosują się równania (2.1.2 – 2.1.4). Najistotniejsze różnice polegają na:

- Obecności zanieczyszczeń, które fizycznie modyfikują warunki kontaktu faz, jak warstwa zaadsorbowanego gazu na powierzchni stałej lub ciekłej, warstwa substancji będącej produktem utleniania (np. Al_2O_3 na powierzchni Al), drobne zanieczyszczenia obce.
- Działaniu składników fazy ciekłej, polegającym na obniżeniu napięcia powierzchniowego σ_{LV} przez jeden lub kilka pierwiastków, które gromadzą się w warstwie powierzchniowej. Szczególnie silny jest wpływ tlenu i siarki, które są typowymi składnikami powierzchniowo aktywnymi.
- Wystąpieniu reakcji chemicznej pomiędzy fazą stałą i ciekłą, której skutkiem może być:
 - a) zmiana składu chemicznego faz (szczególnie fazy ciekłej) w obszarze ich powierzchni styku,

b) zmiana charakteru powierzchni fazy stałej przez produkty reakcji, a w konsekwencji zmiana wartości napięć powierzchniowych σ_{sv} , oraz σ_{sl} .

- Wystąpieniu porowatości i nierówności powierzchni.

Praca adhezji jest równoważna zmianie energii swobodnej Gibbsa w procesie, w którym w stanie początkowym dwie fazy: stała i ciekła są rozdzielone, a w stanie końcowym tworzą połączenie. Praca ta złożona jest z części fizycznej i chemicznej. Część fizyczna związana jest wyłącznie z bilansem energii powierzchniowej, natomiast część chemiczna - z sekwencją procesów chemicznych, prowadzącą do powstania jednej lub kilku nowych faz. Równanie Younga – Dupré opisuje przypadek idealny, gdy nie występuje udział chemiczny. Jednakże w warunkach realnego eksperymentu, nawet gdy udział chemiczny jest do pominięcia, występują dodatkowe efekty, jak chropowatość powierzchni, obecność drobnych cząstek stałych czy gazów.

2.2. Czynniki kształtujące zwilżalność

Dodatkowym czynnikiem, modyfikującym stan równowagi w punkcie styku trzech faz jest obecność topnika. Zadaniem topnika jest przygotowanie powierzchni podłoża, które przez usunięcie zanieczyszczeń powinno spowodować obniżenie wartości σ_{sv} , a ponadto poprawę zwilżalności, czyli obniżenie wartości kąta zwilżania. Ciekły topnik, o ile wprowadzony jest w odpowiedniej ilości, stanowi trzecią fazę w układzie ze

stałym podłożem i ciekłym lutem. W tym przypadku równanie Younga przyjmuje postać:

$$\sigma_{SF} - \sigma_{SL} = \sigma_{LF} \cdot \cos \theta, \quad (2.2.1)$$

gdzie σ_{SF} oraz σ_{LF} oznaczają odpowiednio napięcia międzyfazowe stałe podłoże – topnik oraz ciekły lut – topnik. Napięcie międzyfazowe między podłożem a topnikiem określone jest przez zdolność topnika do rozpuszczania zanieczyszczeń.

Istotnym elementem modyfikującym zwilżalność jest obecność w ciekłym metalu pierwiastków powierzchniowo aktywnych, przede wszystkim tlenu, które zmieniają wartość napięcia powierzchniowego σ_{LV} , a także, w przypadku stosowania topnika, σ_{LF} . Takie działanie powoduje zmniejszenie kąta zwilżania. Z drugiej strony przy dużych prężnościach parcjalnych tlenu powierzchnia ciekłego lutowi zanieczyszczona jest tlenkiem w postaci ciekłej lub stałej, co drastycznie obniża zwilżalność. Dla przykładu praca [2007Sob] podaje wyniki badań zachowania ciekłej cyny umieszczonej na podłożu miedzianym. Przy ciśnieniu atmosferycznym, co oznacza znaczny stopień utlenienia obu powierzchni tworzących połączenie, kąt zwilżania wyniósł 136°. Można tu mówić o braku zwilżalności. Jeżeli natomiast test przeprowadzony jest przy znacznie obniżonym ciśnieniu $2 \cdot 10^{-4}$ Pa, wartość kąta zwilżania obniży się do 52°. W przypadku zastosowania dozownika, który usuwa mechanicznie zewnętrzną utlenioną warstwę cyny i przy obniżonym ciśnieniu można uzyskać kąt zwilżania 23°.

2.3. Zwilżalność jako cecha technologiczna – dynamika zwilżania

Jednym z warunków stosowalności równania Younga jest idealnie gładka i czysta powierzchnia podłoża. Zakłada się również, że nie występują chemiczne oddziaływania między fazami. W takich warunkach kształt kropli cieczy spoczywającej na podłożu, m.in. kąt zwilżania θ , nie powinny zmieniać się z czasem. W rzeczywistości obserwuje się z reguły obniżenie wartości kąta zwilżania z czasem kontaktu. Praca Mosera i in. [2011Mos1] podaje wyniki doświadczalnego oznaczania kąta zwilżania metodą leżącej kropli (eksperyment wg schematu przedstawionego na rys. 2.1.1), z których wynika, że dla stopów cyny zawierających ok. 3% Ag, ok. 0.5% Cu oraz 2 – 14 % In na podłożu Cu w temperaturze 250°C kąt zwilżania silnie maleje z czasem:

- 1) Po 4 s od początku eksperymentu wartości kąta zwilżania wynosiły 69-81°, podczas gdy po 600 s: 25 – 32°.
- 2) Zasadnicza zmiana wartości kąta zwilżania dokonuje się w czasie krótszym od 100 s.

Ponieważ powyżej przedstawiony efekt występuje powszechnie, pojawia się problem, czy za równowagową wartość kąta zwilżania uznać jego wartość początkową, czy końcową. Pierwsza dotyczy układu, w którym odgrywają rolę zanieczyszczenia powierzchni, np. zaadsorbowane gazy itp. Natomiast wartość końcowa może zawierać już w sobie efekt reakcji chemicznej między ciekłym metalem a podłożem. Z punktu widzenia jakości połączenia istotniejsza jest końcowa wartość kąta zwilżania.

2.3. Czas zwilżania

Pojęcie czasu zwilżania jako charakterystycznej mierzalnej wielkości dotyczy procedury pomiaru meniskograficznego, który praktycznie bezpośrednio określa wartość pionowej składowej siły powierzchniowej ($P \cdot \sigma_{LV} \cdot \cos\theta$), gdzie P oznacza długość linii kontaktu cieczy z zanurzonym materiałem stałym. Pojęcie to odnosi się do początkowego stadium procesu, gdy po zanurzeniu stałego elementu w ciekłym stopie siła powierzchniowa równoważy siłę wyporu. Luty bezołowiowe na bazie cyny, np. 91.4Sn/4.1Ag/0.5Cu/4In lub 88Sn/3.5Ag/4.5Bi/4In badane w temperaturze 245 °C wykazują wartości czasu zwilżania 0.7 – 0.8 s, tylko nieco większe, niż dla stopu 63Sn37Pb. Uważa się, że przy lutowaniu falowym czas zwilżania powinien być niższy niż 1 s, który to warunek spełniają stopy o dość zróżnicowanym składzie. Przy lutowaniu rozplwowym wymagany jest czas zwilżania niższy od 2 s.

Wpływ temperatury na czas zwilżania jest bardzo silny. Glazer [1995Gla] podaje, że eutektyka Sn-Bi zwilża miedź 5 razy szybciej w temperaturze 210 °C niż 170°C. W przypadku stopu Sn-Zn-Ag-Al-Ga gal w ilości 2% znacznie (o 1/3) skraca czas zwilżania w 220 °C. W wyższych temperaturach wpływ ten jest słabszy.

2.4. Siła zwilżania

Siła zwilżania wyznaczana jest w eksperymencie meniskograficznym. Działa ona na linii kontaktu trzech faz: ciekłego stopu, gazu i próbnika, który jest jednorodnym prętem o stałej powierzchni przekroju poziomego i obwodzie P . Wartość składowej pionowej siły zwilżania dana jest jako:

$$F_w = \sigma_{LV} \cdot P \cdot \cos\theta \quad (2.4.1)$$

W teście meniskograficznym rejestrowana jest suma wektorową składowej pionowej siły zwilżania próbnika i siły wyporu działającej na próbnik. Zerowa wartość siły zwilżania odnosi się do początku eksperymentu – zerowego zanurzenia próbnika. Przebieg krzywej zwilżania dla danego rodzaju stopu lutowniczego i próbnika przy stałej temperaturze zależy od obwodu próbnika i głębokości zanurzenia. Z tego powodu trudne jest porównanie wartości siły zwilżania dla różnych materiałów. Przedstawiane w literaturze wyniki badań siły zwilżania są zazwyczaj rzędu kilku mN.

2.5. Struktura połączenia lutu z podłożem

Wytworzenie połączenia lutowanego wymaga w pierwszej kolejności zwilżenia podłoża przez fazę ciekłą. Następnie z zasady tworzy się warstwa łącząca, zbudowana ze związków międzymetalicznych, co wymaga częściowego rozpuszczenia materiału podłoża przez ciekły lut. Warstwa ta ulega pogrubieniu z szybkością, która jest uwarunkowana dyfuzją składników powstającego związku. Szybkość wzrostu jest proporcjonalna do $t^{1/2}$ lub do $t^{1/3}$. Wpływ temperatury na szybkość wzrostu warstwy zależy od energii aktywacji dyfuzji.

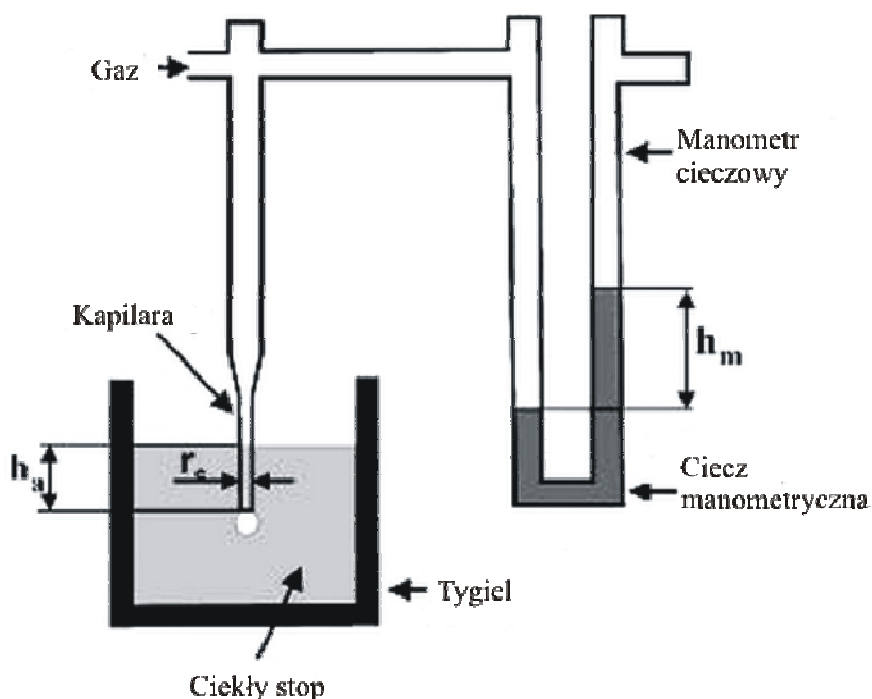
W przypadku stosowania cyny oraz eutektycznych stopów Sn-Cu, Sn-Ag i Sn-Bi, a także np. Sn-Ag-Cu tworzą się te same związki międzymetaliczne: Cu_3Sn od strony podłoża Cu oraz Cu_6Sn_5 od strony lutu. Ag i In nie tworzą w tym przypadku związków międzymetalicznych. Przy podłożu Ni powstają związki Ni_3Sn_2 i Ni_3Sn_4 . W przypadku stopów Sn-Zn

lub Sn-Zn-Bi występuje związek Cu_5Zn_8 , który tworzy warstwę na podłożu miedzianym [2006Liu2].

3. Metody eksperymentalne

3.1. Metoda maksymalnego ciśnienia w pęcherzykach gazu

Metoda ta pomimo swej prostoty jest jedną z najdokładniejszych technik pomiaru napięcia powierzchniowego. Umożliwia badania różnych materiałów w szerokim zakresie temperatur. Dużą zaletą metody maksymalnego ciśnienia w pęcherzykach gazu jest odnawianie się powierzchni po kolejnych pomiarach.



Rys. 3.1. Schemat metody maksymalnego ciśnienia w pęcherzykach gazu (m.b.). h_a – głębokość zanurzenia kapilary, h_m – wysokość słupa cieczy manometrycznej, r_c – promień kapilary

Zasada pomiaru napięcia powierzchniowego metodą maksymalnego ciśnienia pokazana jest na rys.3.1. Kapilara molibdenowa jest zanurzona w ciekłym metalu o gęstości ρ_c na głębokości h_a . Oczyszczony gaz wydmuchiwany z kapilary w formie pęcherzyka w chwili odrywania przyjmuje kształt półkuli o promieniu równym promieniowi kapilary. W chwili oderwania pęcherzyk ma promień większy od promienia kapilary, jednakże ciśnienie w jego wnętrzu jest już niższe od maksymalnego. Ciśnienie potrzebne do oderwania pęcherzyka tego gazu mierzone jest przy pomocy manometru różnicowego. Wartość napięcia powierzchniowego może być wyliczana za pomocą równania Schrödingera [1915Sch] (ma zastosowanie wówczas gdy $h_m/h_a < 0.2$), albo za pomocą metody opracowanej przez Sugdena [1922Sug]. Metodę tę oparto na wzorze:

$$a^2 = \frac{X \Delta P_{Max} \rho_m}{\rho_c} \quad (3.1.1)$$

gdzie: a – stała kapilary, ρ_m – gęstości cieczy manometrycznej, ρ_c – gęstości badanego stopu, h_m – wysokość słupa cieczy manometrycznej, h_a – głębokość zanurzenia kapilary.

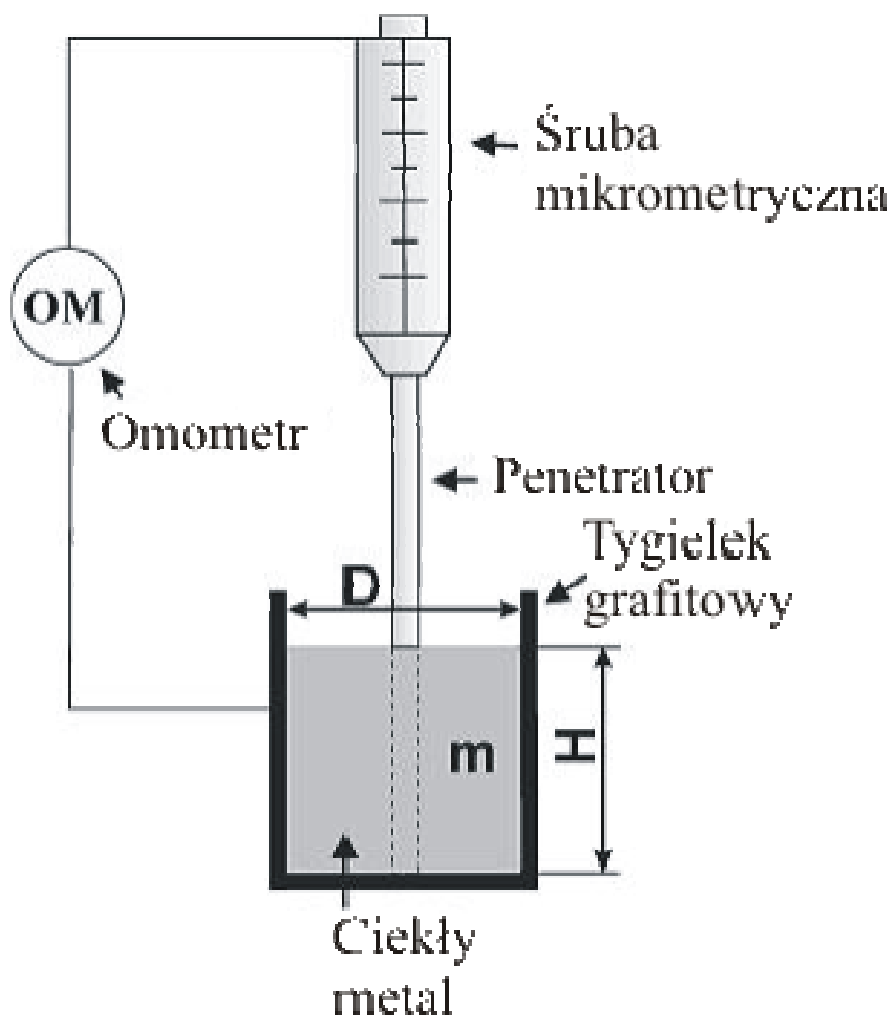
ΔP_{Max} oblicza się ze wzoru Laplace'a $\sigma = \Delta P_{max} \cdot \frac{r}{2}$, a użyty do obliczeń promień jest równy promieniowi wewnętrznemu kapilary gdy ta jest zwilżana przez ciecz, bądź też promieniowi zewnętrznemu gdy ciecz nie zwilża kapilary. Napięcie powierzchniowe wyliczamy ze wzoru:

$$\sigma = \frac{r}{2} (P_{max} - g \rho h_a) \quad (3.1.2)$$

Obliczenia prowadzi się na drodze kolejnych przybliżeń, biorąc za punkt wyjścia $X = r$ ($X = a^2/h$), otrzymujemy pierwsze przybliżenie stałej kapilary a_1 i wyznaczamy z tablic przeliczeniowych dla stosunku r/a_1 wielkość X/r

[1922Sug]. Następnie z wyznaczonej wartości \mathbf{X} wyliczane jest drugie przybliżenie stałej kapilary \mathbf{a}_2 , itd. Tak postępuje się aż do momentu gdy zmiany te będą znikome.

3.2. Metoda dylatometryczna



Rys.3.2. Schemat metody dylatometrycznej

Zasada pomiaru gęstości metodą dylatometryczną przedstawiona jest na rys. 3.2. Badany stop o masie m jest umieszczany w tyglu grafitowym o średnicy wewnętrznej D . Po roztopieniu metalu i osiągnięciu temperatury pomiarowej T wolframowy penetrator jest przesuwany przy pomocy śruby

mikrometrycznej do momentu zetknięcia się z lustrem ciekłego stopu. Moment ten rejestrowany jest przez pomiar zmiany oporu elektrycznego, za pomocą omomierza. Następnie penetrator przesuwany jest do momentu, w którym następuje jego zetknięcie z dnem tygla (opór na śrubie mikrometrycznej). Z różnicy odległości między dwoma pozycjami śruby mikrometrycznej określa się wysokość ciekłego metalu **H** w tyglu w danej temperaturze **T**. Znając masę stopu oraz średnicę tygla, gęstość stopu oblicza się z następującej relacji:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2.1)$$

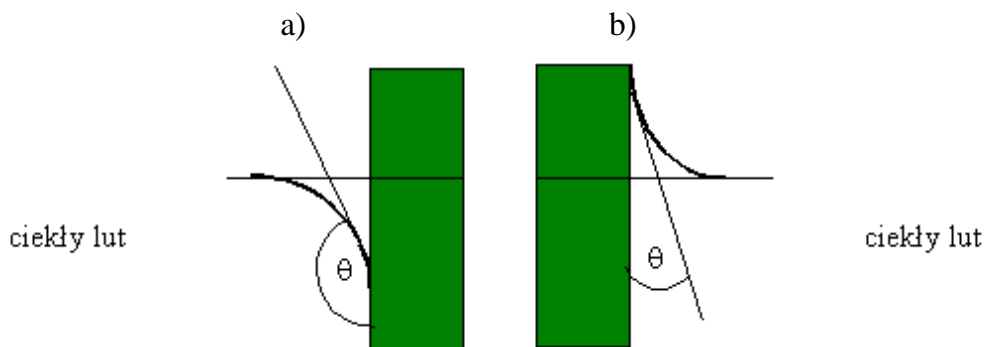
$$V = \frac{\pi D^2 H}{4} \quad (3.2.2)$$

w której **m** jest masą ciekłego metalu, **ρ** jest gęstością, **D(T)** średnicą tygla w temperaturze pomiaru **T** natomiast **H(T)** wysokością metalu (stopu) w tyglu. Należy podkreślić, że średnica tygla **D** jest każdorazowo korygowana przy zmianie temperatury pomiaru przez wykorzystanie współczynników rozszerzalności liniowej grafitu.

3.3. Metoda meniskograficzna

Badania meniskograficzne są używane do obserwacji dynamicznego procesu zwilżania poprzez pomiar siły, która działa pomiędzy zanurzonym próbnikiem a ciekłym lutem w zadanym okresie czasu. Stanowią one w pewnym sensie symulację pierwszego etapu lutowania, gdy stop lutowniczy jest jeszcze ciekły.

3.3.1. Fizyczne podstawy pomiarów meniskograficznych



Rys. 3.3.1. Przypadki zwilżania a) Powierzchnia nie zwilżona $\theta > 90^\circ$, b) powierzchnia zwilżona $\theta < 90^\circ$

Na rysunku 3.1.1 przedstawione są dwa przypadki występujące przy zanurzeniu próbника w ciekłym stopie. Na rys. 3.1.1a stała powierzchnia próbника nie jest zwilżana przez stop, podczas gdy na rys. 3.1.1b występuje zwilżanie. Charakter oddziaływania między powierzchnią stałą a stopem zależy jest od zespołu napięć powierzchniowych (lub międzyfazowych), które kształtują się w wyniku molekularnego oddziaływania między:

- fazą stałą i fazą ciekłą - σ_{SL}
- fazą stałą i fazą gazową - σ_{SV}
- fazą ciekłą i fazą gazową - σ_{LV} ,

- lub σ_{SF} oraz σ_{LF} , gdy zamiast fazy gazowej występuje topnik.

Stan równowagi tego układu opisuje równanie Younga:

$$\sigma_{SV} + \sigma_{SL} + \sigma_{LV} = 0 \quad (3.3.1)$$

gdzie: σ_{SV} - napięcie międzyfazowe między podłożem a fazą gazową,

σ_{SL} - napięcie międzyfazowe między ciekłym stopem a podłożem,

σ_{LV} - napięcie powierzchniowe między ciekłym stopem a fazą gazową.

W przypadku zastosowania topnika równanie opisujące stan równowagi przyjmuje postać:

$$\sigma_{SF} + \sigma_{SL} + \sigma_{LF} = 0 \quad (3.3.2)$$

gdzie: σ_{SF} - napięcie międzyfazowe między podłożem a topnikiem,

σ_{LF} - napięcie międzyfazowe między ciekłym stopem a topnikiem.

Jeżeli próbnik jest zwilżany przez stop, metoda meniskograficzna wyznacza i rejestruje w sposób ciągły różnicę wartości składowej pionowej siły zwilżania pochodzącej od napięcia powierzchniowego F_w i siły wyporu F_g :

$$F_r = F_w - F_g \quad (3.3.3)$$

gdzie: F_r - mierzona siła wypadkowa

F_w - składowa pionowa siły zwilżenia

F_g - siła wyporu.

W stanie równowagi powyższą zależność można zapisać posługując się wyrażeniem na siłę zwilżania wg Laplace'a [1989Kle]:

$$F_r = \sigma_{LV} \cdot l \cdot \cos \theta - \rho \cdot V \cdot g \quad (3.3.4)$$

lub w przypadku stosowania topnika:

$$F_r = \sigma_{LF} \cdot l \cdot \cos \theta - \rho \cdot V \cdot g \quad (3.3.5)$$

gdzie:

F_r – wartość siły mierzonej przez układ meniskograficzny,

σ_{LV} - napięcie powierzchniowe między ciekłym stopem a fazą gazową (powietrze),

σ_{LF} – napięcie międzyfazowe między ciekłym stopem a topnikiem,

L – obwód próbki (w przekroju poziomym),

ρ - gęstość stopu lutowicznego w temperaturze pomiaru,

P – pole powierzchni przekroju poziomego próbki,

h – głębokość zanurzenia próbki,

g – stała grawitacji ($9,81 \text{ m/s}^2$).

Powyższe zależności (3.3.3-3.3.5) stanowią podstawę dwóch najważniejszych aplikacji metody meniskograficznej:

- pomiaru napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego (w przypadku stosowania topnika) ciekłego stopu,
- pomiaru czasu zwilżania i siły zwilżania w eksperymencie, symulującym rzeczywisty proces lutowania.

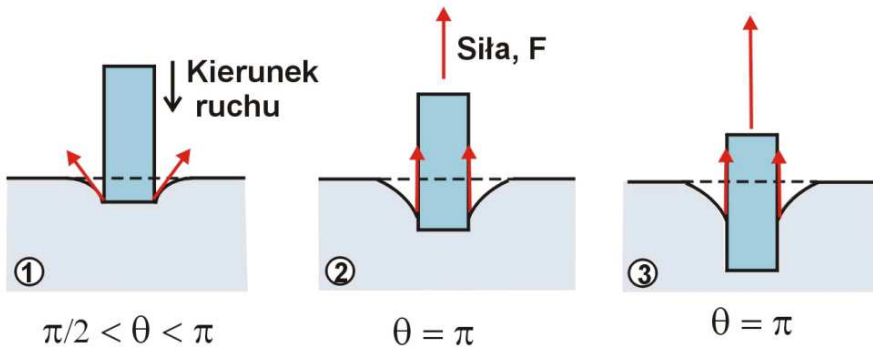
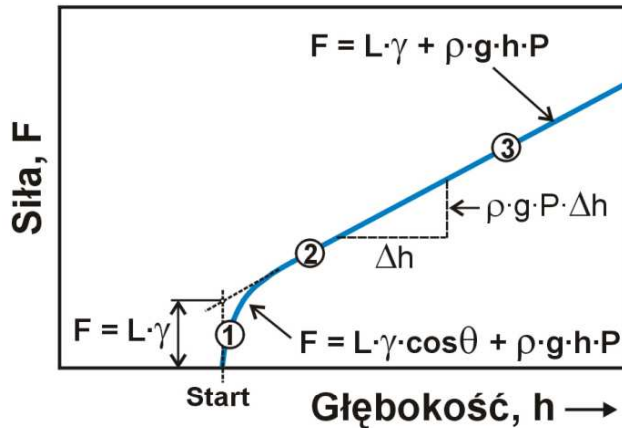
3.3.2. Pomiar napięcia powierzchniowego i międzyfazowego lutu metodą Miyazaki [1997Miy]

Metoda ma charakter dynamiczny i polega na zanurzaniu pionowo ze stałą szybkością, w ciekłym lucie próbnika wykonanego z niezwilżalnego przez ciekły stop materiału, np. Al_2O_3 lub teflonu. Kąt zwilżania próbnika θ jest początkowo nieco mniejszy od π (180°), lecz po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości zanurzenia osiąga wartość π , co odpowiada

całkowitemu zanikowi zwilżalności. Pochodząca od napięcia powierzchniowego siła działająca na próbnik skierowana jest od tego momentu pionowo w górę. W układzie: próbnik – ciekły lut – atmosfera działają następujące siły pionowe:

- ciężar próbника,
- siła wyporu,
- siła pochodząca od napięcia powierzchniowego.

Ciężar próbника równoważony jest zazwyczaj przy kalibracji meniskografu tj. urządzenia rejestrującego siły w procesie zwilżania, a więc nie uwzględniany w trakcie pomiaru. Wartości pozostałych dwóch sił zależą od głębokości zanurzenia próbника, jego obwodu oraz napięcia powierzchniowego między ciekłym stopem a powietrzem lub napięcia międzyfazowego między ciekłym stopem a topnikiem, w przypadku użycia topnika do badań. Przy całkowitym braku zwilżania siła działająca na próbnik jest wprost proporcjonalna do głębokości zanurzenia. Na wykresie $F_r = f(h)$ będzie to linia prosta (rys.3.3.2). Wynika z tego, że rzędna umownego punktu przejścia wykresu $F_r = f(h)$ w linię prostą (określona przez ekstrapolację) wyznacza wartość napięcia powierzchniowego ciekłego stopu w powietrzu lub napięcia międzyfazowego ciekły stop/topnik, jeśli do pomiarów użyje się topnika.



Rys.3.3.2. Schemat metody meniskograficznej wg Miyazaki [1997Miy]

Podstawowym warunkiem poprawnego pomiaru napięcia powierzchniowego (lub międzyfazowego) przy zastosowaniu tej metody jest osiągnięcie stanu zupełnej niezwilżalności próbника przez stop. Decydują o tym zarówno właściwości powierzchniowe materiału próbника, jak też właściwości użytego topnika, a bezpośrednie stwierdzenie stopnia zwilżania jest w eksperymencie meniskograficznym praktycznie niemożliwe. Wynika z tego, że pomiar napięcia powierzchniowego wymaga doboru optymalnego materiału próbника oraz topnika dla danego stopu. Z badań przedstawionych w pracy Miyazaki [1997Miy] wynika, że w eksperymencie bez użycia topnika niepożądane zwilżanie pojawia się dla pięciu badanych materiałów

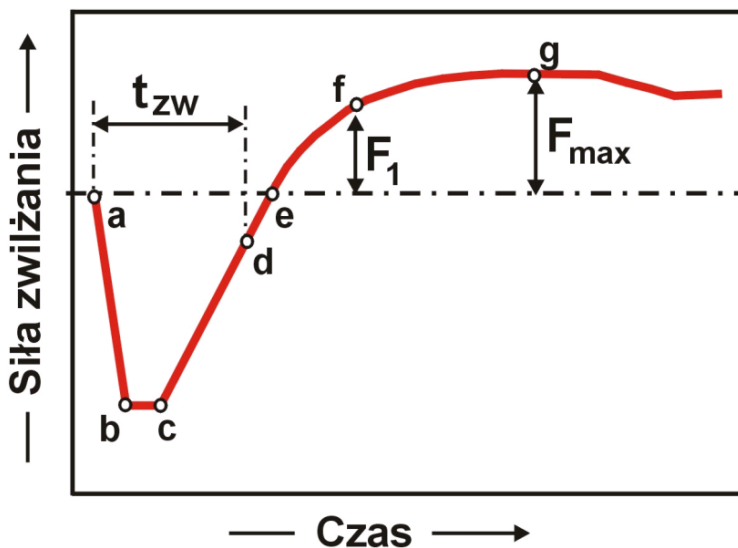
próbnika, a jedynym wyjątkiem jest zachowanie Al_2O_3 .

Efekt użycia różnych topników pokazano w publikacji [2004Gas2], gdzie zmierzono napięcie międzyfazowe dla eutektyki Sn-Ag i dodatkowo także dla eutektyki Sn-Pb z 8 różnymi topnikami. Kryterium wyboru najlepszego topnika była stosunkowo niska wartość napięcia międzyfazowego uzyskana w wyniku pomiaru, oraz mały rozrzut wyników.

3.3.3. Pomiar czasu zwilżania i siły zwilżania

Druga aplikacja metody meniskograficznej stanowi symulację przebiegu procesu lutowania i polega na wyznaczeniu krzywej zwilżania dla nieruchomego próbника zanurzonego w ciekłym stopie. Krzywa zwilżania przedstawia zmianę siły działającej na zanurzony próbnik ze strony ciekłego stopu. Ciężar próbki jest zrównoważony przy kalibracji meniskografu i nie jest brany pod uwagę w analizie. Przykładowa krzywa zwilżania przedstawiona jest na rys.3.3.3. Składowa pionowa siły niezwilżającej, czyli odpychającej ($\cos\theta < 0$) przyjmuje na wykresie wartości ujemne. Siła zwilżająca przyjmuje wartości dodatnie.

Eksperyment rozpoczyna się od doprowadzenia do kontaktu próbника z powierzchnią ciekłego stopu (punkt **a**). Następnie próbnik zanurzany jest w stopie do ustalonego poziomu.



Rys.3.3.3. Typowa krzywa zwilżania uzyskana podczas testu meniskograficznego z próbnikiem zanurzonym do zadanej głębokości

Odcinek **b-c** o stałej wartości siły zwilżania odpowiada czasowi potrzebnemu do osiągnięcia przez próbnik temperatury stopu, a także czasowi potrzebnemu do aktywacji topnika (m. in. odparowanie rozpuszczalnika). W zależności od właściwości cieplnych próbniaka i rodzaju topnika czas ten może być znacznie zredukowany, a nawet lutowanie może się rozpocząć jeszcze w trakcie zanurzania próbniaka.

Następnie lut zaczyna zwilżać powierzchnię próbniaka, a zatem kąt zwilżania zmniejsza się. W punkcie **d** powierzchnia stopu wraca do poziomu, a kąt θ osiąga wartość 90° . W kierunku pionowym działa wtedy wyłącznie siła wyporu. Czas, jaki upłynął od początku zanurzania do tego punktu nazywany jest czasem zwilżania (t_{zw}). W punkcie **e** mierzona siła wypadkowa osiąga wartość zero, tj. siła wyporu równoważy siłę zwilżania. Punkt **f** określa siłę F_1 , jaka została osiągnięta po upływie czasu 1 s. W punkcie **g** siła zwilżania osiąga maksymalną wartość, a zatem kąt zwilżania

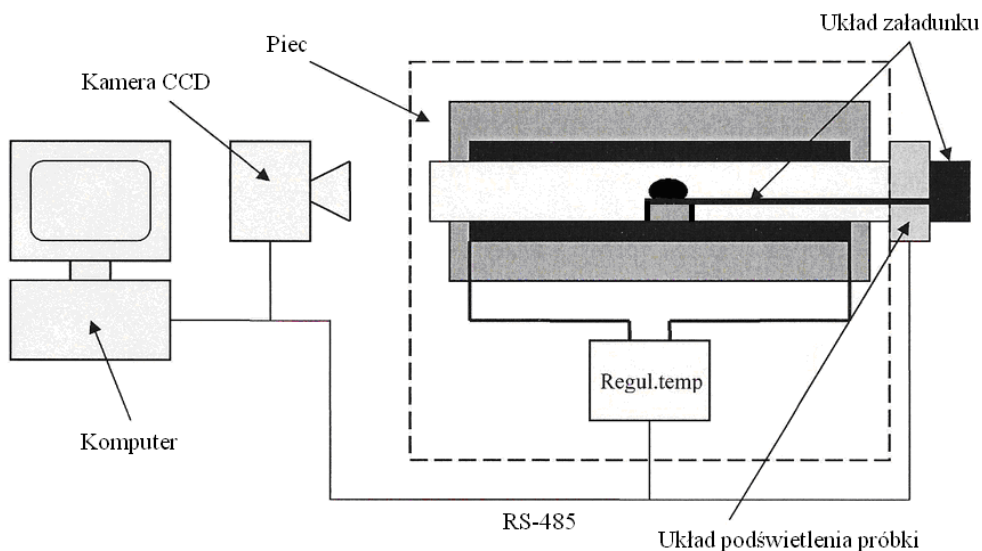
przyjmuje wartość minimalną. W dalszym przebiegu eksperymentu siła zwilżania może się nieco obniżyć, np. na skutek reakcji stopu z próbnikiem.

Wyniki badań meniskograficznych, które zostaną przedstawione w obecnym opracowaniu zostały uzyskane przy użyciu dwóch urządzeń, zainstalowanych w Instytucie Tele i Radiotechnicznym: Solderability Tester MENISCO ST 60 produkowany przez Metronelec (Francja) oraz Solderability Tester Mk6^A produkcji General Electric (USA). Pierwsze posłużyło do wyznaczania wartości napięcia powierzchniowego i międzyfazowego metodą Miyazaki [1997Miy] przy użyciu niezwilżalnego próbnika. Przy pomocy drugiego urządzenia, z zastosowaniem miedzianych, zwilżalnych próbek wyznaczono siłę i czas zwilżania, a korzystając z wartości uprzednio otrzymanego napięcia międzyfazowego obliczono kąty zwilżania.

3.4. Metoda leżącej kropli

3.4.1. Aparatura do badania zwilżalności metodą leżącej kropli

Urządzenie do badań zwilżalności schematycznie przedstawiono na rys. 3.4.1. Aparatura ta składa się z pieca rurowego w układzie poziomym wyposażonego w mechanizm załadunkowy umożliwiający transfer próbki z załadkowej („zimnej”) strefy pieca do strefy pomiarowej („gorącej”), w której wykonywane jest badanie oraz kamery do rejestracji obrazów. Piec i kamera połączone są z komputerem wyposażonym w oprogramowanie do rejestracji zdjęć i sterowania temperaturą w piecu.



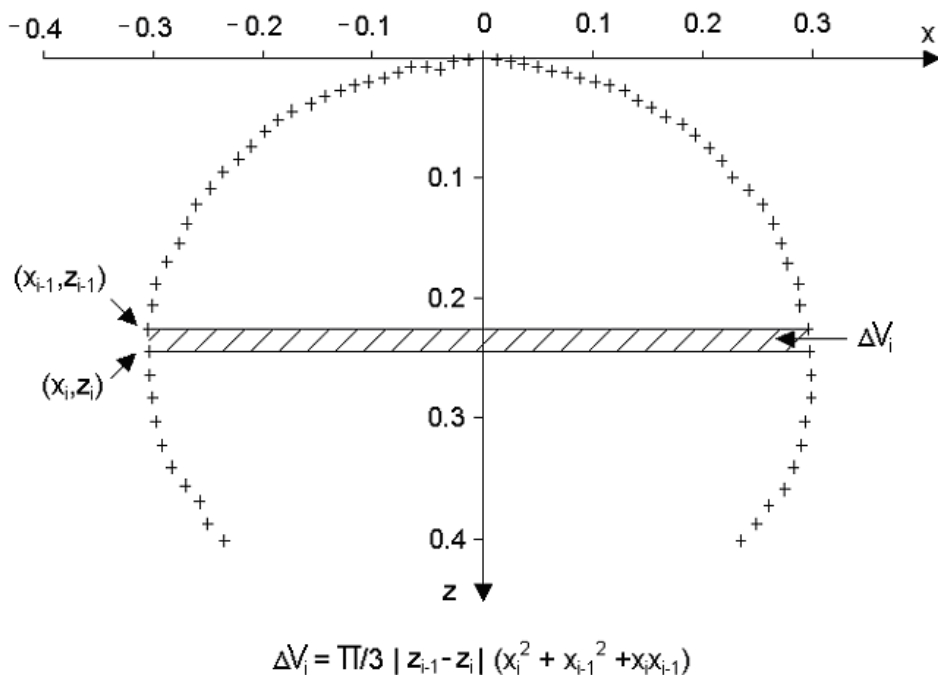
Rys. 3.4.1. Schemat aparatury do badania kąta zwilżania

Oprócz badań zwilżalności (pomiaru kąta zwilżania), urządzenie umożliwia wykonywanie pomiarów gęstości i napięcia powierzchniowego metodą leżącej kropli. Wykonywanie pomiarów możliwe jest w zakresie temperatur do 500 °C, w warunkach obniżonego ciśnienia, w atmosferze gazu ochronnego (Ar lub N₂), lub w powietrzu w obecności topnika lub bez. Przed wykonaniem pomiaru badana próbka metalu lub stopu, uprzednio oczyszczona mechanicznie i odtłuszczona acetonem, umieszczana jest na przygotowanym, gładkim, poziomym podłożu. Próbka wraz z podłożem umieszczana jest w części załadowniczej pieca. W zależności od potrzeb ogrzewanie próbki może być prowadzone w dwóch wariantach tj. „wolnym” i „szybkim”. W wariantcie „wolnym”, po załadowaniu próbki do części załadowniczej i szczelnym zamknięciu pieca oraz ustaleniu odpowiedniej atmosfery ochronnej, próbka przemieszczana jest do części centralnej – pomiarowej, i nagrzewana jest równomiernie z nagrzewaniem się wnętrza pieca. W wariantcie „szybkim”, po zamknięciu pieca nagrzewanie części pomiarowej prowadzone jest w czasie, kiedy próbka pozostaje w części załadowniczej. Po osiągnięciu przez część pomiarową zadanej temperatury, za pomocą mechanizmu załadowniczego próbka jest przemieszczana z części załadowniczej „zimnej” do części pomiarowej „gorącej”. Nagrzanie próbki do zadanej temperatury możliwe jest w ciągu kilkadziesiąt sekund, zamiast kilkadziesiąt minut w wariantcie „wolnym”. Elementem wpływającym na poprawę szybkości nagrzewania próbki jest specjalny blok wykonany z miedzi, umieszczony w pomiarowej części pieca, który służy za rezerwuar ciepła. Przy tym sposobie ogrzewania transport ciepła do podłoża i próbki odbywa się nie tylko na drodze konwekcji i radiacji, ale także przewodnictwa.

Do sterowania pomiarem służy specjalny program komputerowy, który umożliwia:

- zaprogramowanie temperatur pomiaru poprzez zadanie tzw. schodkowego profilu temperatur, w którym można realizować zmiany temperatury w piecu w górę i w dół;
- zaprogramowanie czasu trwania pomiaru, w tym ustalenie czasu trwania pomiaru w poszczególnych temperaturach;
- zaprogramowanie ilości wykonywanych zdjęć w poszczególnych etapach – zdjęcia mogą być wykonywane w odstępie czasowym 1 s lub większym;
- rejestrację czasu i temperatury pomiaru (temperatury mierzonej przy próbce, przy elementach grzewczych pieca).

Po zakończeniu pomiaru (zrealizowaniu profilu temperatur i zakończeniu rejestracji zdjęć) program wykonuje analizę obrazu (obróbkę zarejestrowanych zdjęć). Tak otrzymany zbiór współrzędnych opisujących kształt kropli (wiedząc, że kropla jest figurą obrotową z jedną pionową osią symetrii, przechodzącą przez najwyższy punkt kropli), wykorzystywany jest do obliczenia gęstości i napięcia powierzchniowego.



Rys. 3.4.2. Schemat ilustrujący metodę obliczania objętości leżącej kropli [2004Kuc1]

Rysunek 3.4.2 wyjaśnia ideę przyjętej metody obliczeń gęstości. Gęstość obliczana jest na podstawie sumy elementarnych objętości zawartych pomiędzy płaszczyznami kół wyznaczonych poprzez obrót par przeciwległych punktów wokół osi symetrii kropli, zgodnie z zależnością:

$$\rho = \frac{m}{\sum_i \Delta V_i} \quad (3.4.1)$$

gdzie: m - masa badanej próbki, $\sum_i \Delta V_i$ - objętość kropli.

Napięcie powierzchniowe obliczane jest za pomocą specjalnego programu komputerowego, który numerycznie rozwiązuje równanie Laplace'a dla zestawu punktów opisujących kształt kropli. Wartość napięcia

powierzchniowego związana jest z kształtem kropli za pomocą równania Laplace'a:

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\sigma}{R_0} + \rho g z \quad (3.4.2)$$

R_0 - promień krzywizny kropli w jej najwyższym punkcie, R_1 i R_2 - promienie krzywizny kropli w dwóch wzajemnie prostopadłych płaszczyznach przechodzących przez wierzchołek kropli, ρ - gęstość, g - stała grawitacji, z - współrzędna pionowa.

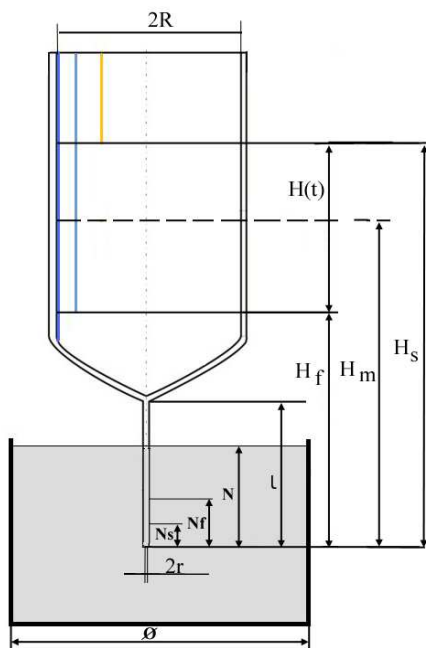
Napięcie powierzchniowe obliczono za pomocą programu komputerowego opartego na metodzie opracowanej przez Rotenberga i współpracowników [1983Rot1]. Autorzy tej pracy zaproponowali numeryczne rozwiązanie równania Laplace'a polegające na dopasowaniu wygenerowanej krzywej do punktów otrzymanych z eksperymentu. Miarą dopasowania krzywej do danych eksperymentalnych jest suma kwadratów odległości punktów eksperymentalnych od wygenerowanej krzywej.

3.5. Pomiar lepkości metodą wypływu kapilarnego

Pomiar lepkości metodą wypływu cieczy przez kapilarę opiera się na prawie Hagen-Poiseullea, które stwierdza, że szybkość laminarnego wypływu cieczy jest odwrotnie proporcjonalna do współczynnika lepkości oraz długości kapilary a wprost proporcjonalna do różnicy ciśnienia pomiędzy końcem kapilary a powierzchnią cieczy w zbiorniku i promienia kapilary w 4 potęgze. Równanie to wyrażone jest poniższym wzorem:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi \Delta p r^4}{8 \eta l} \quad (3.5.1)$$

V - objętość cieczy [m³] jaka wypłynęła po czasie t [s], Δp – różnica ciśnień [Pa], r – promień kapilary [m], η – współczynnik lepkości [mPa*s], l – długość kapilary [m].



Rys.3.5.1. Schemat metody pomiaru lepkości

Mierząc V , t oraz Δp można, po przekształceniu równania (3.5.1), obliczyć współczynnik lepkości dynamicznej z następującego równania:

$$\eta = \frac{\pi r^4 t}{8 l V} \Delta p \quad (3.5.2)$$

Prawo Hagen-Poiseullea w postaci (3.5.2) można stosować do wyznaczania η tylko w przypadku, gdy ciecz wypływa z kapilary pod wpływem stałej różnicy ciśnienia Δp między końcem kapilary i powierzchnią cieczy w rezerwarze. Należy zatem zapewnić, aby w rezerwarze panowało ciśnienie znacznie większe niż hydrostatyczne. Ponadto średnica rezerwuaru powinna być na tyle duża, aby wypływ bardzo małych objętości cieczy nie powodował znaczącej zmiany ciśnienia Δp , na skutek zmiany ciśnienia hydrostatycznego.

W przypadku swobodnego wypływu cieczy pod wpływem zmieniającego się ciśnienia hydrostatycznego (obniżanie się wysokości słupa cieczy H w rezerwarze), zarówno objętość V jak i ciśnienie Δp oraz wysokość cieczy w rezerwarze H są funkcjami czasu: $V=V(t)$, $\Delta p=\Delta p(t)$ oraz $H=H(t)$ a równanie (3.5.1) przyjmuje następującą postać:

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{\pi \Delta p_1(t) r^4}{8 \eta l} \quad (3.5.3)$$

w którym $\Delta p_1(t)$ jest ciśnieniem w czasie t .

Ponieważ ciśnienie hydrostatyczne zmienia się, gdy zmianie ulega wysokość słupa cieczy $H(t)$ w rezerwarze (Rys. 3.5.1), zatem równanie (3.5.3) należy zapisać w postaci:

$$\frac{\pi R^2 dH(t)}{dt} = \frac{\pi \rho g r^4}{8 \eta l} H(t) \quad (3.5.4)$$

z którego wynika:

$$\frac{dH(t)}{H(t)} = \frac{\pi \rho g r^4}{8 \eta l R^2} dt \quad (3.5.5)$$

Po wprowadzeniu do równania (3.5.5) stałej α równej:

$$\alpha = \frac{\pi \rho g r^4}{8 \eta l R^2} \quad (3.5.6)$$

sprowadza się ono do następującej postaci:

$$\frac{dH(t)}{H(t)} = \alpha dt \quad (3.5.7)$$

Można z niej wyznaczyć wysokość słupa H_f cieczy w rezerwarze (Rys.3.5.1), czyli ciśnienie hydrostatyczne w dowolnym czasie t podczas swobodnego wypływu cieczy z rezerwaru. Całkując, bowiem obustronnie równanie (3.5.7) w zakresie czasu od 0 do t oraz od H_s do H_f ,

$$\int_{H_s}^{H_f} \frac{dH(t)}{H(t)} = \int_0^t \alpha dt \quad (3.5.8)$$

dochodzi się stąd do zależności (3.5.9):

$$\ln \frac{H_f}{H_s} = -\alpha t \quad (3.5.9)$$

a następnie (3.5.10)

$$\mathbf{H}_f = \mathbf{H}_s \exp(-\alpha t) \quad (3.5.10)$$

która pozwala obliczyć wysokość słupa cieczy w rezerwarze po czasie t (Rys. 3.5.1). Wyznaczając zatem czas wypływu różnych objętości cieczy ze zbiornika przez kapilarę, można dobrać parametr α równania (3.5.10) a następnie obliczyć lepkość z zależności (3.5.6).

Ponieważ eksperyment prowadzony jest w ten sposób, że mierzony jest czas wypływu określonej objętości cieczy, jaka mieści się pomiędzy wysokościami \mathbf{H}_s i \mathbf{H}_f rezerwuaru (Rys. 3.5.1), można zastąpić zmianę wysokości od \mathbf{H}_s do \mathbf{H}_f w czasie t wartością średnią \mathbf{H}_m , która obliczana jest, jako pole powierzchni \mathbf{S} pod krzywą (3.5.10) podzielone przez czas wypływu cieczy t . Obliczając w pierwszym kroku \mathbf{S} , jako poniższą całkę:

$$\mathbf{S} = \int_0^t \mathbf{H}_s \exp(-\alpha t) dt = -\frac{\mathbf{H}_s}{\alpha} e^{-\alpha t} - \frac{\mathbf{H}_s}{\alpha} \quad (3.5.11)$$

po podzieleniu przez t otrzymuje się wartość średnią (zastępczą) wysokości \mathbf{H}_m :

$$\mathbf{H}_m = \frac{\mathbf{S}}{t} = \frac{\mathbf{H}_s}{\alpha t} (1 - e^{-\alpha t}) \quad (3.5.12)$$

Po wstawieniu do (3.5.12) zależności (3.5.9) i (3.5.10), wyznaczone zostaje równanie na wysokość zastępczą \mathbf{H}_m :

$$\mathbf{H}_m = \frac{(\mathbf{H}_s - \mathbf{H}_f)}{\ln \mathbf{H}_s - \ln \mathbf{H}_f} \quad (3.5.13)$$

która jest funkcją wysokości początkowej - \mathbf{H}_s ($t=0$) oraz końcowej - \mathbf{H}_f po czasie t , w którym objętość cieczy \mathbf{V} wypłynie z rezerwuaru do zbiornika dolnego pod zmieniającym się ciśnieniem hydrostatycznym $\Delta p_1(t)$:

$$\Delta p_1 = \rho g \frac{(H_s - H_f)}{\ln H_s - \ln H_f} \quad (3.5.14)$$

Po podstawieniu wyrażenia (3.5.14) do (3.5.2) i uwzględnieniu poprawki Hagenbacha η_H [1983Sch] na spadek energii kinetycznej strugi cieczy, którą oblicza się z poniższego wzoru:

$$\eta_H = -\frac{V\rho}{8\pi l t} \quad (3.5.15)$$

otrzymuje się następujące równanie:

$$\eta = \frac{\pi r^4 t \rho g (H_s - H_f)}{8 l V (\ln H_s - \ln H_f)} - \frac{V\rho}{8\pi l t} \quad (3.5.16)$$

Pozwala ono obliczyć współczynnik lepkości dynamicznej cieczy o gęstości ρ na podstawie eksperymentu, w którym objętość cieczy V zajmująca w rezerwarze przestrzeń pomiędzy wysokością H_s i H_f . wypływa w czasie t przez kapilarę o promieniu r i długości l .

Gdy kapilara zanurzona jest w cieczy gromadzącej się w dolnym zbiorniku, wówczas należy uwzględnić poprawkę na zmianę ciśnienia $\Delta p_2(t)$ związaną ze wzrostem poziomu cieczy w zbiorniku dolnym.

Prowadząc podobną analizę, jak dla rezerwuaru można, wyrazić zmianę ciśnienia $\Delta p_2(t)$ zależnością:

$$\Delta p_2 = \rho g \frac{N_s - N_f}{\ln N_s - \ln N_f} \quad [\text{Pa}] \quad (3.5.17)$$

w której: N – głębokość zanurzenia kapilary przed zasysaniem cieczy do rezerwuaru [m], $N_s = V_s / (\pi \Phi^2/4)$ – głębokość zanurzenia kapilary na

początku pomiaru, czyli po zassaniu cieczy o objętości V do rezerwuaru ($t=0$) [m], $N_f=N-N_s$ – głębokość zanurzenia kapilary na końcu pomiaru [m] tzn. po wypłynięciu cieczy o objętości V , V_s – objętość cieczy zassanej do rezerwuaru [m³], Φ – średnica zbiornika dolnego (tygła) [m] (Rys. 3.5.1) a głębokość zanurzenia kapilary po czasie t wypływu cieczy z rezerwuaru do zbiornika dane jest poniższą zależnością:

$$N(t) = N - N_s e^{-\beta t} \quad [m] \quad (3.5.18)$$

w której

$$\beta = -1/t \ln N_s/N \quad (3.5.19)$$

Ostatecznie:

$$\Delta p = \Delta p_1 - \Delta p_2 = \rho g \left(\frac{H_s - H_f}{\ln H_s - \ln H_f} - \frac{N_s - N_f}{\ln N_s - \ln N_f} \right) \quad (3.5.20)$$

Inne równanie na zmianę ciśnienia spowodowaną wzrostem poziomu cieczy w zbiorniku dolnym, na skutek wpływania cieczy z rezerwuaru przez kapilarę, można wyprowadzić uwzględniając fakt, że objętości cieczy, jaka wypływa z rezerwuaru o średnicy $2R$ i wpływa do zbiornika dolnego o średnicy Φ jest taka sama. Wtedy, wzrost wysokości poziomu cieczy w czasie t można wyrazić stosunkiem objętość cieczy, jaka wpłynęła do zbiornika dolnego do jego pola powierzchni. Prowadzi to do zależności na zmianę zanurzenia kapilary (głębokość) w czasie t wypływu cieczy a następnie do zastąpienia jej średnią wielkością N_m daną równaniem:

$$N_m = N - (4V_s / \pi \Phi^2) + (2R/\Phi)^2 \quad [m] \quad (3.5.21)$$

w którym: N_s – głębokość na początku pomiaru [m], wynosi:

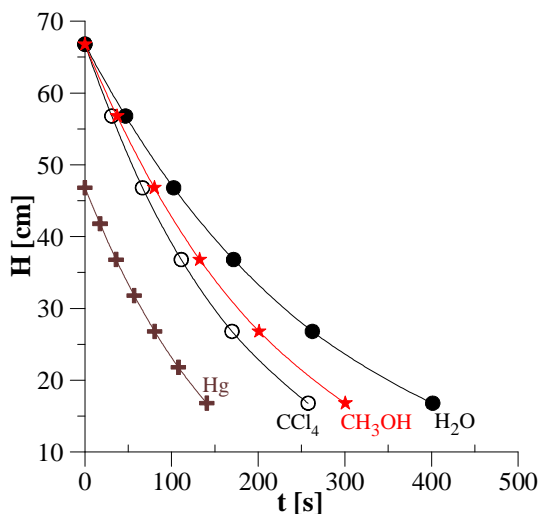
$$N_s = N - 4V_s / \pi \Phi^2 \quad [\text{m}] \quad (3.5.22)$$

V_s jest objętością cieczy zassanej do rezerwuaru podczas startu pomiaru określoną eksperymentalnie [m^3], Φ – średnica tygla [m], N_m – zastępcza głębokość pomiarowa [m].

Ostatecznie różnicę ciśnień Δp , która była podstawiana w równaniu (3.5.1), można obliczyć ze wzoru:

$$\Delta p = \rho g \left(\frac{\Phi^2 - 4R^2}{\Phi^2} \frac{H_s - H_f}{\ln H_s - \ln H_f} - N + \frac{4V_s}{\pi \Phi^2} \right) \quad (3.5.23)$$

Wyprowadzone zależności zostały sprawdzone przez pomiar lepkości czterochlorku węgla, wody, alkoholu metylowego oraz cieczy wzorcowej z firmy Brookfield. W pierwszej kolejności przeprowadzone zostały pomiary zmiany wysokości cieczy w rezerwarze po czasie t , a wyniki przedstawione zostały na rysunku 3.5.2.

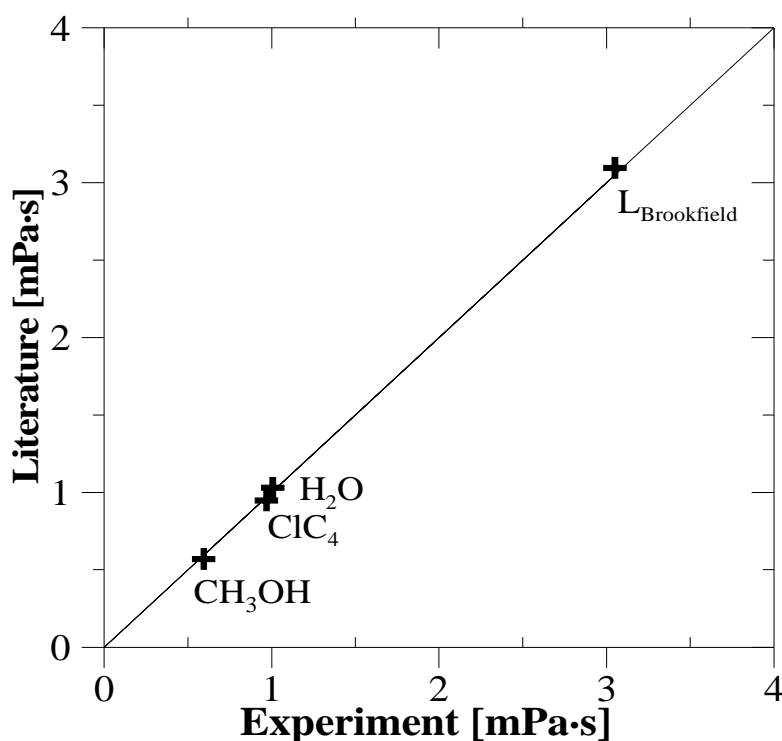


Rys.3.5.2. Zależność wysokości słupa cieczy od czasu wypływu dla różnych cieczy [2004Smi]

Potwierdzają one w pełni zależność (3.5.12), opisującą wysokość słupa cieczy w zbiorniku po czasie t , gdyż każda z krzywych może być odwzorowana równaniem postaci:

$$H(t) = Ae^{-\alpha t} \quad (3.5.24)$$

w którym A jest wysokością startową H_s cieczy w rezerwarze (Rys.3.5.1), a z wyznaczonej wartości parametru α można, następnie obliczyć lepkość, korzystając z równania (3.5.6). Wyniki pomiarów, dla wspomnianych wcześniej cieczy (z wyjątkiem Hg) prezentowane są na rysunku 3.5.3 (krzyżyki) w odniesieniu do danych literaturowych (linia ciągła).



Rys. 3.5.3. Literaturowe wartości lepkości różnych cieczy w funkcji ich wartości eksperymentalnych (H₂O, CCl₄, CH₃OH) [1986Wea], (L_{Brookfield}) ciecz wzorcowa

Z rysunku 3.5.3 widać bardzo dobrą zgodność danych eksperymentalnymi z literaturowymi, co potwierdza prawidłowość całego wyводу i wyprowadzonych zależności dla przypadku wypływu laminarnego cieczy przez kapilarę, tzn. dla liczby Reynoldsa $Re < 2300$, pod wpływem zmieniającego się w czasie ciśnienia hydrostatycznego. W badaniach wartość liczby Reynoldsa Re oscylowała w zakresie 1600-2000. W przypadku rtęci otrzymana wartość lepkości była obarczona dużym błędem z powodu znacznie większej liczby Reynoldsa (wypływ turbulentny) i w związku z tym nie została naniesiona na wykresie (Rys. 3.5.3).

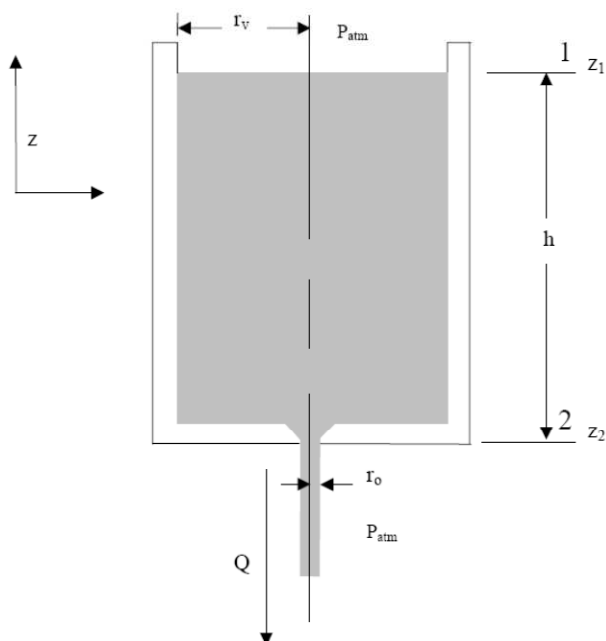
Przed przystąpieniem do badań, metal lub stop umieszczany był w dolnym tyglu grafitowym, nad którym zainstalowany był zbiornik z kapilarą o znanych wymiarach a oba elementy były ustawione w alundowej rurze pieca z nawiniętym uzwojeniem. Następnie aparatura była szczelnie zamykana a z przestrzeni pomiarowej odpompowywano pompą próżniową powietrze i wypełniano ją gazem ochronnym (mieszanka argon-wodór). W czasie podgrzewania zestawu pomiarowego przepuszczany był przez niego gaz ochronny przez okres kilkunastu godzin. Z kolei, przy pomocy śruby mikrometrycznej podnoszono dolny tygiel do momentu zetknięcia cieczy z kapilarą, co było sygnalizowane szybkim wzrostem ciśnienia gazu wpływającego z kapilary. Dalej zanurzano kapilarę na żadaną głębokość i termostatowano układ przez około godzinę, po czym zasysano ciecz (stop) z tygla do rezerwuaru i rozpoczynany był pomiar czasu wypływu określonej objętości cieczy przez kapilarę.

3.6. Pomiar lepkości, gęstości oraz napięcia powierzchniowego metodą wypływu przez otwór ze zbiornika

Roach and Heinein [2003Roa, 2004Roa, 2005Hen] zaproponowali metodę równoczesnego pomiaru napięcia powierzchniowego, lepkości oraz gęstości. Wyprowadzone przez nich równanie wywodzi się ze znanego równanie przepływu Bernoulliego dla cieczy nielepkich:

$$Q = \pi r^2 \sqrt{2gh} \quad (3.6.1)$$

Równanie to mówi, że maksymalna objętościowa wydajność wypływu cieczy Q (objętość cieczy V wypływającej w czasie t) przez otwór o promieniu r ze zbiornika (Rys. 3.6.1), w którym menisk cieczy jest na wysokości h , jest proporcjonalna do pola przekroju otworu r_o i prędkości wypływającej cieczy $\sqrt{2gh}$.



Rys. 3.6.1. Schemat wypływu cieczy z tygla o promieniu r_o

W przypadku cieczy lepkich, równanie (3.6.1) modyfikowane jest przez wprowadzenie współczynnika wypływu C_d , który definiowany jest, jako stosunek rzeczywistej (eksperymentalnej) prędkości u_e cieczy w otworze o promieniu r_o do teoretycznej:

$$C_d = \frac{u_e}{\sqrt{2gh}} \quad (3.6.2)$$

W warunkach przepływu objętościowego współczynnik wyrażony równaniem (3.6.2) przyjmuje postać:

$$C_d = \frac{Q_e}{\pi r_o^2 \sqrt{2gh}} \quad (3.6.3)$$

Równanie Bernoulliego dla wypływu rzeczywistego:

$$Q_e = \pi r_o^2 C_d \sqrt{2gh} \quad (3.6.4)$$

Uwzględniając ponadto wpływ ciśnienia pochodzący od napięcia powierzchniowego σ autorzy [2003Roa, 2004Roa, 2005Hen] zaproponowali poniższą relację:

$$Q_e = \pi r_o^2 C_d \sqrt{2g \left(h - \frac{\sigma}{\rho g r_o} \right)} \quad (3.6.5)$$

Parametr C_d związany jest pośrednio z liczbą Reynoldsa Re równaniem, w którym oprócz lepkości η i gęstości ρ cieczy przepływającej przez otwór o promieniu r_o występuje Q_e :

$$Re = \frac{2\rho u_e}{\eta} = \frac{2\rho Q_e}{\pi r_o \eta} \quad (3.6.6)$$

Z porównania równań (3.6.5) i (3.6.6) widać, że parametr C_d jest związany z liczbą Reynoldsa poprzez Q_e , co widać wyraźnie po przekształceniu wzoru (3.6.6) do następującej postaci:

$$Q_e = \frac{\pi_o \eta \text{Re}}{2\rho} \quad (3.6.7)$$

Natomiast C_d jest funkcją wysokości menisku h . Wyznaczając eksperymentalnie Q_e dla cieczy o znanej lepkości można dla określonej średnicy otworu $2r$ ustalić relację pomiędzy C_d i Re w formie zależności liniowej, parabolicznej lub wielomianowej, a następnie użyć jej do obliczenia napięcia powierzchniowego, gęstości i lepkości.

W tym celu wyznaczamy z równania (3.6.5) wysokość słupa cieczy h_e :

$$h_e = \frac{1}{2g} \left(\frac{Q_e}{C_d \pi r_o^2} \right)^2 + \frac{\sigma}{\rho g r_o} \quad (3.6.8)$$

a po wstawiamy do niego eksperymentalnie ustalonej wcześniej zależności $C_d=f(\text{Re})$ oraz wyrażenia na Re (3.6.6) otrzymujemy dla przypadku, gdy C_d dane jest np. równaniem trzeciego stopnia postaci:

$$C_d = a_4(\text{Re})^3 + a_3(\text{Re})^2 + a_2(\text{Re}) + a_1 \quad (3.6.9)$$

następujące równania:

$$h_e = \frac{1}{2g} \left(\frac{Q_e}{(a_4(\text{Re})^3 + a_3(\text{Re})^2 + a_2 \text{Re} + a_1) \pi r_o^2} \right)^2 + \frac{\sigma}{\rho g r_o} \quad (3.6.10)$$

$$h_e = \frac{1}{2g} \left(\frac{Q_e}{\left(a_4 \left(\frac{2\rho Q_e}{\pi_o \eta} \right)^3 + a_3 \left(\frac{2\rho Q_e}{\pi_o \eta} \right)^2 + a_2 \left(\frac{2\rho Q_e}{\pi_o \eta} \right) + a_1 \right) \pi r_o^2} \right)^2 + \frac{\sigma}{\rho g r_o} \quad (3.6.11)$$

Ponieważ z pomiarów uzyskuje się informacje co do masy cieczy, jaka wpływa przez otwór w dnie, której gęstość jest nieznaną, należy wprowadzić w miejsce objętościowego wypływu Q_e masowy wypływ strumienia V_e zdefiniowany równaniem:

$$V_e = \frac{\rho Q_e}{\pi_o^2} \quad (3.6.12)$$

z którego można obliczyć Q_e z poniższej zależności:

$$Q_e = \frac{\pi_o^2 V_e}{\rho} \quad (3.6.13)$$

Po wstawieniu do równania (3.6.11) otrzymuje się nowe równanie, w którym wysokość menisku wyrażona jest przez strumień masy cieczy V_e , jaki wypływa ze zbiornika:

$$h_e = f(V_e) = \frac{1}{2g} \left(\frac{V_e}{\left(\rho \left(a_4 \left(\frac{2r_o V_e}{\eta} \right)^3 + a_3 \left(\frac{2r_o V_e}{\eta} \right)^2 + a_2 \left(\frac{2r_o V_e}{\eta} \right) + a_1 \right) \right)} \right)^2 + \frac{\sigma}{\rho g r_o} \quad (3.6.14)$$

Z pomiaru wyznaczana jest skumulowana masa cieczy C_m tzn. masa cieczy, jaka wypłynęła po danym czasie t , czyli otrzymuje się krzywą postaci $C_m=f(t)$, którą można aproksymować wielomianem np. 3 stopnia:

$$C_m = \sum_{i=1}^4 C_i t^{i-1} \quad (3.6.15)$$

Obliczając pochodną z (3.6.15) i dzieląc przez pole przekroju otworu zbiornika o promieniu r_o otrzymuje się równanie opisujące strumień cieczy wypływającej V_e :

$$V_e = \frac{1}{\pi_o^2} \frac{dC_m}{dt} = \frac{1}{\pi_o^2} (3C_4 t^2 + 2C_3 t + C_2) = \frac{3C_4 t^2 + 2C_3 t + C_2}{\pi_o^2} \quad (3.6.16)$$

Wstawiając następnie zależność (3.6.16) do równania (3.6.13), otrzymuje się zależność na Q_e wyrażoną przez mierzoną eksperymentalnie wielkość skumulowanej masy cieczy C_m opisaną równaniem (3.6.15):

$$Q_e = \frac{\pi_o^2 V_e}{\rho} = \frac{3C_4 t^2 + C_3 t + C_2}{\rho} \quad (3.6.17)$$

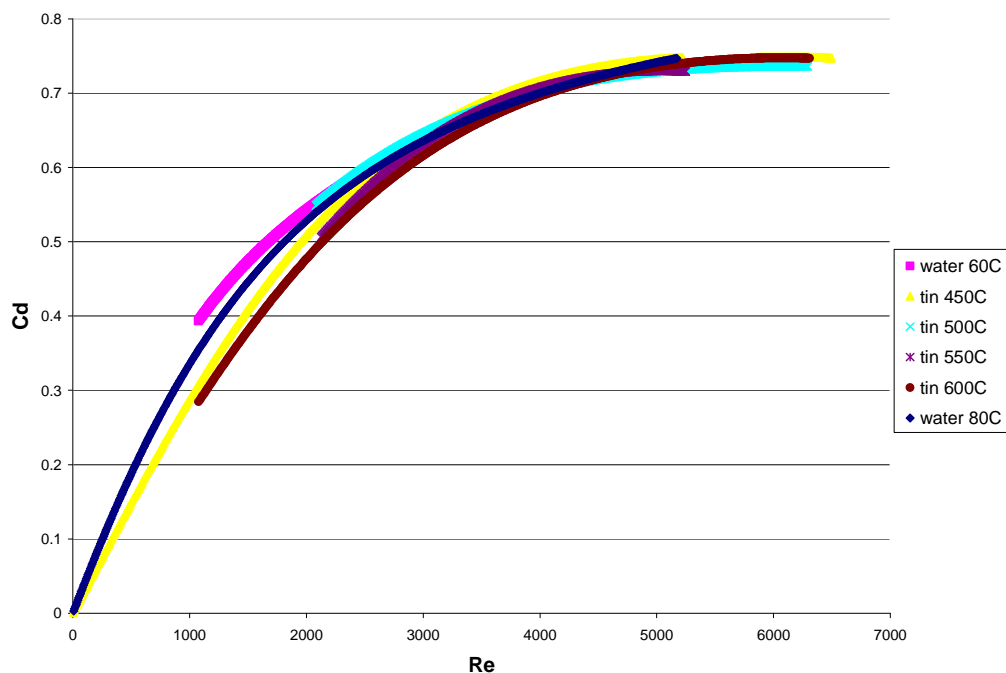
które po wstawieniu do równania (3.6.11), dają zależność Q_e od parametrów opisujących masowy wypływ cieczy ze zbiornika przez otwór o promieniu r_o . Podstawiając równanie (3.6.16) do (3.6.15) lub (3.6.17) do (3.6.11) otrzymuje się zależność wysokości słupa cieczy w zbiorniku po czasie t od lepkości, gęstości i napięcia powierzchniowego. Jeśli wysokość w funkcji czasu wyraża się równaniem postaci parabolicznej:

$$h(t) = h_0 + h_1 t + h_2 t^2 \quad (3.6.18)$$

wówczas, na drodze minimalizacji różnicy pomiędzy lewą i prawą stroną równania (3.6.11) lub (3.6.15) można tak dobrać wartości parametrów h_i (3.6.18) oraz gęstości ρ , napięcia powierzchniowego σ i lepkości η , żeby suma kwadratów różnic, dla kilkudziesięciu wartości czasu t była najmniejsza, co rozwiązuje problem wyznaczenia gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego z pomiarów ilości masy cieczy wypływającej ze zbiornika przez otwór o średnicy $2r_o$.

Inną metodę rozwiązania zależności (3.6.15) zaproponowali autorzy metody [2003Roa, 2004Roa, 2005Hen]. Oparli się oni na rozwinięciu w szereg równania (3.6.15) a następnie utworzeniu odpowiedniego układu równań liniowych, które są rozwiązywane metodą iteracyjną z określoną dokładnością δh_e . Przeprowadzone obliczenia napięcia powierzchniowego, gęstości i lepkości dla takich samych wartości parametrów C_i równania (3.6.15) oraz a_i równania (3.6.10), dla ciekłej cyny w temperaturze 723 K, przy zastosowaniu procedury podanej przez twórców metody [2003Roa, 2004Roa, 2005Hen] oraz metody minimalizacji przedstawionej powyżej, dały wartości różniące się o około 2 %. Wynoszą one odpowiednio: 509 i 511.5 mN/m dla napięcia powierzchniowego, 6.8 i 6.781 g/cm³ dla gęstości oraz 1.26 i 1.23 mP s dla lepkości.

Otrzymana w wyniku pomiarów przykładowa krzywa kalibracyjna $C_d=f(Re)$ prezentowana jest na poniższym rysunku:



Rys. 3.6.2. Krzywa kalibracyjna tygła o otworze 0.0002 [m], uzyskana z pomiarów dla wody i cyny, dla różnych temperatur i wysokości badanej cieczy

Otrzymane z pomiarów równanie opisujące zależność współczynnika C_d od liczby Reynoldsa Re jest następującej postaci:

$$C_d = 2 \cdot 10^{-12} Re^3 - 4 \cdot 10^{-08} Re^2 + 0.0003 Re - 0.0114 \quad (3.6.19)$$

Obliczone odchylenie standardowe, zgodnie z zależnością:

$$\partial C_d = \sqrt{\frac{\sum (C_{d,poly} - C_{d,exp})^2}{n - 4}} \quad (3.6.20)$$

wynosi 0.018.

Należy podkreślić, że przy pomiarze gęstości ρ cieczy metodą dylatometryczną, w tym samym eksperymencie, gdy znana jest masa użytego ciekłego stopu w zbiorniku a aparatura jest zaopatrzona w penetrator do pomiaru wysokości cieczy w zbiorniku, problem optymalizacji nieco upraszcza się, gdyż jeden z parametrów jest wcześniej znany i liczba parametrów dobieralnych zmniejsza się o 1. Czyli, w przypadku parabolicznego opisu wysokości słupa cieczy w zbiorniku (3 parametry) po czasie t , liczba parametrów dobieralnych wynosi 5.

Dalsze udoskonalenie metody polegające na wycechowaniu wysokości zbiornika na określoną objętość zajmowaną przez ciecz pozwala na bezpośrednie określanie zależności wysokości słupa cieczy w zbiorniku od czasu wypływu i zastosowaniu równań (3.6.5), (3.6.15) i (3.6.14) lub (3.6.11) do obliczenia napięcie powierzchniowego i lepkości badanej cieczy (stopu, metalu).

4. Modelowanie napięcia powierzchniowego i lepkości

4.1. Modelowanie napięcia powierzchniowego

Wyprowadzone w roku 1932 równania Butlera [1932But], należą niewątpliwie do najwcześniejszych zależności wiążących napięcie powierzchniowe ciekłych roztworów z powierzchniami molowymi oraz aktywnością składników w fazie ciekłej, które przy odpowiednich założeniach, pozwalają na obliczanie napięcia powierzchniowego. Przy ich wyprowadzeniu autor przyjął założenie, iż mono-atomowa warstwa powierzchniowa jest odrębną fazą oraz, że powierzchnia molowa mono-atomowej warstwy powierzchniowej posiada właściwości roztworu doskonałego, co sprowadza się do założenia, iż cząstkowe powierzchnie molowe są równe powierzchniom molowym czystych składników roztworu. Wyprowadzona przez Butlera zależność, dla roztworów n-składnikowych, jest następującej postaci:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{S_1^0} \ln \left(\frac{a_1^S}{a_1^B} \right) = \sigma_1 + \frac{RT}{S_1^0} \ln \left(\frac{X_1^S}{X_1^B} \right) + \frac{RT}{S_1^0} \ln \left(\frac{\gamma_1^S}{\gamma_1^B} \right)$$

$$\sigma = \sigma_n + \frac{RT}{S_n^0} \ln \left(\frac{a_n^S}{a_n^B} \right) = \sigma_n + \frac{RT}{S_n^0} \ln \left(\frac{X_n^S}{X_n^B} \right) + \frac{RT}{S_n^0} \ln \left(\frac{\gamma_n^S}{\gamma_n^B} \right)$$

(4.1.1)

Występujące w równaniu (4.1.1) symbole oznaczają: R – stałą gazową, T – temperaturę, σ – napięcie powierzchniowe roztworu (stopu) n - składnikowego oraz σ_i , S_i^0 , a_i^B , a_i^S , γ_i^B , γ_i^S , X_i^B , X_i^S , ($i=1, n$) –

napięcie powierzchniowe, powierzchnię molową, aktywność, współczynnik aktywności oraz stężenie składnika „i” w warstwie (fazie) powierzchniowej (indeks *S*) lub fazie objętościowej (indeks *B*).

W zależności od liczby składników tworzących roztwór, liczba niezależnych równań (4.1.1) wynosi $i=I-n$. Wyznaczenie napięcia powierzchniowego z równań (4.1.1) jest możliwe, jeśli oprócz znajomości współczynnika aktywności w fazie objętościowej i powierzchniowej, będzie znana powierzchnia molowa czystych składników „i”. W swojej pracy Butler [1932But] nie podaje, jak obliczać powierzchnię molową, a w późniejszych latach wykorzystano w tym celu objętość molową ciekłych składników korzystając z następującego równania:

$$A = LV^{2/3}N^{1/3} \quad (4.1.2)$$

W równaniu (4.1.2) *V* oznacza objętość molową składnika, *N* liczbę Avogadro a *L* parametr geometryczny, który w zależności od przyjętego założenia o strukturze atomów w mono-atomowej fazie (warstwie) powierzchniowej przyjmuje różne wartości.

W roku 1957 Hoar i Melford [1957Hoa] przeprowadzili analizę zmiany energii swobodnej związanej z utworzeniem mono-atomowej warstwy powierzchniowej roztworów dwuskładnikowych na drodze:

- a) zmieszania w warunkach warstwy mono-atomowej X_1' oraz X_2' moli czystych składników 1 i 2 a następnie umieszczeniu ich na powierzchni roztworu (fazy objętościowej) oraz,
- b) wprowadzenia X_1' i X_2' moli składników do roztworu, pozwalając samoistnie utworzyć się warstwie powierzchniowej.

Analiza zmiany energii swobodnej związanej z tymi procesami doprowadziła autorów do poniższych równań:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_1 \frac{S_1^0}{S_1} + \frac{RT}{S_1} \ln \left(\frac{a_1^S}{a_1^B} \right) = \sigma_1 \frac{S_1^0}{S_1} + \frac{RT}{S_1} \ln \left(\frac{X_1^S}{X_1^B} \right) + \frac{RT}{S_1} \ln \left(\frac{\gamma_1^S}{\gamma_1^B} \right) \\ &= \sigma_2 \frac{S_2^0}{S_2} + \frac{RT}{S_2} \ln \left(\frac{a_2^S}{a_2^B} \right) = \sigma_2 \frac{S_2^0}{S_2} + \frac{RT}{S_2} \ln \left(\frac{X_2^S}{X_2^B} \right) + \frac{RT}{S_2} \ln \left(\frac{\gamma_2^S}{\gamma_2^B} \right)\end{aligned}\quad (4.1.3)$$

Przy założeniu, że zmiana powierzchni molowej roztworu fazy powierzchniowej jest równa zero $\Delta S=0$, cząstkowe powierzchnie molowe S_1 i S_2 stają się równe powierzchniom molowym czystych składników a zależność (4.1.3) staje się identyczna jak zależność Butlera (4.1.1). Równanie (4.1.3) jest najogólniejszą formą zależności pozwalającej na obliczanie napięcia powierzchniowego roztworów dwuskładnikowych z wykorzystaniem właściwości fizycznych i termodynamicznych fazy objętościowej (roztworu). Należy podkreślić, że Hoar i Melford [1957Hoa], jako pierwsi zaproponowali inną strukturę fazy powierzchniowej niż faza objętościowa, przyjmując gęste upakowanie atomów w mono-atomowej fazie powierzchniowej, co odpowiada wartości $L=1.091$ w równaniu 4.1.2. W roku 1972, Randles z Uniwersytetu w Birmingham i Behr z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie [1972Ran] wyprowadzili równania pozwalające modelować napięcie powierzchniowe z właściwości termodynamicznych fazy objętościowej przy założonej arbitralnie przyjętej grubości warstwy powierzchniowej τ oraz prostoliniowej zmianie molowej powierzchni stopów od stężenia:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_1 + \frac{RT}{A_1} \ln \left(\frac{a_1^S}{a_1^B} \right) = \sigma_1 + \frac{\tau RT}{V_1} \ln \left(\frac{X_1^S}{X_1^B} \right) + \frac{\tau RT}{V_1} \ln \left(\frac{\gamma_1^S}{\gamma_1^B} \right) \\ &= \sigma_2 + \frac{RT}{A_2} \ln \left(\frac{a_2^S}{a_2^B} \right) = \sigma_2 + \frac{\tau RT}{V_2} \ln \left(\frac{X_2^S}{X_2^B} \right) + \frac{\tau RT}{V_2} \ln \left(\frac{\gamma_2^S}{\gamma_2^B} \right)\end{aligned}\quad (4.1.4)$$

Zależności (4.1.4), przy ograniczeniu rozważań do warstwy mono-atomowej, stają się identyczne z równaniami Butlera [1932But] (rów. (4.1.1)), oraz pozwalają na określenie właściwości termodynamicznych fazy powierzchniowej dla zadanej jej grubości. Prowadząc obliczenia dla różnych grubości fazy powierzchniowej można wykazać, że już przy grubości równej dwóm średnicom atomowym, nadmiarowa energia swobodna warstwy powierzchniowej osiąga wartości bardzo bliskie tym dla fazy objętościowej, co wskazuje, że rozważania o fazie powierzchniowej należy w zasadzie ograniczyć do przypadku warstwy mono-atomowej.

Jak wspomniano wcześniej, w ostatnich latach najczęściej stosowanym równaniem do obliczania napięcia powierzchniowego jest zależności Butlera (4.1.1), ze względu na najprostszą postać wynikającą z założeń, które dotyczą cząstkowych powierzchni molowych. Przyjmuje się je za identyczne jak dla czystych metali i równe wartościom obliczonym z zależności (4.1.2).

Relacja pomiędzy nadmiarową energią swobodną mono-atomowej warstwy powierzchniowej i fazy objętościowej wyrażona przez parametr $\beta=0.83$ została wprowadzona przez Tanakę i współautorów [1996Tan]. Wyznaczyli oni wartość β z analizy termodynamicznej energii swobodnej fazy powierzchniowej i fazy objętościowej. W efekcie uzyskali oni następującą relację pomiędzy napięciem powierzchniowym a ciepłem parowania odniesionym do jednostki powierzchni monoatomowej warstwy powierzchniowej (Rów. 4.1.2):

$$A_i \sigma_i = LN^{1/3} V_i^{2/3} \sigma_i = (1 - \beta) \Delta H_{m,i}^g \quad (4.1.5)$$

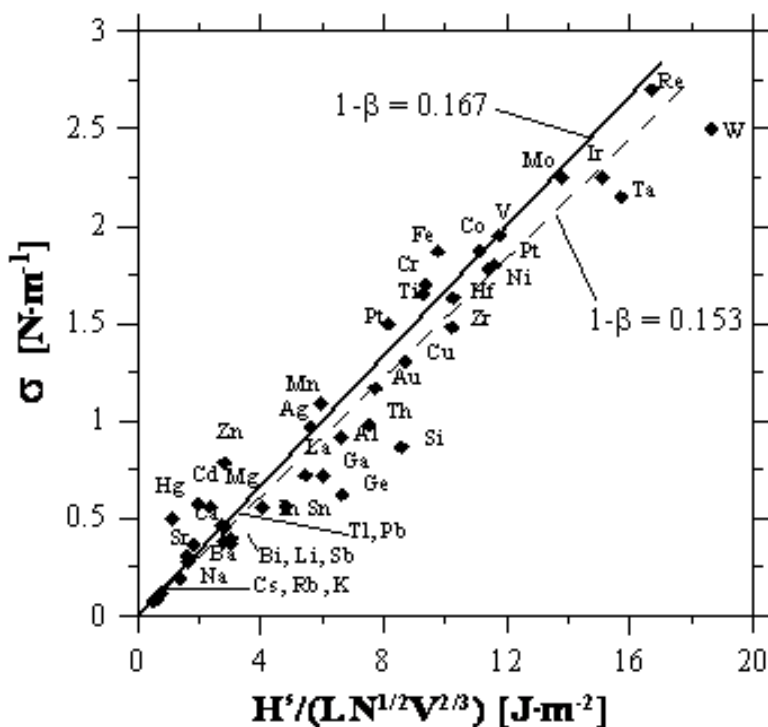
Obliczone przez [1996Tan] wartości β dla kilkudziesięciu metali prezentowane są graficznie na rysunku 4.1.1, a wyznaczona przez autorów

średnia wartość wynosi $\beta = 0.83$ (0.833). Parametr ten wiąże nadmiarową energię swobodną składników w fazie objętościowej i powierzchniowej równaniem:

$$G_{S,i}^{ex}(X_i^S, T) = \beta G_{B,i}^{ex}(X_i^S, T) \quad (4.1.6)$$

Zależność (4.1.6) oznacza, iż cząstkowa nadmiarowa energia swobodna składnika „ i ” w fazie powierzchniowej o stężeniu X^S jest równa energii swobodnej tego składnika w fazie objętościowej o takim samym stężeniu pomnożonej przez współczynnik β .

Należy zauważyć, że wartość parametru β obliczona metodą najmniejszych kwadratów, jako współczynnik kierunkowy prostej $\sigma = (1-\beta)Y$, to znaczy przy założeniu, iż napięcie powierzchniowe jest równe zero, w przypadku, gdy ciepło parowania jest równe zero, daje wartość β nieco większą i równą $\beta = 0.85$ (0.847).

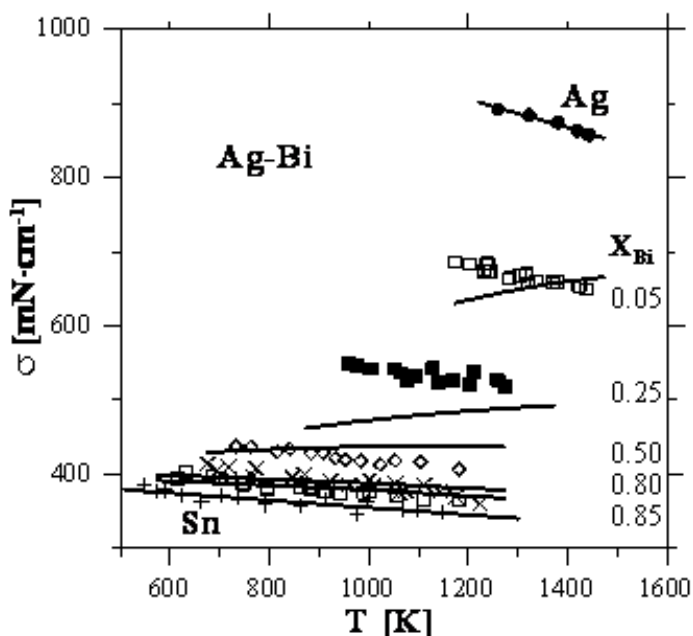


Rys. 4.1.1. Zależność napięcia powierzchniowego metali od ich ciepła parowania z powierzchni mono-atomowej warstwy powierzchniowej mola atomów w temperaturze topnienia. [1996Tan]

Prezentowane w pracach [1996Tan], [1999Tan] oraz [1987Spe], [1989Yeu], [1992Lee], [1997Lee], [2001Tan], [1999Tan], [1999Yoo1], [2005Kuc] izotermie napięcia powierzchniowego dla kilkunastu układów dwuskładnikowych obliczone z zależności (4.1.1) ze stałymi wartościami $L=1.091$ i $\beta=0.83$, (najczęściej, po 1 izotermie dla układu), pokazują niezłą zgodność wartości eksperymentalnych z obliczonymi. Jednak w żadnej z cytowanych prac, nie została przeprowadzona analiza zależności temperaturowych dla wybranych stężeń, która dawałaby pełny obraz korelacji pomiędzy danymi doświadczalnymi i obliczonymi. Prowadzone w IMIM PAN badania napięcia powierzchniowego, metodą maksymalnego

ciśnienia w pęcherzykach gazowych, pozwoliły na dokładniejszą analizę porównawczą wartości obliczonych i eksperymentalnych napięcia powierzchniowego w szerokim zakresie temperatur. Prezentacja graficzna obu zbiorów danych, tzn. eksperymentalnych i obliczonych z (4.1.1), pokazana jest na rysunku 4.1.2 na przykładzie układu bizmut-srebro [2003Gas2], dla którego najdobitniej ujawniły się dwie zasadnicze rozbieżności.

Pierwsza dotyczy obliczonych krzywoliniowych zależności temperaturowych napięcia powierzchniowego dla stopów o większej zawartości Ag ($X_{Ag} = 0.5, 0.75, 0.95$), druga dodatniej wartości współczynnika temperaturowego, czyli wzrostu napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury. Trzeba podkreślić, że zmiana wartości parametru β , nie jest w stanie zmienić znaku współczynnika temperaturowego napięcia powierzchniowego na przeciwny a jedynie podnieść lub obniżyć wartości napięcia powierzchniowego w danej temperaturze obliczeniowej, przy zachowaniu identycznej tendencji zmian. Potwierdzeniem tego faktu są wyniki obliczeń dla stopów Ag – Bi oraz Ag – Sn zamieszczone w Tabelach 4.1.1 i 4.1.2. W obliczeniach przyjęto różne wartości β , stężenie $X_{Ag} = 0.25$, parametry termodynamiczne z pracy [1993Kar] a dane napięcia powierzchniowego i objętości molowej z własnych pomiarów [2003Gas2] i [2001Mos1].



Rys. 4.1.2. Temperaturowe zależności napięcia powierzchniowego dla ciekłych stopów Ag – Bi obliczone z wykorzystaniem parametrów termodynamicznych [1993Kar]. Symbolami oznaczono wartości eksperymentalne a liniami wartości obliczone z zależności Butlera (4.1.1)

Tabela 4.1.1. Napięcie powierzchniowe obliczone z zależności Butlera (rów. 4.1.1) dla stopów Ag – Bi o stężeniu $X_{Ag} = 0.25$, różnych wartościach β oraz $L = 1.091$

β	$\sigma_{973\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1073\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1173\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1273\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1373\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]
0.75	470.87	478.47	484.68	489.56	493.15
0.83	470.59	478.1	484.23	489.03	493.56
0.9	470.35	477.78	483.84	488.57	492.04

Tabela 4.1.2. Napięcie powierzchniowe obliczone z zależności Butlera (rów. 4.1.1) dla stopów Ag – Sn o stężeniu $X_{Ag} = 0.3$ i różnych wartościach β oraz $L = 1.091$

β	$\sigma_{873\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{973\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1073\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1173\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1273\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1373\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]
0.75	653.87	659.80	662.47	662.01	659.01	654.04
0.83	653.95	659.75	662.09	661.20	657.75	652.37
0.9	654.01	659.69	661.73	660.45	656.61	650.87

Drugim parametrem stosowanym w modelowaniu napięcia powierzchniowego jest cząstkowa molowa powierzchnia składników (metali). W procedurze obliczeniowej zakłada się (rów. 4.1.1), że powierzchnia molowa roztworu (stopu) zmienia się liniowo między powierzchniami molowymi czystych składników, co sprowadza się do założenia, że cząstkowe molowe powierzchnie składników równe są ich powierzchniom molowym obliczanym z rów. 4.1.2. Analizując wpływ powierzchni molowych na wartość obliczanego napięcia powierzchniowego, przy stałych wartościach pozostałych parametrów można przekonać się o jej znacznym wpływie na wynik obliczeń. Rezultaty takiej symulacji dla stopu z układu Ag - Bi, o stężeniu $X_{Bi} = 0.25$, przedstawione są w Tabeli 4.1.3 dla powierzchni molowych różniących się o $\pm 10\%$ od wartości obliczanych z równania (4.1.2).

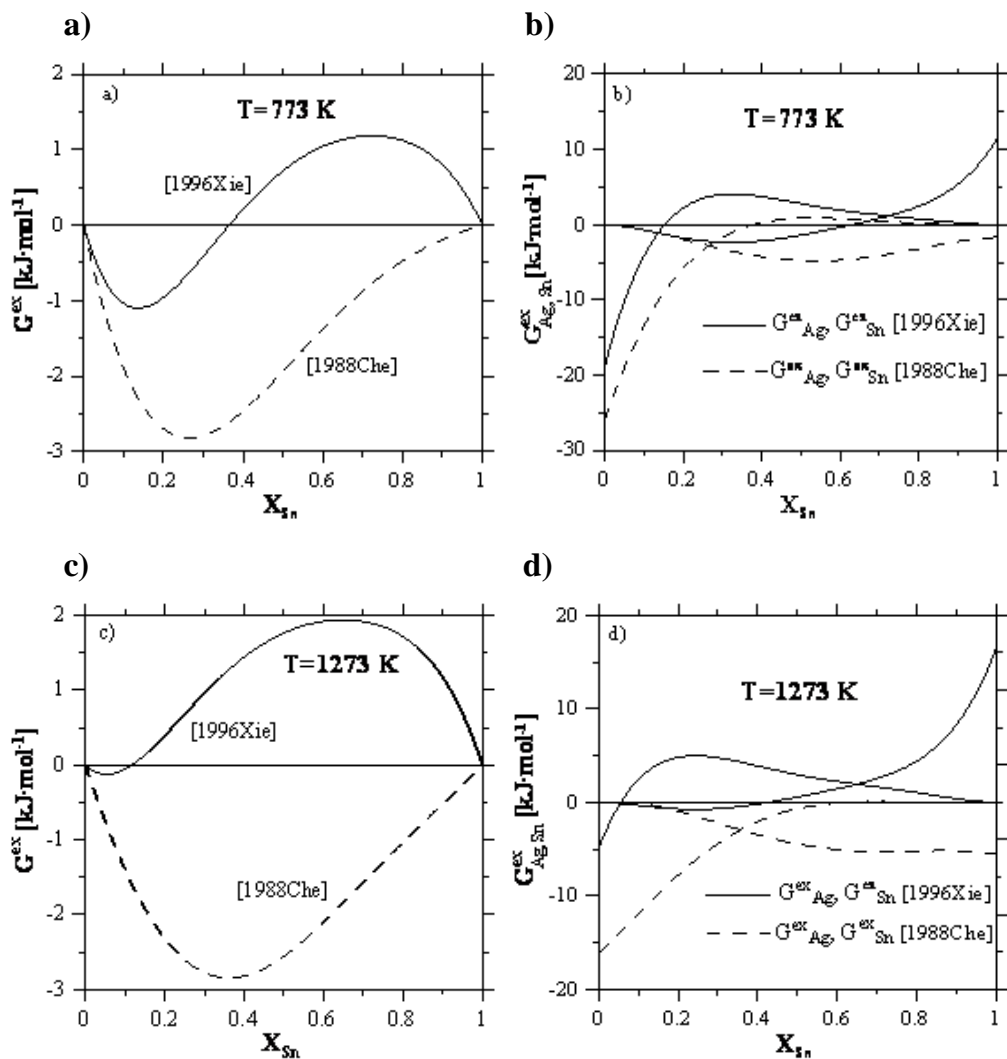
Tabela 4.1.3. Wpływ wielkości powierzchni molowej S na napięcie powierzchniowe obliczone z zależności Butlera (4.1.1) dla stopu z układu Ag-Bi o stężeniu bizmutu 0.25 (w ułamkach molowych)

S	$\sigma_{973\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1073\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1173\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1273\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1373\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]
0.9*S	480.35	488.36	494.81	499.78	503.35
1.0*S	470.59	478.10	484.23	489.03	492.56
1.1*S	462.50	469.68	475.63	480.37	483.93

Z prezentowanych w tabeli 4.1.3 danych wynika, iż zmiany powierzchni molowych, w podobnym zakresie, jak w przypadku parametru β , powodują znacznie większe zmiany w modelowanym napięciu powierzchniowym, niż te, jakie obserwuje się w przypadku parametru β ustalającego relację pomiędzy nadmiarową energią swobodną fazy objętościowej i powierzchniowej. W związku z tym, nasuwa się sugestia, że w przypadku dużych rozbieżności pomiędzy obliczonymi i eksperymentalnymi wartościami napięcia powierzchniowego, należy szukać przyczyny w różnych od wynikających z równania (4.1.2) wartościach powierzchni molowej składników.

Bardzo ważnym czynnikiem mającym wpływ na obliczane wartości napięcia powierzchniowego (4.1.1) jest nadmiarowa energia swobodna ciekłych stopów (fazy objętościowej), obliczana z wykorzystaniem współczynników równania opisującego zależności nadmiarowej energii swobodnej od temperatury i składu, tzw. parametrów termodynamicznych. Jak pokazuje analiza literaturowa, ich wartości opracowane przez różnych autorów bardzo często różnią się między sobą, czasami dość znacznie, co zostanie pokazane w dalszej części.

Obliczone parametry można uznać za subiektywne, gdyż w trakcie obliczeń wykresów fazowych, różni autorzy przykładają różną wagę do tych samych wyników badań lub odrzucają niektóre z nich. Stąd też, bardzo podobne wyniki obliczeń wykresów fazowych prezentowane przez różne grupy badawcze, nie muszą świadczyć o podobnych wartościach opracowanych i proponowanych do wykorzystania parametrów termodynamicznych opisujących właściwości termodynamiczne fazy ciekłej. Przykładem tego mogą być opracowania wykresów fazowych przeprowadzone przez [1996Xie] oraz [1988Che] ze współpracownikami, w których uzyskano, dla układu Ag – Sn, dobrą zgodność linii równowagowych z wynikami doświadczalnymi pochodzącymi z różnych metod badawczych przy dużej różnicy między nadmiarowymi energiami swobodnymi dla mola ciekłego roztworu (Rys. 4.1.3). Obliczone z wykorzystaniem parametrów termodynamicznych [1996Xie] oraz [1988Che] wartości napięcia powierzchniowego, w niektórych zakresach stężeń, pokazują różnice, które dochodzą do kilkudziesięciu $\text{mN}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Tabela 4.1.4).



Rys. 4.1.3. Molowa nadmiarowa energia swobodna cieklych stopów Ag – Sn w 773 K (a) i 1273 K (c) oraz nadmiarowe energie swobodne Ag i Sn (b, d) obliczone w wykorzystaniu parametrów termodynamicznych z pracy [1996Xie] oraz [1988Che]

Tabela 4.1.4. Wyniki obliczeń napięcia powierzchniowego dla stopu z układu Ag – Sn o stężeniu $X_{Sn} = 0.3$ z wykorzystaniem parametrów termodynamicznych nadmiarowej energii swobodnej fazy ciekłej pochodzących z prac [1996Xie] oraz [1988Che]

	$\sigma_{873\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{973\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1073\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1173\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]	$\sigma_{1273\text{ K}}$ [mN·cm ⁻¹]
[1996Xie]	582	596	589	590	591
[1988Che]	674	680	683	682	678

Z uwagi na znaczne rozbieżności pomiędzy danymi eksperymentalnymi właściwościami termodynamicznymi fazy ciekłej uzyskanymi przy użyciu różnych metod pomiarowych oraz opracowanych przez różnych autorów, wydaje się, że dobra zgodność w znacznym zakresie temperatur i stężeń modelowych i eksperymentalnych wartości napięcia powierzchniowego może być z jednej strony kryterium oceny ich poprawności a z drugiej strony pomiary napięcia powierzchniowego mogą posłużyć do wyznaczenia właściwości termodynamicznych dostarczając dodatkowe dane do wykorzystania w termodynamice stopów jak to przedstawione zostało w pracach [2006Gas3] oraz [2011Gas].

Analiza porównawcza obliczonych i eksperymentalnych wartości napięcia powierzchniowego pozwala przedstawić następujące wnioski:

1. Zaproponowany przez autorów [1996Tan] oraz [1956Hoa] zestaw parametrów; $\beta = 0.83$ i $L = 1.0901$, dla modelowania napięcia powierzchniowego nie zawsze daje wyniki porównywalne z eksperymentalnymi.
2. Dla niektórych układów dwuskładnikowych rozbieżności dotyczą nie tylko dużych różnic pomiędzy wartościami napięcia powierzchniowego zmierzonego oraz obliczonego, ale również

przeciwnych wartości współczynnika temperaturowego napięcia powierzchniowego, co wyraża się wzrostem napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury w przeciwieństwie do wartości zmierzonych wykazujących tendencję odwrotną (spadek napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury).

3. Zmiana wartości parametru β nie zmienia charakteru zmiany napięcia powierzchniowego na zbliżony do eksperymentalnego a jedynie podnosi lub obniża jego wartości w całym temperaturowym zakresie obliczeń o pewną stałą wartość.
4. Obserwowana dla niektórych ciekłych stopów silna krzywoliniowa temperaturowa zależność napięcia powierzchniowego, często z maksimum w wyższych temperaturach, nie znajduje potwierdzenia w wynikach eksperymentalnych.

Ze względu na zaprezentowane rozbieżności pomiędzy modelowymi i doświadczalnymi wartościami napięcia powierzchniowego w pracy [2006Gas2] zostały zaproponowane nowe wyrażenia do obliczania parametru β oraz powierzchni molowej mono-atomowej fazy powierzchniowej, których zastosowanie zwiększa korelację pomiędzy danymi eksperymentalnymi i obliczanymi z zależności (4.1.1, 4.1.3).

4.1.1. Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego obliczone z modelu Butler'a

W rozdziale tym zaprezentowane zostały zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego obliczone z modelu Butler'a wraz z odchyleniem standardowym dla układów dwuskładnikowych oraz układu

Ag-Cu-Sn. W obliczeniach napięcia powierzchniowego zostały wykorzystane dane własne napięć powierzchniowych czystych składników przedstawione w postaci równań:

$$\sigma_{Ag} = 1133.9541 - 0.1904719 \cdot T \quad [2001Mos2]$$

$$\sigma_{Au} = 1503.00 - 0.25000 \cdot T \quad [2004Smi]$$

$$\sigma_{Bi} = 405 - 0.0492 \cdot T \quad [2001Mos3]$$

$$\sigma_{Cu} = 1475.6 - 0.1422 \cdot T \quad [2005Mos2]$$

$$\sigma_{In} = 593.8 - 0.09421 \cdot T \quad [2001Mos2]$$

$$\sigma_{Pb} = 497.5 - 0.1096 \cdot T \quad [2001Gas2]$$

$$\sigma_{Sb} = 419 - 0.0561 \cdot T \quad [2004Gas2]$$

$$\sigma_{Sn} = 582.826 - 0.083361 \cdot T \quad [2001Gas2]$$

$$\sigma_{Zn} = 892.5 - 0.1246 \cdot T \quad [2004Pst]$$

Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego obliczone z modelu Butler'a zostały przedstawione w postaci następującego równania:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A X_A + \sigma_B X_B + \Delta\sigma_{AB} =$$

$$\sigma_{AB} = \sigma_A X_A + \sigma_B X_B + X_A X_B \sum_{i=0}^n (a_i + b_i T + c_i T \ln T + d_i T^2) (X_A - X_B)^i$$

lub

$$\sigma_{AB} = \sigma_A X_A + \sigma_B X_B + X_A X_B \sum_{i=0}^n (a_i + b_i T + c_i T^2) (X_A - X_B)^i$$

gdzie:

X_A, X_B - ułamki molowe składnika A i B,

σ_A, σ_B - napięcia powierzchniowe składnika A i B,

a_i, b_i , oraz c_i - parametry funkcji.

Ag-Au

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{Ag} \cdot X_{Ag} + \sigma_{Au} \cdot X_{Au} + X_{Ag} \cdot X_{Au} \cdot \\ & [(-128.79 + 0.045836 \cdot T + 0.00680219 \cdot T \cdot \ln T - 0.00001833 \cdot T^2) + \\ & (243.86 - 0.060170 \cdot T - 0.00965926 \cdot T \cdot \ln T + 0.00002163 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Au}) + \\ & (-455.82 + 0.185348 \cdot T + 0.02786783 \cdot T \cdot \ln T - 0.00011934 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Au})^2 + \\ & (328.02 - 0.215276 \cdot T - 0.03058366 \cdot T \cdot \ln T + 0.00020777 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Au})^3 + \\ & (-696.90 + 0.305482 \cdot T + 0.05253429 \cdot T \cdot \ln T - 0.00011031 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Au})^4 + \\ & (767.94 - 0.247998 \cdot T - 0.05354872 \cdot T \cdot \ln T - 0.00008074 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Au})^5 + \\ & (-783.30 + 0.034526 \cdot T + 0.03251694 \cdot T \cdot \ln T - 0.00010342 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Au})^6 + \\ & (622.05 + 0.151679 \cdot T - 0.01182360 \cdot T \cdot \ln T + 0.00010878 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Au})^7 + \\ & (-265.20 + 0.568632 \cdot T + 0.09529815 \cdot T \cdot \ln T - 0.00048490 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Au})^8 + \\ & (146.14 - 0.777307 \cdot T - 0.11440099 \cdot T \cdot \ln T + 0.00066111 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Au})^9] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.24 mN/m

Zakres stosowania równania: 1123K - 1773K

Ag - Bi

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{Ag} \cdot X_{Ag} + \sigma_{Bi} \cdot X_{Bi} + X_{Ag} \cdot X_{Bi} \cdot \\ & [(-0.149287E+04 + 0.761469E+00 \cdot T - 0.121620E-03 \cdot T^2) + \\ & (0.173843E+04 - 0.137566E+01 \cdot T + 0.403969E-03 \cdot T^2) \cdot (X_{Bi} - X_{Ag}) + \\ & (-0.190420E+04 + 0.233459E+01 \cdot T - 0.959588E-03 \cdot T^2) \cdot (X_{Bi} - X_{Ag})^2 + \\ & (0.441925E+04 - 0.374690E+00 \cdot T - 0.161773E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Bi} - X_{Ag})^3 + \\ & (-0.513947E+04 - 0.424837E+01 \cdot T + 0.511611E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Bi} - X_{Ag})^4 + \\ & (-0.138488E+05 + 0.443033E+01 \cdot T + 0.339766E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Bi} - X_{Ag})^5 + \\ & (0.164233E+05 + 0.462766E+01 \cdot T - 0.107320E-01 \cdot T^2) \cdot (X_{Bi} - X_{Ag})^6 + \end{aligned}$$

$$(0.253252E+05 - 0.178596E+02 \cdot T + 0.943579E-03 \cdot T^2) \cdot (X_{Bi} - X_{Ag})^7 + (-0.276606E+05 + 0.128574E+02 \cdot T + 0.356715E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Bi} - X_{Ag})^8]$$

Odchylenie standardowe = 2.6 mN/m

Zakres stosowania równania: T=523K-1473K

Ag-Cu

$$\sigma = \sigma_{Ag} \cdot X_{Ag} + \sigma_{Au} \cdot X_{Au} + X_{Ag} \cdot X_{Cu} \cdot$$

$$\begin{aligned} & [(-982.68 + 0.262677 \cdot T + 0.04028137 \cdot T \cdot \ln T - 0.00013536 \cdot T^2) + \\ & (1625.72 - 0.693760 \cdot T - 0.09772514 \cdot T \cdot \ln T + 0.00039080 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Cu}) + \\ & (-1142.64 - 0.084365 \cdot T + 0.14883052 \cdot T \cdot \ln T - 0.00030951 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Cu})^2 + \\ & (884.43 + 0.115910 \cdot T - 0.13503940 \cdot T \cdot \ln T + 0.00031221 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Cu})^3 + \\ & (-1834.68 - 0.167029 \cdot T + 0.32995081 \cdot T \cdot \ln T - 0.00064483 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Cu})^4 + \\ & (786.99 + 0.928588 \cdot T - 0.22033146 \cdot T \cdot \ln T - 0.00004961 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Cu})^5 + \\ & (-503.91 - 2.227133 \cdot T + 0.30070463 \cdot T \cdot \ln T - 0.00010432 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Cu})^6 + \\ & (427.52 + 2.150896 \cdot T - 0.24607041 \cdot T \cdot \ln T + 0.00010187 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Cu})^7 + \\ & (-304.05 - 1.644333 \cdot T + 0.52676684 \cdot T \cdot \ln T - 0.00098027 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Cu})^8 + \\ & (195.10 + 1.125710 \cdot T - 0.50464926 \cdot T \cdot \ln T + 0.00113689 \cdot T^2) \cdot (X_{Ag} - X_{Cu})^9] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.30 mN/m

Zakres stosowania równania: T= 1223K - 1773K

Ag-In

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{\text{Ag}} \cdot X_{\text{Ag}} + \sigma_{\text{In}} \cdot X_{\text{In}} + X_{\text{Ag}} \cdot X_{\text{In}} \cdot \\ & [(-0.118379\text{E}+04 + 0.937811\text{E}+00 \cdot T - 0.236329\text{E}-03 \cdot T^2) + \\ & (0.542148\text{E}+03 - 0.845177\text{E}+00 \cdot T + 0.244210\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Ag}}) + \\ & (0.117512\text{E}+04 - 0.604659\text{E}+00 \cdot T + 0.198968\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Ag}})^2 + \\ & (-0.126368\text{E}+04 + 0.279646\text{E}+00 \cdot T + 0.582528\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Ag}})^3 + \\ & (-0.301611\text{E}+03 + 0.207517\text{E}+00 \cdot T - 0.760798\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Ag}})^4 + \\ & (0.108103\text{E}+04 + 0.108580\text{E}+01 \cdot T - 0.141289\text{E}-02 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Ag}})^5 + \\ & (-0.976049\text{E}+03 + 0.892292\text{E}-02 \cdot T + 0.105965\text{E}-02 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Ag}})^6] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 1.2 mN/m

Zakres stosowania równania: T = 523K-1473K

Ag – Sb

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{\text{Ag}} \cdot X_{\text{Ag}} + \sigma_{\text{Sb}} \cdot X_{\text{Sb}} + X_{\text{Ag}} \cdot X_{\text{Sb}} \cdot \\ & [(-0.184869\text{E}+04 + 0.119478\text{E}+01 \cdot T - 0.230032\text{E}-03 \cdot T^2) + \\ & (0.192438\text{E}+04 - 0.166853\text{E}+01 \cdot T + 0.402689\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Ag}}) + \\ & (-0.178450\text{E}+04 + 0.198100\text{E}+01 \cdot T - 0.409537\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Ag}})^2 + \\ & (0.228498\text{E}+04 - 0.329140\text{E}+01 \cdot T + 0.813957\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Ag}})^3 + \\ & (0.186812\text{E}+04 + 0.269826\text{E}+01 \cdot T - 0.255553\text{E}-02 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Ag}})^4 + \\ & (-0.521756\text{E}+04 + 0.223883\text{E}+00 \cdot T + 0.263498\text{E}-02 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Ag}})^5 + \\ & (0.127895\text{E}+04 - 0.736562\text{E}+01 \cdot T + 0.413016\text{E}-02 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Ag}})^6 + \\ & (0.530285\text{E}+02 + 0.835367\text{E}+01 \cdot T - 0.576077\text{E}-02 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Ag}})^7] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.9

Zakres stosowania równania: T =873K-1473K

Ag-Sn

$$\sigma = \sigma_{\text{Ag}} \cdot X_{\text{Ag}} + \sigma_{\text{Sn}} \cdot X_{\text{Sn}} + X_{\text{Ag}} \cdot X_{\text{Sn}} \cdot$$

$$\begin{aligned} & [(-1196.52 - 1.28986 \cdot T + 0.319539 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.000332752 \cdot T^2) + \\ & (-2288.32 + 10.2823 \cdot T - 1.19297 \cdot \ln(T) - 9.46879 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Ag}}) + \\ & (-4736.38 + 51.3672 \cdot T - 7.0256 \cdot T \cdot \ln(T) + 0.00218277 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Ag}})^2 + \\ & (508.949 + 21.2309 \cdot T - 3.36837 \cdot T \cdot \ln(T) + 0.002235732 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Ag}})^3 + \\ & (5470.9 - 31.5738 \cdot T + 3.86967 \cdot T \cdot \ln(T)) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Ag}})^4 + \\ & (-277.125 - 0.373722 \cdot T) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Ag}})^5 - 910.691 \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Ag}})^6] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 1.4 mN/m

Zakres stosowania równania: T=523K-1473K

Au-Cu

$$\sigma = \sigma_{\text{Au}} \cdot X_{\text{Au}} + \sigma_{\text{Cu}} \cdot X_{\text{Cu}} + X_{\text{Au}} \cdot X_{\text{Cu}} \cdot$$

$$\begin{aligned} & [(94.97 + 0.002865 \cdot T - 0.00050101 \cdot T \cdot \ln T - 0.00002177 \cdot T^2) + \\ & (-43.72 - 0.009243 \cdot T - 0.00094336 \cdot T \cdot \ln T + 0.00000558 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Cu}}) + \\ & (-9.72 - 0.008609 \cdot T - 0.00071243 \cdot T \cdot \ln T + 0.00002569 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Cu}})^2 + \\ & (0.08 - 0.000511 \cdot T - 0.00003730 \cdot T \cdot \ln T + 0.00000219 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Cu}})^3 + \\ & (27.03 - 0.021334 \cdot T - 0.00300341 \cdot T \cdot \ln T + 0.00000035 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Cu}})^4 + \\ & (8.85 - 0.003558 \cdot T - 0.00059567 \cdot T \cdot \ln T - 0.00000411 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Cu}})^5 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (88.17-0.006967\cdot T-0.00129433\cdot T\cdot \ln T+0.00000026\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Cu}})^6 + \\
& (3.16+0.001416\cdot T +0.00011203\cdot T\cdot \ln T+0.00000061\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Cu}})^7 + \\
& (-46.64-0.024473\cdot T -0.00243680\cdot T\cdot \ln T +0.00002911\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Cu}})^8 + \\
& (-5.45-0.001065\cdot T-0.00015061\cdot T\cdot \ln T +0.00000215\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Cu}})^9]
\end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.06 mN/m

Zakres stosowania równania: T= 1323K - 1773K

Au-Sn

$$\sigma = \sigma_{\text{Au}} \cdot X_{\text{Au}} + \sigma_{\text{Sn}} \cdot X_{\text{Sn}} + X_{\text{Au}} \cdot X_{\text{Sn}}$$

$$\begin{aligned}
& [(-1308.74+0.337166\cdot T+0.06473997\cdot T\cdot \ln T -0.00017182\cdot T^2)+ \\
& (-167.61+ 0.249078\cdot T+0.03450839\cdot T\cdot \ln T-0.00021232\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})+ \\
& (539.07+ 0.376942\cdot T-0.06569887\cdot T\cdot \ln T -0.00013672\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})^2 + \\
& (813.94-0.840101\cdot T-0.12356500\cdot T\cdot \ln T+0.00082397\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})^3 + \\
& (522.70-1.459313\cdot T -0.19136750\cdot T\cdot \ln T+0.00179447\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})^4 + \\
& (-1579.78+0.716893\cdot T+0.08940023\cdot T\cdot \ln T-0.00054143\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})^5 + \\
& (-1858.58+1.486399\cdot T+0.18602332\cdot T\cdot \ln T-0.00165612\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})^6 + \\
& (-73.31 +1.629518\cdot T+0.36997327\cdot T\cdot \ln T -0.00230965\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})^7 + \\
& (-31.90 +2.600040\cdot T +0.42347484\cdot T\cdot \ln T-0.00300577\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})^8 + \\
& (-232.50-4.312586\cdot T+0.13173129\cdot T\cdot \ln T+0.00192850\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})^9 + \\
& (-349.57-4.214777\cdot T-0.07544004\cdot T\cdot \ln T +0.00285428\cdot T^2) \cdot (X_{\text{Au}} - X_{\text{Sn}})^{10}]
\end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.20 mN/m

Zakres stosowania równania: T= 673K – 1473K

Bi – Sn

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{\text{Bi}} \cdot X_{\text{Bi}} + \sigma_{\text{Sn}} \cdot X_{\text{Sn}} + X_{\text{Bi}} \cdot X_{\text{Sn}} \cdot \\ & [(-0.305468\text{E}+03 + 0.299480\text{E}+00 \cdot T - 0.947360\text{E}-04 \cdot T^2) + \\ & (0.247886\text{E}+03 - 0.299949\text{E}+00 \cdot T + 0.102698\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Bi}}) + \\ & (-0.412439\text{E}+03 + 0.658512\text{E}+00 \cdot T + -0.268636\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Bi}})^2 + \\ & (0.425522\text{E}+03 - 0.736134\text{E}+00 \cdot T + 0.314682\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Bi}})^3] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.7 mN/m

Zakres stosowania równania: T =523K-1373K

Cu – Sb

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{\text{Cu}} \cdot X_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{Sb}} \cdot X_{\text{Sb}} + X_{\text{Cu}} \cdot X_{\text{Sb}} \cdot \\ & [(-0.254453\text{E}+04 + 0.869491\text{E}+00 \cdot T - 0.525369\text{E}-04 \cdot T^2) + \\ & (0.303829\text{E}+04 - 0.236892\text{E}+01 \cdot T + 0.702098\text{E}-03 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Cu}}) + \\ & (-0.439107\text{E}+04 + 0.604184\text{E}+01 \cdot T - 0.242030\text{E}-02 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Cu}})^2 + \\ & (-0.170621\text{E}+04 + 0.106854\text{E}+02 \cdot T - 0.591391\text{E}-02 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Cu}})^3 + \\ & (0.776173\text{E}+04 - 0.272121\text{E}+02 \cdot T + 0.141186\text{E}-01 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Cu}})^4 + \\ & (0.451172\text{E}+04 - 0.285694\text{E}+02 \cdot T + 0.162044\text{E}-01 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Cu}})^5 + \\ & (-0.861627\text{E}+04 + 0.498186\text{E}+02 \cdot T - 0.280224\text{E}-01 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Cu}})^6 + \\ & (0.129271\text{E}+05 + 0.776027\text{E}+01 \cdot T - 0.910825\text{E}-02 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Cu}})^7 + \\ & (-0.152099\text{E}+05 - 0.133876\text{E}+02 \cdot T + 0.134642\text{E}-01 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sb}} - X_{\text{Cu}})^8] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 2.6 mN/m

Zakres stosowania równania: T =873K-1473K

Cu – Sn

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{Cu} \cdot X_{Cu} + \sigma_{Sn} \cdot X_{Sn} + X_{Cu} \cdot X_{Sn} \cdot \\ & [(-0.238198E+04 + 0.104937E+01 \cdot T - 0.126049E-03 \cdot T^2) + \\ & (0.203605E+04 - 0.862612E+00 \cdot T - 0.186603E-04 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Cu}) + \\ & (-0.122393E+04 + 0.104175E+01 \cdot T - 0.155827E-03 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Cu})^2 + \\ & (0.241711E+04 - 0.421994E+01 \cdot T + 0.162659E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Cu})^3 + \\ & (-0.229390E+04 + 0.358032E+01 \cdot T - 0.148493E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Cu})^4 + \\ & (0.103584E+03 - 0.212607E+01 \cdot T + 0.112093E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Cu})^5 + \\ & (-0.696978E+02 + 0.310262E+01 \cdot T - 0.104502E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Cu})^6 + \\ & (0.434818E+02 + 0.169575E+01 \cdot T - 0.583009E-03 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Cu})^7 + \\ & (-0.148976E+03 - 0.194523E+01 \cdot T - 0.122857E-03 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Cu})^8] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 1.3 mN/m

Zakres stosowania równania: T = 523K-1473K

In – Sn

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{In} \cdot X_{In} + \sigma_{Sn} \cdot X_{Sn} + X_{In} \cdot X_{Sn} \cdot \\ & [(0.190681E+01 + 0.460633E-02 \cdot T) + 0.377716E+01 \cdot (X_{Sn} - X_{In})] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.05 mN/m

Zakres stosowania równania: T = 523K-1233K

In-Zn

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{\text{In}} \cdot X_{\text{In}} + \sigma_{\text{Zn}} \cdot X_{\text{Zn}} + X_{\text{In}} \cdot X_{\text{Zn}} \cdot \\ & [(-746.06 - 0.391066 \cdot T + 0.16179879 \cdot T \cdot \ln T - 0.00031034 \cdot T^2) + \\ & (153.56 + 10.487036 \cdot T - 1.63402043 \cdot T \cdot \ln T + 0.00094829 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Zn}}) + \\ & (1805.95 - 10.878760 \cdot T + 1.02694740 \cdot T \cdot \ln T + 0.00164930 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Zn}})^2 + \\ & (3020.64 + 5.064608 \cdot T - 2.00025118 \cdot T \cdot \ln T + 0.00588519 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Zn}})^3 + \\ & (-23912.52 + 24.775854 \cdot T + 3.89660696 \cdot T \cdot \ln T - 0.02736033 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Zn}})^4 + \\ & (1935.45 - 27.880448 \cdot T + 5.62818385 \cdot T \cdot \ln T - 0.01268307 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Zn}})^5 + \\ & (48946.89 + 141.832275 \cdot T - 40.9315708 \cdot T \cdot \ln T + 0.09020524 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Zn}})^6 + \\ & (-7524.56 - 163.739836 \cdot T + 27.82890413 \cdot T \cdot \ln T - 0.02045047 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Zn}})^7 + \\ & (-52789.77 - 15.194208 \cdot T + 20.30734426 \cdot T \cdot \ln T - 0.07108110 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Zn}})^8 + \\ & (30268.77 + 4.429380 \cdot T - 9.31929265 \cdot T \cdot \ln T + 0.02910028 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{In}} - X_{\text{Zn}})^9] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.70mN/m

Zakres stosowania równania: 673K - 1173K

Pb-Sn

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{\text{Pb}} \cdot X_{\text{Pb}} + \sigma_{\text{Sn}} \cdot X_{\text{Sn}} + X_{\text{Pb}} \cdot X_{\text{Sn}} \cdot \\ & [(-190.005 + 0.139122 \cdot T - 4.71105 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) + \\ & (-249.947 + 0.264891 \cdot T - 7.06023 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Pb}}) + \\ & (-303.309 + 0.594119 \cdot T - 0.000289183 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Pb}})^2 + \\ & (-183.532 + 0.496143 \cdot T - 0.000289061 \cdot T^2) \cdot (X_{\text{Sn}} - X_{\text{Pb}})^3] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.4 mN/m

Zakres stosowania równania: T=573K-1273K

Sb – Sn

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{Sb} \cdot X_{Sb} + \sigma_{Sn} \cdot X_{Sn} + X_{Sb} \cdot X_{Sn} \cdot \\ & [(-0.118699E+03 + 0.111200E+00 \cdot T - 0.270760E-04 \cdot T^2) + \\ & (-0.299993E+01 + 0.290997E-01 \cdot T - 0.175259E-04 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Sb}) + \\ & (-0.254475E+03 + 0.364843E+00 \cdot T - 0.143034E-03 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Sb})^2 + \\ & (-0.169695E+03 + 0.179507E+00 \cdot T - 0.439113E-04 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Sb})^3] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 0.3 mN/m

Zakres stosowania równania: T = 573K-1473K

Sn – Zn

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{Sn} \cdot X_{Sn} + \sigma_{Zn} \cdot X_{Zn} + X_{Sn} \cdot X_{Zn} \cdot \\ & [(-0.727759E+03 + 0.595108E+00 \cdot T - 0.151107E-03 \cdot T^2) + \\ & (0.144075E+04 - 0.248597E+01 \cdot T + 0.130529E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Zn}) + \\ & (-0.279219E+04 + 0.649153E+01 \cdot T - 0.406738E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Zn})^2 + \\ & (-0.997136E+03 + 0.852386E+01 \cdot T - 0.782555E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Zn})^3 + \\ & (0.510303E+04 - 0.240004E+02 \cdot T + 0.199273E-01 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Zn})^4 + \\ & (0.190041E+04 - 0.197816E+02 \cdot T + 0.194024E-01 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Zn})^5 + \\ & (-0.474652E+04 + 0.374526E+02 \cdot T - 0.354238E-01 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Zn})^6 + \\ & (0.101937E+05 - 0.603384E+01 \cdot T - 0.515570E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Zn})^7 + \\ & (-0.116980E+05 + 0.361051E+01 \cdot T + 0.976749E-02 \cdot T^2) \cdot (X_{Sn} - X_{Zn})^8] \end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 2.1 mN/m

Zakres stosowania równania: T = 523K-973K

Ag – Cu – Sn

$$\sigma_{\text{Ag}} = 1133.9541 - 0.1904719$$

$$\sigma_{\text{Cu}} = 1656.1 - 0.26$$

$$\sigma_{\text{Sn}} = 582.826 - 0.083361$$

$$x_{\text{Ag}} = X_1$$

$$x_{\text{Cu}} = X_2$$

$$x_{\text{Sn}} = X_3$$

$$c_{\text{Ag}} = X_{\text{Ag}} / (X_{\text{Ag}} + X_{\text{Cu}})$$

$$c_{\text{Cu}} = 1 - c_{\text{Ag}}$$

$$c_{\text{Ag}} = X_{\text{Ag}} / (X_{\text{Ag}} + X_{\text{Sn}})$$

$$c_{\text{Sn}} = 1 - c_{\text{Ag}}$$

$$c_{\text{Cu}} = X_{\text{Cu}} / (X_{\text{Cu}} + X_{\text{Sn}})$$

$$c_{\text{Sn}} = 1 - c_{\text{Cu}}$$

Ag-Cu

$$c_{\text{Ag}} = X_{\text{Ag}} / (X_{\text{Ag}} + X_{\text{Cu}})$$

$$c_{\text{Cu}} = 1 - c_{\text{Ag}}$$

$$\sigma_{\text{Ag-Cu}} = \sigma_{\text{Ag}} \cdot c_{\text{Ag}} + \sigma_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} +$$

$$\begin{aligned} & c_{\text{Ag}} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot [(-1575.78 + 1.1426 \cdot T - 0.000264833 \cdot T^2) + \\ & (-2105.05 + 1.85056 \cdot T - 0.000485818 \cdot T^2) \cdot (1 - 2 \cdot c_{\text{Ag}}) + \\ & (-1395.73 + 0.431049 \cdot T + 0.000245942 \cdot T^2) \cdot (1 - 2 \cdot c_{\text{Ag}})^2 + \\ & (-353.358 - 2.12909 \cdot T + 0.0016628 \cdot T^2) \cdot (1 - 2 \cdot c_{\text{Ag}})^3 + \\ & (-2902.95 + 4.5745 \cdot T - 0.00201852 \cdot T^2) \cdot (1 - 2 \cdot c_{\text{Ag}})^4 + \\ & (-5138.84 + 12.6341 \cdot T - 0.00683891 \cdot T^2) \cdot (1 - 2 \cdot c_{\text{Ag}})^5 + \\ & (-3886.24 + 6.47157 \cdot T - 0.00255543 \cdot T^2) \cdot (1 - 2 \cdot c_{\text{Ag}})^6 + \\ & (-4399.98 - 0.131168 \cdot T + 0.00272847 \cdot T^2) \cdot (1 - 2 \cdot c_{\text{Ag}})^7 + \end{aligned}$$

$$(-2514.85-0.834288\cdot T+0.00196306\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Ag})^8]$$

Ag-Sn

$$c_{Ag}=X_{Ag}/(X_{Ag}+X_{Sn})$$

$$c_{Sn}=1-c_{Ag}$$

$$\sigma_{Ag-Sn} = \sigma_{Ag} \cdot c_{Ag} + \sigma_{Sn} \cdot c_{Sn} +$$

$$c_{Ag} \cdot c_{Sn} \cdot [(-1350.69+0.931166\cdot T-0.000190183\cdot T^2) +$$

$$(1300.76-1.39459\cdot T+0.000420192\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Ag}) +$$

$$(-1063.49+1.91129\cdot T-0.000617902\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Ag})^2 +$$

$$(1020.03-1.6385\cdot T+0.000233688\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Ag})^3 +$$

$$(1286.77+0.417819\cdot T-0.00112704\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Ag})^4 +$$

$$(-3289.67-1.96031\cdot T+0.00392327\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Ag})^5 +$$

$$(1252.75-1.1378\cdot T+7.22516E-005\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Ag})^6 +$$

$$(-620.138+10.388\cdot T-0.00765225\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Ag})^7 +$$

$$(996.961-7.41334\cdot T+0.00494539\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Ag})^8]$$

Cu-Sn

$$c_{Cu}=X_{Cu}/(X_{Cu}+X_{Sn})$$

$$c_{Sn}=1-c_{Cu}$$

$$dstCuSn=c_{Cu}\cdot c_{Sn}\cdot$$

$$[(-2381.98+1.04937\cdot T-0.000126049\cdot T^2) +$$

$$(2036.05-0.862612\cdot T-1.86603E-005\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Cu}) +$$

$$(-1223.93+1.04175\cdot T-0.000155827\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Cu})^2 +$$

$$(2417.11-4.21994\cdot T+0.00162659\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Cu})^3 +$$

$$(-2293.9+3.58032\cdot T-0.00148493\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot c_{Cu})^4 +$$

$$\begin{aligned}
& (103.584-2.12607\cdot T+0.00112093\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot cCu)^5+ \\
& (-69.6978+3.10262\cdot T-0.00104502\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot cCu)^6+ \\
& (43.4818+1.69575\cdot T-0.000583009\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot cCu)^7+ \\
& (-148.976-1.94523\cdot T-0.000122857\cdot T^2)\cdot(1-2\cdot cCu)^8]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{ter}(\mathbf{X}_{Ag},\mathbf{X}_{Cu},\mathbf{X}_{Sn}) = & X_1\cdot X_2\cdot X_3\cdot[(47185-69,9172\cdot T)\cdot X_3 + \\
& (-65853,8+46,2144\cdot T)\cdot X_3^2+(-81607.3+799,227\cdot T)\cdot X_1^3+ \\
& (-23868.2+51,5619\cdot T)\cdot X_2^3+ (-31119.8+87,1466\cdot T)\cdot X_3^3+ \\
& (37960-4211,29\cdot T)\cdot X_1^4+(1419.67-1,38848\cdot T)\cdot X_2^4+ \\
& (72680.1-20,2167\cdot T)\cdot X_3^4+(67133+10244,7\cdot T)\cdot X_1^5+ \\
& (26826.6-45,4089\cdot T)\cdot X_2^5+ (31210.8-175,318\cdot T)\cdot X_3^5+ \\
& (10817-9874,39\cdot T)\cdot X_1^6+ (-11438.9+13,4692\cdot T)\cdot X_2^6+ \\
& (-47062.2+114,528\cdot T)\cdot X_3^6]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{Ag-Cu-Sn} = & \sigma_{Ag-Cu} \cdot (cCu/(cCu+cSn))+ \\
& \sigma_{Ag-Sn} \cdot (1-cCu/(cCu+cSn))+dstCuSn\cdot(1-cAg-cSn)\cdot \mathbf{ter}(\mathbf{X}_{Ag},\mathbf{X}_{Cu},\mathbf{X}_{Sn})
\end{aligned}$$

Odchylenie standardowe = 1.0

$$X_{Sn} \geq 0.65 \quad T=500K-1373K$$

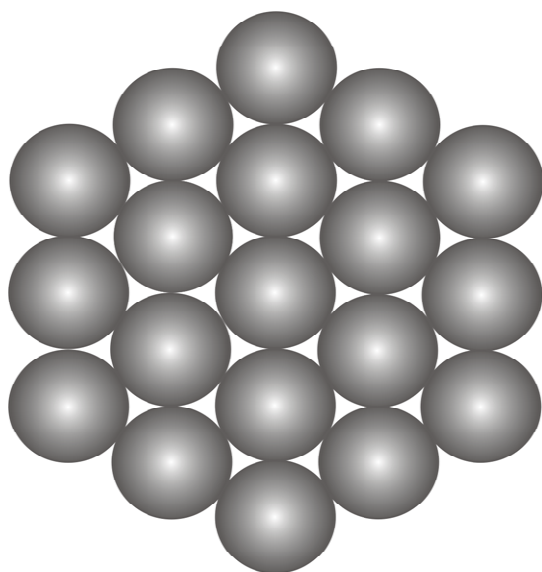
4.2. Mono – atomowa warstwa powierzchniowa

4.2.1. Model atomów spolaryzowanych

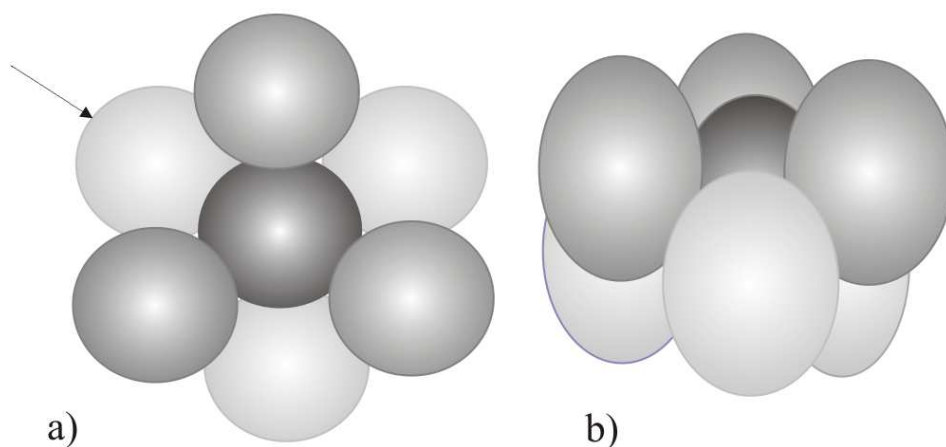
Z przedstawionego w poprzednim rozdziale materiału analizującego wpływ parametrów β oraz powierzchni molowej warstwy powierzchniowej wynika, że nawet znaczne zmiany wartości β nie powodują na tyle wielkiej zmiany obliczonego napięcia powierzchniowego, które mogłoby tłumaczyć jego wzrost ze wzrostem temperatury, co jest obserwowane np. dla układu srebro-bizmut. Inną niespodziewaną cechą wyliczanego napięcia powierzchniowego jest obserwowany czasami jego silny krzywoliniowy charakter zmian ze zmianą temperatury. Wobec niemożności skorygowania tych anomalii, lub przynajmniej znacznego ich osłabienia za pomocą uzmiennienia parametru β , nasuwa się oczywisty wniosek, iż jedyną wielkością, która może zdecydowanie zmienić tą tendencję, jest inny nowy model struktury mono-atomowej warstwy powierzchniowej niż ta dotychczas stosowana, wyrażona zależnością (4.1.3), ponieważ zgodnie z zależnościami wiążącymi napięcie powierzchniowe z właściwościami termodynamicznymi na rysunkach (4.1.1) i (4.1.2), powierzchnia molowa jest drugą zmienną, która ma wpływ na wartość obliczanego napięcia powierzchniowego przy określonej relacji pomiędzy nadmiarową energią swobodną fazy powierzchniowej i objętościowej.

4.2.1.1. Założenia modelu

W porównaniu do mono-atomowej fazy powierzchniowej przedstawionej na rys. 4.2.1 wynikającej z założenia o gęstym upakowaniu atomów (rów. (4.1.3)) postuluje się w [2006Gas2] rozmieszczenie atomów widoczne na rys. 4.2.2a i 4.2.2b w związku z wpływem oddziaływania atomów fazy gazowej i objętościowej z atomami mono-atomowej fazy powierzchniowej oraz bardzo wysokiego ciśnienia (naprężenie ściskające) w mono-warstwie (zgodnie z definicją Laplace'a napięcie powierzchniowe σ jest iloczynem grubości warstwy h i naprężenia ściskającego δ).



Rys. 4.2.1. Struktura (ułożenie atomów) mono-atomowej warstwy powierzchniowej o najgęstszym ułożeniu atomów



Rys. 4.2.2 Możliwe ułożenie atomów w mono-atomowej fazie powierzchniowej, które jest wynikiem oddziaływania atomów fazy objętościowej i gazowej oraz niesymetrycznego elektrostatycznego oddziaływania (brak atomów nad mono-warstwą) oraz wysokiego ciśnienia w fazie powierzchniowej

Wyprowadzona zależność na powierzchnię molową mono-atomowej warstwy powierzchniowej wynika z teorii elektronowej oraz z odmiennego stanu energetycznego atomów metali mono-atomowej warstwy powierzchniowej w stosunku do tych w fazie objętościowej, który jest efektem braku atomów ponad powierzchnią warstwy mono-atomowej a zrobione założenia są następujące:

- Niesymetryczny rozkład pola potencjału wokół atomów w warstwie powierzchniowej spowodowany brakiem sąsiadów ponad mono-atomową powierzchnią powoduje istnienie wypadkowej siły działającej na elektrony atomów.

- Siła ta powoduje przesunięcie elektronów walencyjnych powodując, że atomy w warstwie powierzchniowej stają się spolaryzowane (Rys. 4.2.2).
- Najmocniejszemu działaniu podlegają elektrony walencyjne, najdalej odsunięte od jądra atomu. W efekcie, następuje zbliżenie do siebie atomów warstwy powierzchniowej, a zatem zmiana odległości międzyatomowej w stosunku do tej w fazie objętościowej.
- Efekt zbliżenia najbardziej ujawnia się w temperaturach niższych od pewnej charakterystycznej temperatury T_C , odpowiadającej pewnej stałej charakterystycznej wartości prężności par metalu nad roztworem, w której następuje wyrównanie odległości międzyatomowych (D_{sr}) z wyliczonymi z równania (4.1.2).
- Powyżej temperatury T_C , następuje większy wzrost odległości międzyatomowych niż to wynika ze wzoru (4.1.2) na skutek intensywnego bombardowania (oddziaływania) atomów warstwy powierzchniowej przez atomy znajdujące się w fazie gazowej (ponad warstwą powierzchniową) oraz te z fazy objętościowej. Choć oddziaływanie fazy gazowej z warstwą (fazą) powierzchniową ma miejsce w każdej temperaturze powyżej temperatury topnienia, to dopiero powyżej temperatury T_C wywiera ono oddziaływanie na tyle silne, że powoduje dodatkowy wzrost powierzchni molowej warstwy powierzchniowej ponad tę obliczoną z zależności (4.1.2).

W związku z przyjęciem założenia o zmianie odległości międzyatomowej w mono-atomowej warstwie powierzchniowej, w następnym punkcie zostanie przedstawiona relacja pozwalająca wyznaczać wielkość powierzchni

molowej warstwy powierzchniowej z wykorzystaniem równania (4.1.2) oraz wprowadzonego współczynnika korygującego k_r .

4.2.1.2. Zależność między powierzchniami molowymi o różnych promieniach jonowych atomów

Powierzchnię molową warstwy powierzchniowej metalu (roztworu) oblicza się z objętości molowej zgodnie z następujących zależności:

$$D_{sr} = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \quad (4.2.1)$$

$$S = ND_{sr}^2 = V^{2/3} N^{1/3} \quad (4.2.2)$$

gdzie: D_{sr} jest średnią średnicą atomu (odległość między środkami atomów), N jest liczbą Avogadro a S powierzchnią molową o strukturze takiej jak metal (rozwór) zajmujący objętość molową V . Gdy założymy, że struktura warstwy powierzchniowej jest strukturą gęsto upakowaną, wówczas powierzchnia molowa S jest korygowana przez wprowadzenie do zależności (4.1.2) lub (4.2.2) współczynnika L , który wynosi 1.091. Zależność (4.1.2) przyjmuje wtedy następującą postać;

$$S = L V^{2/3} N^{1/3} = 1.091 V^{2/3} N^{1/3} = 1.091 N D_{sr}^2 \quad (4.2.3)$$

Jeśli oznaczymy powierzchnie molowe dwóch metali o różnych promieniach atomowych przez S_1 i S_2 wówczas wyrażą się one następującymi zależnościami;

$$S_1 = 1.091 V_1^{2/3} N^{1/3} = 1.091 N D_{sr}^2 \quad (4.2.4)$$

$$S_2 = 1.091 V_2^{2/3} N^{1/3} = 1.091 N D_{sr}^2 \quad (4.2.5)$$

Dzieląc równanie (4.2.4) przez (4.2.5) oraz podstawiając $D_{sr} = D = 2R$, gdzie R oznacza promień atomowy, otrzymujemy następującą zależność:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{V_1^{\frac{2}{3}}}{V_2^{\frac{2}{3}}} = \frac{D_1^2}{D_2^2} = \frac{R_1^2}{R_2^2} \quad (4.2.6)$$

Pozwala ona wyliczyć jedną z powierzchni molowych, gdy znany jest stosunek średnic atomów 1 i 2 oraz drugą z powierzchni molowych lub wyznaczyć jedną ze średnic atomowych, gdy znane są objętości molowe i druga średnica atomowa.

Oznaczając stosunek średnic (promieni) atomowych przez k_r wówczas po przekształceniu równania (4.2.6), otrzymuje się wzór na powierzchnię molową składnika 1 postaci;

$$S_1 = k_r^2 S_2 = \frac{R_1^2}{R_2^2} S_2 \quad (4.2.7)$$

Równanie (4.2.7) jest również słuszne, gdy metal można przeprowadzić ze stanu „S” do stanu „B” posiadającego taką samą strukturę jak w stanie S, lecz różne promienie atomowe (odległości międzyatomowe) np. w wyniku działania wysokiego ciśnienia. Oznaczając powierzchnię molową w stanie S przez S_S a w stanie B przez S_B wówczas zależność (4.2.7) można napisać:

$$S_S = \frac{R_S^2}{R_B^2} S_B = k_r^2 S_B \quad (4.2.8)$$

w którym R_S i R_B są promieniami atomowymi w stanie „S” i „B”.

Przyjmując, że odległości międzyatomowe ($2R_S$) w fazie powierzchniowej są inne niż w fazie objętościowej ($2R_B$), z równania (4.2.8) można obliczyć S_S , jeśli znana jest objętość molowa fazy objętościowej (V) oraz odległość

międzyatomowa ($2R_s$) w fazie powierzchniowej, czyli parametr korekcyjny k_r .

4.2.1.3. Parametr korekcyjny struktury warstwy powierzchniowej metalu

Zgodnie z przedstawionym modelem warstwy powierzchniowej ciekłych metali, znajomość parametru korekcyjnego k_r jest konieczna do wyznaczenia powierzchni molowej warstwy powierzchniowej z objętości molowej metali tworzących roztwór (4.2.8). W założeniach modelu zostało przyjęte, że formalizm matematyczny powinien ujmować dwie wielkości pozwalające na wyznaczenie parametru korekcyjnego k_r . Pierwsza, to temperatura charakterystyczna T_C a druga, to promień atomowy R metalu w fazie powierzchniowej. Średni promień atomowy w fazie objętościowej jest obliczany z użyciem relacji (4.2.1). W pracy przyjęto następujące założenia, co do cytowanych wielkości:

- Temperatura charakterystyczna T_C jest temperaturą, w której prężność pary nasyconej metalu jest równa jednej tysięcznej atmosfery ($p_n = 0.001 \text{ atm}$), jako wynik analizy porównawczej obliczonych i doświadczalnych wartości napięcia powierzchniowego dla kilku dwuskładnikowych układów.
- Promień atomu w warstwie powierzchniowej ciekłego metalu w stanie przechłodzonym do temperatury pokojowej ($T=298.14\text{K}$) jest równy jego promieniowi w kryształach jonowych o liczbie koordynacyjnej 6 i wartościowości jonów równej liczbie elektronów obsadzających najdalszą podpowłokę. Dla zdecydowanej większości

metali liczba ta wynosi 1 lub 2, dla antymonu i bizmutu jest równa 3 a tylko dla jednego tzn. polonu 4 (podpowłoki s i p).

- Parametr korekcyjny k_r jest liniową funkcją temperatury.

Dla wyznaczenia zależności liniowej k_r od temperatury konieczna jest znajomość, co najmniej dwóch wartości k_r w dwóch różnych temperaturach T . Pierwszą wartość k_r , w temperaturze pokojowej oblicza się z definicji k_r w rów. (4.2.8) oraz danych zawartych w tabeli 4.2.1 metali. Drugą, w oparciu o założenia modelu (rozdz. 4.2.1.3), że w temperaturze T_C , w której prężność par metalu $p=0.001\text{atm}$, $k_r = 1$. Temperatura T_C obliczana jest z równowagi pomiędzy fazą gazową i ciekłą oraz z danych termodynamicznych dla określonego metalu.

W obliczeniach k_r użyte zostały średnie wartości promieni atomowych obliczone w oparciu o dane [1923Gol], [1967Tea] oraz Żdanowa cytowane w [1987Boj] i promienie jonowe metali opracowane przez Shanona [1976Sha] dla liczby koordynacyjnej 6 i różnych wartościowości (Tabela 4.2.1).

Temperatury charakterystyczne T_C wyznaczono w oparciu o dane termodynamiczne oraz prężności par zaczerpnięte z książki Barrina i Knackego [1973Bar] a wyznaczone równania współczynnika k_r zebrane są w tabeli 4.2.2.

Tabela 4.2.1. Uśrednione promienie atomowe oraz jonowe wybranych metali dla ich różnych wartościowości W oraz ich stosunek $R_J/R_A = k_r$ dla $T = 298\text{ K}$

Metal	W	R [m ⁻¹⁰]	R _J /R _A	T _C [K]	Metal	W	R [m ⁻¹⁰]	R _J /R _A	T _C [K]
Ag	0	1.38	0.8478	1582	Pb	0	1.68	0.7083	1229
	+1	1.15				+2	1.19		
Bi	0	1.71	0.6023	1155	Sb	0	1.54	0.4935	1000
	+3	1.03				+3	0.76		
In	0	1.57	0.8408	1486	Sn	0	1.53	0.6078	1858
	+1	1.18				+2	0.93		

Tabela 4.2.2. Zależności temperaturowe współczynników korekcyjnych k_r powierzchni molowej dla wybranych metali

Metal	$k_r = a + bT$	Metal	$k_r = a + bT$
Ag	$= 0.8125 + 0.0001186T$	Pb	$= 0.6149 + 0.0003134T$
Bi	$= 0.4639 + 0,0004641T$	Sb	$= 0.2784 + 0.0007217T$
In	$= 0.8008 + 0.0001340T$	Sn	$= 0.5328 + 0.0002514T$

4.2.1.4. Powierzchnia mono-atomowej warstwy powierzchniowej roztworów

W rozdziale 4.2.1.2, zaproponowano korekcję wielkości mono-atomowej powierzchni molowej warstwy powierzchniowej metali przez wprowadzenie parametru k_r , który uwzględnia zmianę odległości międzyatomowej w stosunku do tej w fazie objętościowej (tabela 4.2.2). W przypadku roztworów dwuskładnikowych, ze względu na różne metale oraz różne wartości parametrów k_r , dla stopu o składzie fazy powierzchniowej

równej \mathbf{X}_1^S i \mathbf{X}_2^S , wartość jego powinna zawierać się pomiędzy wartościami czystych metali. W pracy [2006Gas1] zaproponowana została prostoliniowa zależność stężeniowa wiążąca wartości \mathbf{k}_{r1} i \mathbf{k}_{r2} metali tworzących roztwór i ich stężenia w fazie powierzchniowej z parametrem \mathbf{k}_r roztworu:

$$\mathbf{k}_r = \mathbf{k}_{r1}^2 \mathbf{X}_1^S + \mathbf{k}_{r2}^2 \mathbf{X}_2^S \quad (4.2.9)$$

Oznaczając objętość molową roztworów przez V_m oraz korzystając z równania (4.1.2), mono-atomowa powierzchnia molowa, z uwzględnieniem (4.2.9), wyraża się zależnością:

$$S_m = 1.091(\mathbf{k}_{r1}^2 \mathbf{X}_1^S + \mathbf{k}_{r2}^2 \mathbf{X}_2^S) V_m^{2/3} N^{1/3} = 1.091 \mathbf{k}_r V_m^{2/3} N^{1/3} \quad (4.2.10)$$

z której można obliczyć cząstkowe powierzchnie molowe składników roztworu dwuskładnikowego. W obliczeniach zakłada się ponadto, że:

$$V_m = V_1 \mathbf{X}_1^S + V_2 \mathbf{X}_2^S \quad (4.2.11)$$

Równania (4.2.9), (4.2.10) i (4.2.11) można łatwo rozszerzyć na roztwory wieloskładnikowe i wykorzystać w obliczeniach.

Przyjmując założenie, że powierzchnia molowa mono-atomowej fazy powierzchniowej zmienia się addytywnie ze stężeniem składników, równanie (4.2.10) przyjmuje wówczas postać:

$$S_m = L \mathbf{k}_{r1}^2 V_1^{2/3} N^{1/3} \mathbf{X}_1^S + L \mathbf{k}_{r2}^2 V_2^{2/3} N^{1/3} \mathbf{X}_2^S \quad (4.2.12)$$

Pierwszy i drugi człon równania (4.2.12) reprezentują powierzchnie molowe składników 1 i 2.

Jak wynika z obserwacji, napięcie powierzchniowe obliczane przy użyciu równania (4.2.10) i (4.2.12) w niektórych przypadkach ma zbliżone wartości.

4.2.2. Nadmiarowa energia swobodna fazy mono – atomowej

4.2.2.1. Zależność β od rodzaju metalu, temperatury oraz od stężenia

Przedstawione na rys. 4.1.2, obliczone wartości parametru β dla różnych metali pokazują, że jego wartość jest różna dla każdego z metali. Stosowanie jednej średniej wartości jest przybliżeniem, które upraszcza procedurę obliczeniową ze względu na to, że stosowana jest wtedy ta sama zależność stężeniowa do opisu nadmiarowej energii swobodnej fazy objętościowej i powierzchniowej. Wprowadzenie zmienności β pociąga za sobą inne zależności dla opisu właściwości termodynamicznych w fazie objętościowej niż w powierzchniowej, gdyż wtedy, nadmiarowa energia swobodna fazy objętościowej jest mnożona nie przez stałą wartość (rów. 4.2.9) ale, w najprostszym przypadku, przez funkcję liniową, która przyjmuje wartości od β_1 do β_2 , w zależności od stężenia warstwy powierzchniowej. Dla zbliżonych wartości β_1 i β_2 oraz niewielkich wartości nadmiarowej energii swobodnej należy oczekiwać wtedy niewielkich różnic w obliczonym napięciu powierzchniowym. Ze względu na różne wartości β dla różnych metali, autor pracy [2006Gas2] zdecydował o uwzględnieniu tego faktu w obliczeniach i uzmiennił wartości β od stężenia składników w fazie powierzchniowej.

W obliczeniach napięcia powierzchniowego przyjmuje się również, że parametr β opisujący relację właściwości termodynamicznych fazy powierzchniowej i objętościowej jest niezależny od temperatury. Stosując równanie (4.2.10) do liczenia pola powierzchni mola roztworu, wydaje się, że parametr β powinien być funkcją temperatury, ponieważ w miarę wzrostu temperatury, coraz większy wpływ wywiera współczynnik

korekcyjny k_r powierzchni molowej warstwy powierzchniowej, gdyż parametry k_{r1} i k_{r2} są podnoszone do potęgi drugiej, co powoduje, że po przekroczeniu temperatury charakterystycznej T_C , w której $k_{ri} = 1$, powierzchnia molowa mono-atomowej warstwy powierzchniowej wzrasta znacznie szybciej (parabolicznie) przy wzroście temperatury w porównaniu do powierzchni molowej, liczonej z równania (4.1.2) bez współczynnika korekcyjnego k_r . W rezultacie odległości międzyatomowe w warstwie powierzchniowej wzrastają szybciej niż to wynika ze wzoru (4.1.2), zmniejsza się energia wzajemnego oddziaływania między atomami a właściwości termodynamiczne warstwy powierzchniowej zbliżają się do właściwości roztworów doskonałych szybciej niż faza objętościowa. Zatem w relacji (4.1.6) parametr powinien być malejącą funkcją temperatury. W pracy [2006Gas2] przyjęte zostało, że β maleje liniowo z temperaturą, oraz że w temperaturze, w której napięcie powierzchniowe jest równe zero $\sigma = 0$ parametr $\beta = 0$. W ten sposób zostały ustalone współrzędne jednego z punktów, które posłużą do wyznaczenia zależności temperaturowej β w postaci równania liniowego. Współrzędne drugiego z nich wyznaczane są z modyfikacji równania 4.1.5 zaprezentowanego w pracy [1996Tan], gdzie zostało przyjęte, że praca izotermiczno-izobaryczna potrzebna do utworzenia jednostki powierzchni warstwy mono-atomowej jest proporcjonalna do energii wiązań tworzących ją atomów a ta z kolei jest w przybliżeniu równa ciepłu parowania w temperaturze topnienia. W pracy [2006Gas2] zaproponowana została proporcjonalność pomiędzy energią swobodną potrzebną do utworzenia powierzchni zawierającej mol atomów metalu a standardową zmianą energii swobodnej związaną z odparowaniem jednego mola metalu w postaci jednoatomowego gazu w jego temperaturze topnienia. Równanie (4.1.5) przyjmie wtedy następującą postać:

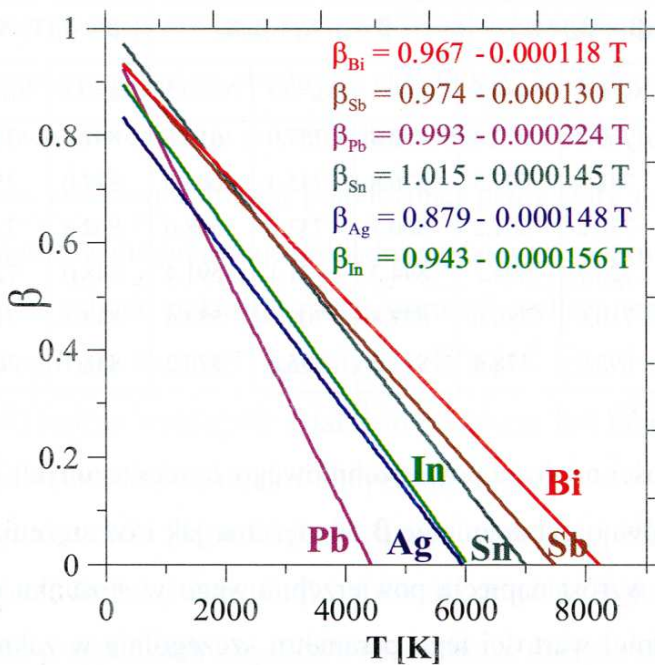
$$S\sigma = (1 - \beta)(G_g^{\circ} - G_c^{\circ}) \quad (4.2.13)$$

gdzie: S i σ są powierzchnią molową i napięciem powierzchniowym a $G_g^{\circ} - G_c^{\circ}$ jest standardową zmianą energii swobodnej odparowania 1 mola ciekłego metalu w gaz jednoatomowy w temperaturze topnienia.

Wyznaczone równania opisujące zależność parametru β od temperatury dla wybranych metali, zamieszczone są w tabeli 4.2.3 oraz na rysunku 4.2.3 a wyliczone zostały w oparciu o dane termodynamiczne z monografii Barrina i Knackego [1973Bar] oraz własne dane napięcia powierzchniowego i gęstości [2001Mos1, 2001Mos2, 2001Mos3, 2001Gas2, 2002Liu, 2003Gas2, 2004Mos2, 2009Mos2] z uwzględnieniem współczynnika korekcji k_r powierzchni molowej warstwy powierzchniowej (tabela 4.2.2).

Tabela 4.2.3. Właściwości fizyczne i termodynamiczne metali Ag, Bi, In, Pb, Sb oraz Sn z obliczonymi zależnościami temperaturowymi parametru $\beta = A + BT$. β_t jest parametrem β obliczonym w temperaturze topnienia metalu

Metal	T_t [K]	σ [mN m⁻¹]	S [m² mol⁻¹]	G_g^o - G_c^o [J mol⁻¹]	β_t	T_{kr} [K]	$\beta = A + BT$
Ag	1233.9 5	898.9	42475.82	128272	0.6969	5953	= 0.879 - 0.000148T
Bi	545.00	377.7	36842.56	138883	0.903	8222	= 0.967 - 0.000118T
In	429.76	553.3	36836.30	194843.	0.8758	6032	= 0.943 - 0.000156T
Pb	600.58	432.1	42606.83	131066	0.8586	4429	= 0.993 - 0.000224T
Sb	904.00	368.2	56326.05	145375	0.8566	7475	= 0.974 - 0.000130T
Sn	505.06	540.7	27338.93	246692	0.942	6988	= 1.015 - 0.000145T



Rys. 4.2.3. Zależności temperaturowe parametru β dla wymienionych metali

Przyjęcie założenia o zmienności parametru β ze zmianą stężenia stopów powoduje konieczność określenia zależności pomiędzy współczynnikami nadmiarowej energii swobodnej fazy objętościowej i powierzchniowej. Należy zauważyć, że uzmiennienie β od temperatury powoduje, że w przypadku prostoliniowej zależności od temperatury nadmiarowej energii swobodnej fazy objętościowej nadmiarowa energia swobodna fazy powierzchniowej staje się jej krzywoliniową funkcją temperatury.

4.2.2.2. Właściwości termodynamiczne składników w warstwie powierzchniowej

Proponowana przez autorów [1957Hoa] i [1996Tan] relacja między nadmiarowymi energiami swobodnymi składników w mono-atomowej warstwie powierzchniowej (fazie powierzchniowej) i fazie objętościowej mówi, iż ta pierwsza jest równa drugiej pomnożonej przez stały parametr β (4.2.9). Pierwszy z autorów nie precyzuje dokładnie, jaką wartość powinien posiadać ten parametr a jedynie pokazuje różne wartości wyliczonego napięcia powierzchniowego dla wartości 0.5 i 0.75 dla różnych temperatur. Wniosek, jaki można wyciągnąć z takiego podejścia jest taki, że autorzy raczej skłonni byli zaakceptować zmienność parametru β od temperatury jak i od tworzących roztwór metali. Drugi z autorów [1996Tan], co zostało wcześniej przedstawione, proponuje przyjęcie jednej średniej wartości $\beta = 0.83$, dla dowolnych stopów metali.

W obu przypadkach cząstkowe nadmiarowe energie swobodne składników w warstwie powierzchniowej są równe tym w fazie objętościowej pomnożonym przez stały parametr β . Jest to jednak uproszczenie, gdyż jak wynika z prezentowanego wykresu (4.1.1), parametr ten przyjmuje różne wartości dla różnych metali w różnych temperaturach a wpływ jego na wyliczone wartości napięcia powierzchniowego może być znaczny, szczególnie dla układów charakteryzujących się dużą różnicą napięć powierzchniowych metali tworzących stop. Stała wartość parametru β nie powoduje również konieczności wprowadzania dodatkowej zależności na nadmiarową energię swobodną składników w warstwie powierzchniowej, co upraszcza również procedury obliczeniowe.

Akceptując, że dla różnych metali wartości β są różne, wtedy należy zastosować w relacji między nadmiarowymi energiami swobodnymi fazy objętościowej i powierzchniowej, funkcję opisującą zależność tego parametru od stężenia w formie równania:

$$G_S^{\text{ex}} = [\beta_1(1 - X_S) + \beta_2 X_S] G_B^{\text{ex}}(X_S) \quad (4.2.14)$$

w której X_S jest stężeniem składnika 2 w warstwie powierzchniowej, a następnie obliczać z równania (4.2.14) parcjalne nadmiarowe energie swobodne składników ze znanych w termodynamice zależności między funkcjami mola roztworu a ich funkcjami cząstkowymi (parcjalnymi).

4.3. Modelowanie lepkości stopów metali z właściwości termodynamicznych i fizycznych

W literaturze można znaleźć kilka modeli pozwalających prognozować lepkość ciekłych stopów metali korzystając z takich właściwości termodynamicznych jak molowa nadmiarowa energia swobodna czy molowa entalpia mieszania oraz w niektórych przypadkach z takich właściwości fizycznych jak lepkości składników, gęstość czy objętość molowa stopów, masy atomowe oraz promienie atomowe. Do najprostszych i najwcześniejszych zależności należy poniższe równanie wyprowadzone przez **Moelwyna-Hughesa** i opublikowane w [1961Moe]:

$$\eta = (\eta_1 X_1 + \eta_2 X_2) \left(1 - 2 \frac{H_m}{RT} \right) \quad (4.3.1)$$

w którym: η , η_1 i η_2 oznaczają lepkość stopów oraz lepkości metali, X_1 , X_2 reprezentują ułamki molowe metali, R jest stała gazowa, T temperaturą a H_m molową entalpią mieszania ciekłych stopów. Równanie (4.3.1) zostało wyprowadzone tylko dla stopów dwuskładnikowych. W przypadku stopów wieloskładnikowych, autorzy zastosowali proste rozszerzenie równania (4.3.1) przyjmując drugą część wyrażenia za stałą a pierwsze wyrażenie zostało zastąpione przez sumę trzech iloczynów $\eta_i X_i$.

W roku 1987 **Du Sichen, Boygen oraz Seetharaman** [1994Sic] zaproponowali do obliczania lepkości roztworów wieloskładnikowych następujące równanie wykorzystujące właściwości termodynamiczne ciekłych roztworów, ich gęstość oraz energie aktywności i lepkość składników:

$$\eta = A \exp\left(\frac{G^*}{RT}\right) \quad (4.3.2)$$

$$A = \frac{hN\rho}{M} \quad (4.3.3)$$

$$G^* = \sum_{i=1}^n X_i G_i^* + RT \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n X_i X_k + \Delta G' \quad (4.3.4)$$

w którym przez: G^* - oznacza energię aktywacji Gibbsa, $\Delta G'$ - zmianę energii swobodnej Gibbsa, T - temperaturę, G_1^* oraz G_2^* - energie aktywacji składników, R - stałą gazową, ρ – gęstość stopów, N - liczbę Avogadro, h - stałą Plancka oraz M - masę atomową składników stopu.

W tym samym roku, **Seetharaman oraz Du Sichen [1994See]** zmodyfikowali zależność opisującą energię aktywacji, następującej postaci:

$$G^* = \sum_{i=1}^n X_i G_i^* + 3RT \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n X_i X_k + \Delta G' \quad (4.3.5)$$

W obliczeniach autorzy raportu prezentują obliczenia obu wersji, gdyż jak wynika z własnych obserwacji nie zawsze zastosowanie w równaniu (4.3.2) zależności (4.3.5) daje wyniki zgodne z danymi doświadczalnymi.

Model Kozlova-Romanova-Petrowa [1983Koz], podobnie jak Moelwyn-Hughesa, używa do prognozowania lepkości również entalpię mieszania ciekłych roztworów i jest reprezentowany następującym równaniem logarytmicznym:

$$\ln(\eta) = \sum_{i=1}^n X_i \ln(\eta_i) - \frac{\Delta H_m}{3RT} \quad (4.3.6)$$

Przekształcenie równania (4.3.6) daje wyrażenie opisujące lepkość stopów w postaci funkcji eksponencjalnej jak niżej:

$$\eta = \exp \left[\sum_{i=1}^n X_i \ln(\eta_i) - \frac{\Delta H_m}{3RT} \right] \quad (4.3.7)$$

W równaniach (4.3.6) i (4.3.7) lepkość stopu i składników jest oznaczona przez η i η_i , ułamki molowe składników przez X_i , temperatura przez T stała gazowa przez R .

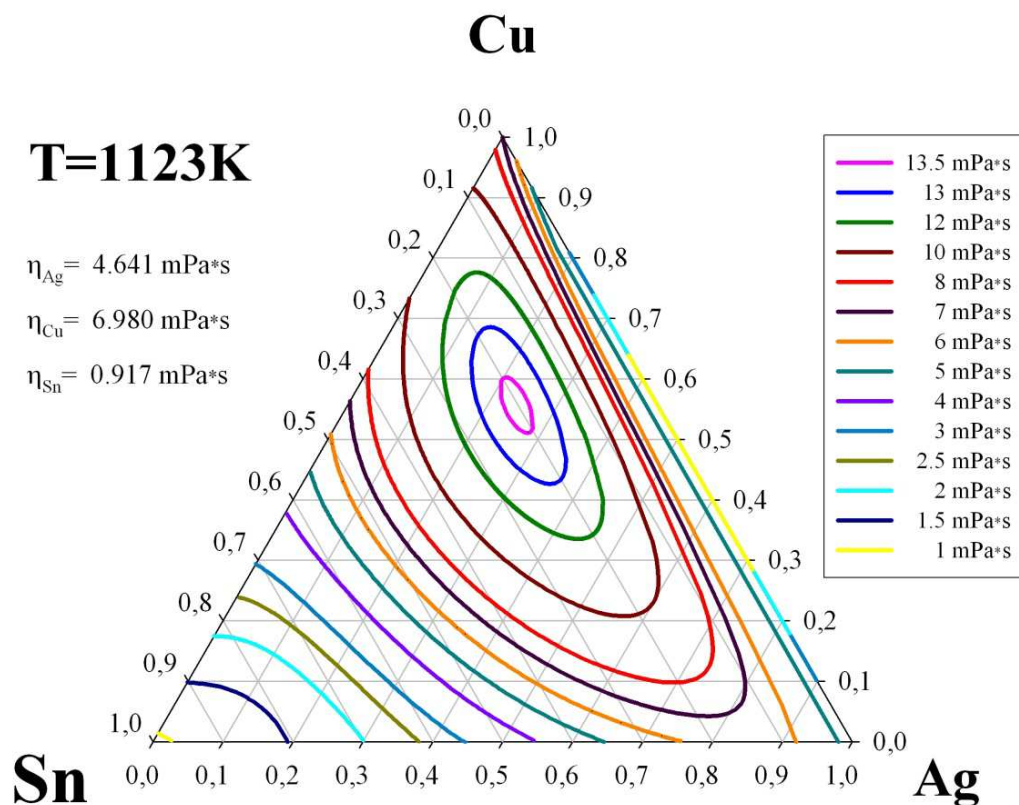
W roku 2003 **Kaptay [2003Kap]**, zaproponował modyfikację zależności Seetharamana i Sichena (4.3.2) do obliczania lepkości, która sprowadza się do zastąpienia nadmiarowej energii swobodnej w równaniu energii aktywacji (4.3.4) entalpią mieszania, pomnożonej przez współczynnik α , który według autora wynosi 0.155-0.015, a równanie opisujące lepkość jest postaci:

$$\eta = \frac{hN}{\sum_{i=1}^n X_i V_i + \Delta V^E} \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^n X_i \Delta G_i^* - \alpha \Delta H_m}{RT} \right) \quad (4.3.8)$$

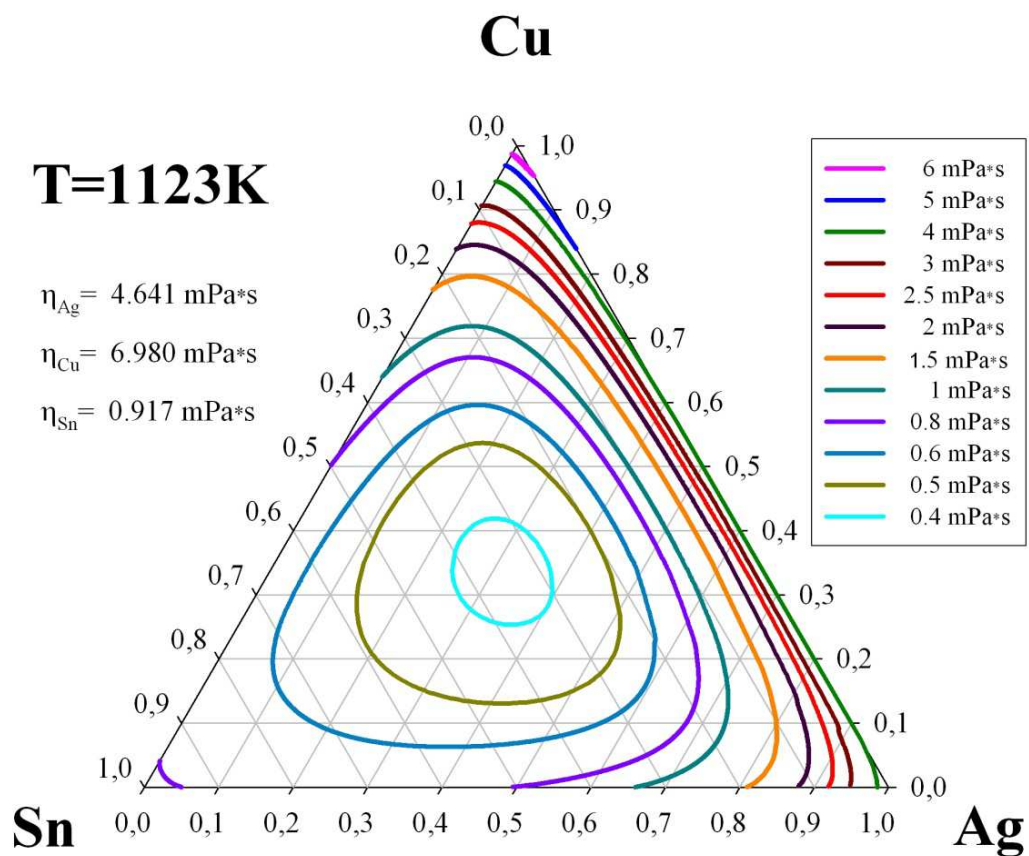
Wszystkie symbole w zależności (4.3.8) mają takie same znaczenie, jak w uprzednio prezentowanych modelach (rów. 4.3.1 – 4.3.7) a nowe wielkości V_i oraz ΔV^E oznaczają objętość molową składników stopu oraz nadmiarową objętość molową stopu n-składnikowego. Należy zauważyć, że wyrażona w mianowniku zależności (4.3.8) objętość molowa jest identyczna z wyrażeniem M/ρ w modelu Seetharamana-Du Sichena (Rów. 4.3.3).

4.3.1. Izolinie lepkości w układzie Ag – Cu – Sn

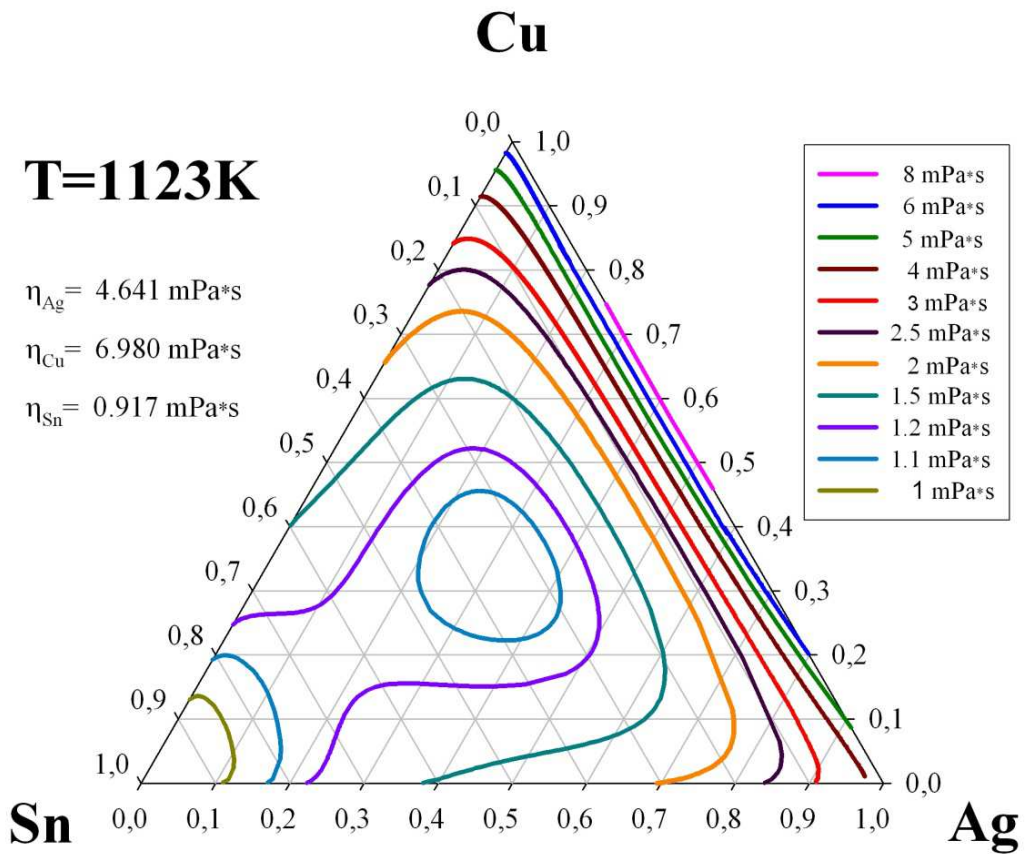
Na rysunkach 4.3.1 – 4.3.5 zostały zaprezentowane izolinie lepkości w układzie Ag – Cu – Sn obliczone z modeli [1961Moe, 1994Sic, 1994See, 1983Koz, 2003Kap]. Można zauważyć, że wszystkie modele pokazują bardzo wyraźne lub niewielkie ekstrema lepkości.



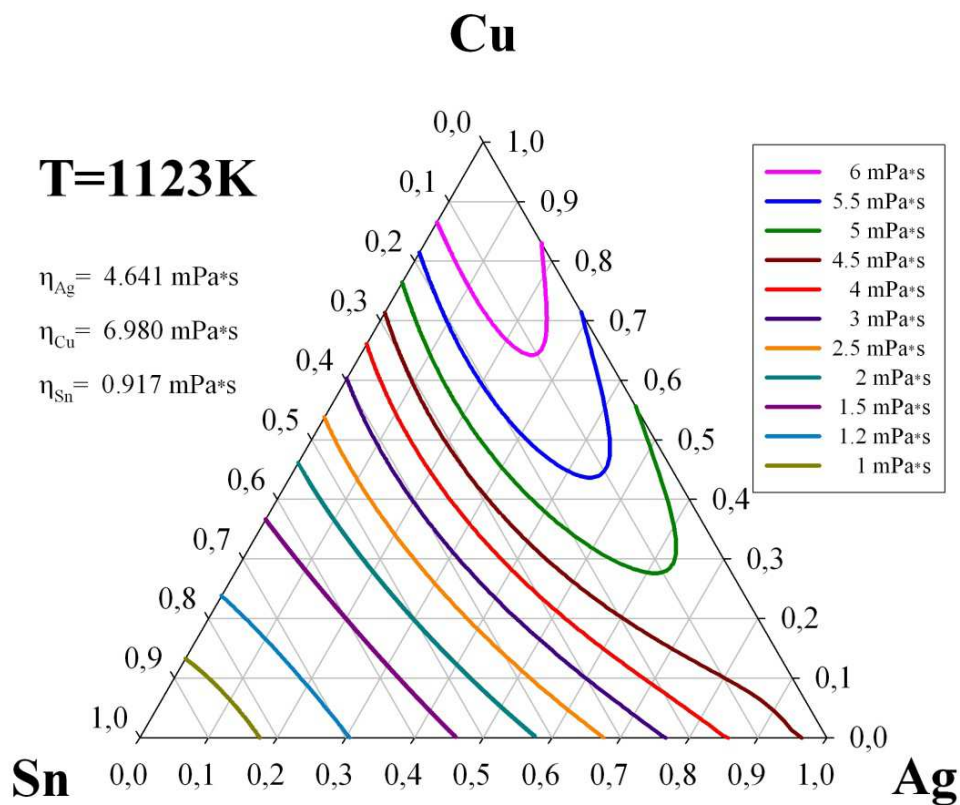
Rys. 4.3.1. Izolinie lepkości obliczone z modelu Moelwyna-Hughesa [1961Moe] w T=1123K



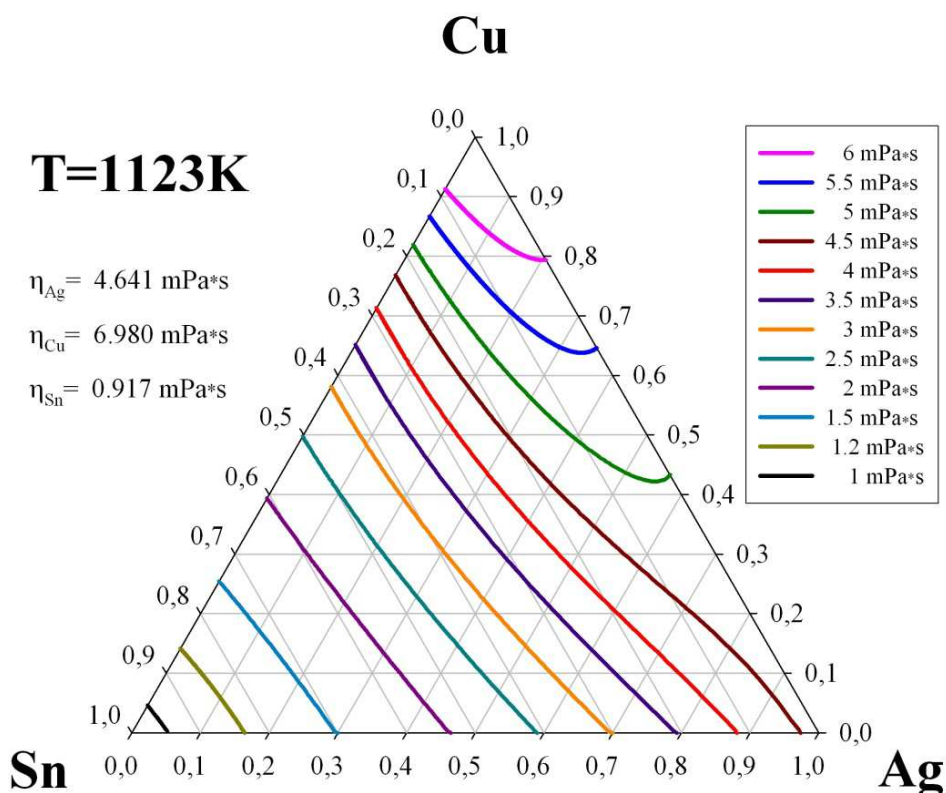
Rys. 4.3.2. Izolinie lepkości obliczone z modelu Du Sicheny i Seetharamana [1994Sic] w $T=1123\text{K}$



Rys. 4.3.3. Izolinie lepkości obliczone z modelu Seetharamana i Du Sichena [1994See] w T=1123K



Rys. 4.3.4. Izolinie lepkości obliczone z modelu Kozlova, Romanova i Petrova [1983Koz] w $T=1123\text{K}$



Rys. 4.3.5. Izolinie lepkości obliczone z modelu Kaptaya [2003Kap] w $T=1123\text{K}$

Model Moelwyna-Hughesa [1961Moe] (rys. 4.3.1) daje wyraźne maksimum lepkości o wartości nieco wyższej od $13.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, przewyższające niemal dwukrotnie lepkość miedzi, metalu o najwyższej lepkości spośród tworzących roztwór trójskładnikowy. Poza tym, w dość szerokim zakresie stężeń bardzo bliskich układowi dwuskładnikowemu Ag-Cu, lepkość przyjmuje wartości mniejsze od $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (podobnie jak dla układu Ag-Cu) i gwałtownie rośnie w miarę wzrostu zawartości cyny, przyjmując maksymalne wartości dla stężenia Sn wynoszącej około 0.2 ułamka molowego i stosunku $X_{\text{Cu}}/(X_{\text{Cu}}+C_{\text{Ag}})=0.7$.

W przypadku modeli Sichena i współpracowników [1994Sic] (rys. 4.3.2) oraz Seetharamana i Sichena [1994See] (rys. 4.2.3) obliczona lepkość ciekłych stopów Sn-Ag-Cu pokazuje, w odróżnieniu od modelu Moelwyn-Hughesa [1961Moe], minima w centralnej części stężenia z wartościami lepkości nieco poniżej 0.4 mPa·s [1994Sic] oraz 1.1 mPa·s [1994See].

Pokazane na rys. 4.3.4 izolinie lepkości obliczone z zależności Kozlova-Romanova i Petrova [1983Koz] zmieniają się w zakresie dużych stężeń cyny niemal liniowo pomiędzy równymi wartościami lepkości dla układów Sn-Cu i Sn-Ag. Przy stężeniach cyny większych od 0.25 ułamka molowego oraz dla cięć o stałych wartościach $X_{Cu}/(X_{Cu}+X_{Ag})$ wzrastających od 0.38 do 1, obserwuje się słabe maksima na krzywych lepkości wzrastające od około 5 mPa·s do lepkości miedzi przy wzroście stężenia miedzi w stopie.

Wyznaczone izolinie lepkości z modelu Kaptaya [2003Kap] (rys. 4.3.5), w zakresie dużych stężeń cyny, pokazują niemal prostoliniowe zmiany pomiędzy identycznymi wartościami dla układów Sn-Cu oraz Sn-Ag a dla wyższych zawartości cyny zmiany te są słabo krzywoliniowe.

5. Baza danych NIST

National Institute of Standards and Technology (NIST) zamieszcza na swojej stronie internetowej:

www.boulder.nist.gov/div853/lead_free/solders.html

bazę danych lutów bezołowiowych w wersji 4.0. Jest to baza danych w formacie HTML (do bezpośredniego oglądania na ekranie w formie stron internetowych) lub w formacie Microsoft Word (do pobrania). Dostęp do bazy danych oraz dostępnych linków internetowych następuje poprzez stronę główną NIST (Rys. 5.1).

NIST otrzymuje wnioski o udzielenie informacji, które nie są uwzględnione w bazie danych. Dane te mogą zostać wygenerowane w ośrodkach badawczych z całego świata zajmujących się tematyką lutowania. Linki do tych ośrodków badawczych jak również uczelni z całego świata, które pracują nad projektami dotyczącymi lutów bezołowiowych, zostały umieszczone na stronie głównej NIST.

Na stronie istnieją również linki do powiązanych programów takich jak „Nowa Technologia na Rzecz Środowiska” National Science Foundation, aby zainteresowani odwiedzający stronę mogli dowiedzieć się o innych programach, które przyczyniają się do rozwoju bazy danych lutów bezołowiowych.

W wyniku podjętych prac została opracowana wstępna wersja bazy danych lutów bezołowiowych składająca się z bazy NIST wyd. 4.0, która została uzupełniona bazą danych SURDAT (wyd. 2007 r.). Wspólna wersja połączonych baz danych SURDAT+NIST (Database for Solder Properties

with Emphasis on New Lead-free Solders Release 5.0) została zaprezentowana na 17th Symposium on Thermophysical Properties (Boulder, Colorado, June 21-26, 2009). Okno startowe tej nowej wersji przedstawia Rys. 5.2.



CSM Colorado School of Mines

Lead-Free Solders
Research Programs at
Universities

The following are established research centers with Lead-Free Solders programs:

- [Alabama Microelectronics Science and Technology Center - Auburn University](#)
- [Packaging Research Center - Georgia Institute of Technology](#)
- [Reliable Microelectronics Packaging Program - University of California at Berkeley](#)
- [Center for Welding, Joining and Coatings Research - Colorado School of Mines](#)
- [Integrated Electronics Engineering Center - State University of New York at Binghamton](#)
- [Ames Laboratory and Iowa State University](#)
- [CALCE Electronic Products and Systems Center - University of Maryland](#) **RLS**
- [Centre for Microelectronics Assembly and Packaging - University of Toronto](#) **RLS**

The following is a list of universities also involved in this research. The contact person would be a faculty member:

- [Purdue University](#)
- [University of Wisconsin - Madison](#)
- [Michigan State University](#)
- [Northwestern University](#)
- [University of Toronto](#)
- [University of Michigan - Dearborn](#)
- [University of California at LA](#)
- [University of Colorado](#)
- [University of Connecticut](#)
- [Cornell University](#)
- [Lehigh University](#)
- [University of Massachusetts at Lowell](#)
- [Marquette University](#) **RLS**

Database for Solder Properties with Emphasis on New Lead-free Solders Release 4.0

National Institute of Standards & Technology and
Colorado School of Mines

OBJECTIVE

The purpose of this web site is to provide an on-line database for solder properties emphasizing new lead-free solders. Lead-free solder data are being developed rapidly, but are still difficult to find. (See the Alloy Database section in the August 29, 2000 press release on the NEMI web site - www.nemi.org). Therefore, we hope this web site will allow us to collect this information in one place, and update it frequently. If you have additional data to contribute, please send it to the contact at the bottom of this page. The data reported in this site has been collected from reliable sources and orderly put together. There is no restriction to access the datafile. The user is able to read the data on HTML format and download in WORD format, which then can be formatted in EXCEL for easier manipulation.

DATAFILES

The datafiles are ordered by the date in which they were placed on-line, to see them click on one of the links below. If you would like to download the file, click on WORD FORMAT, then go to file and save the document.

HTML FORMAT

- [Properties of Lead-free Solders, RELEASE 4.0](#)
2002 February 11 8:30:50 am

MS WORD FORMAT

- [Properties of Lead-free Solders, RELEASE 4.0](#)
2002 February 11 8:30:50 am

"NEMI" DATA REQUEST

The NATIONAL ELECTRONICS MANUFACTURING INITIATIVE - NEMI is very interested in contacting university centers and professors that are involved in the characterization of lead free solders. If you are interested on this information click here: "[NEMI Data Request](#)".

RELATED LINKS

NSF INTEREST IN LEAD FREE SOLDERS

The National Science Foundation and its program New Technologies for the Environment has shown interest in the research of Lead-Free Solders and welcomes proposals in this subject. If you would like more information, visit the following sites:

- [Office of Multidisciplinary Activities](#)
- [New Technologies for the Environment](#)

or contact:

Delzie Durham
Director of the Program New Technologies for the Environment
Engineering Division of Design, Manufacture and Industrial

http://www.boulder.nist.gov/div853/lead_free/solders.html

9/24/2009

Rys. 5.1. Strona główna bazy danych lutów NIST wyd.4.0

Lead-Free Solders Research Programs at Universities	OBJECTIVE
<p>The following are established research centers with Lead-Free Solders programs:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Alabama Microelectronics Science and Technology Center - Auburn University - Packaging Research Center - Georgia Institute of Technology - Reliable Microelectronics Packaging Program - University of California at Berkeley - Center for Welding, Joining and Coatings Research - Colorado School of Mines - Integrated Electronics Engineering Center - State University of New York at Binghamton - Ames Laboratory and Iowa State University - CALCE Electronic Products and Systems Center - University of Maryland NEW - Centre for Microelectronics Assembly and Packaging - University of Toronto NEW 	<p>The purpose of this web site is to provide an on-line database for solder properties emphasizing new lead-free solders. Lead-free solder data are being developed rapidly, but are still difficult to find. (See the Alloy Database section in the August 29, 2000 press release on the NEMI web site - www.nemi.org). Therefore, we hope this web site will allow us to collect this information in one place, and update it frequently. If you have additional data to contribute, please send it to the contact at the bottom of this page. The data reported in this site has been collected from reliable sources and orderly put together. There is no restriction to access the datafile. The user is able to read the data on HTML format and download in WORD format, which then can be formatted in EXCEL for easier manipulation.</p>
DATAFILES	<p>The datafiles are ordered by the date in which they were placed on-line, to see them click on one of the links below. If you would like to download the file, click on WORD FORMAT, then go to file and save the document.</p>
<p style="text-align: center;">HTML FORMAT</p> <ul style="list-style-type: none"> • Properties of Lead-free Solders, RELEASE 5.0 2009 April 9 	<p style="text-align: center;">MS WORD FORMAT</p> <ul style="list-style-type: none"> • Properties of Lead-free Solders, RELEASE 4.0 2002 February 11 8:30:50 pm

Rys. 5.2. Strona główna połączonych baz SURDAT + NIST wyd. 5.0

Zintegrowana baza danych SURDAT-NIST-CSM umożliwia wyświetlenie danych zawartych w SURDAT (wyd. 2007 r.) w formie stron internetowych. SURDAT w połączonej wersji baz danych został podzielony na następujące działy:

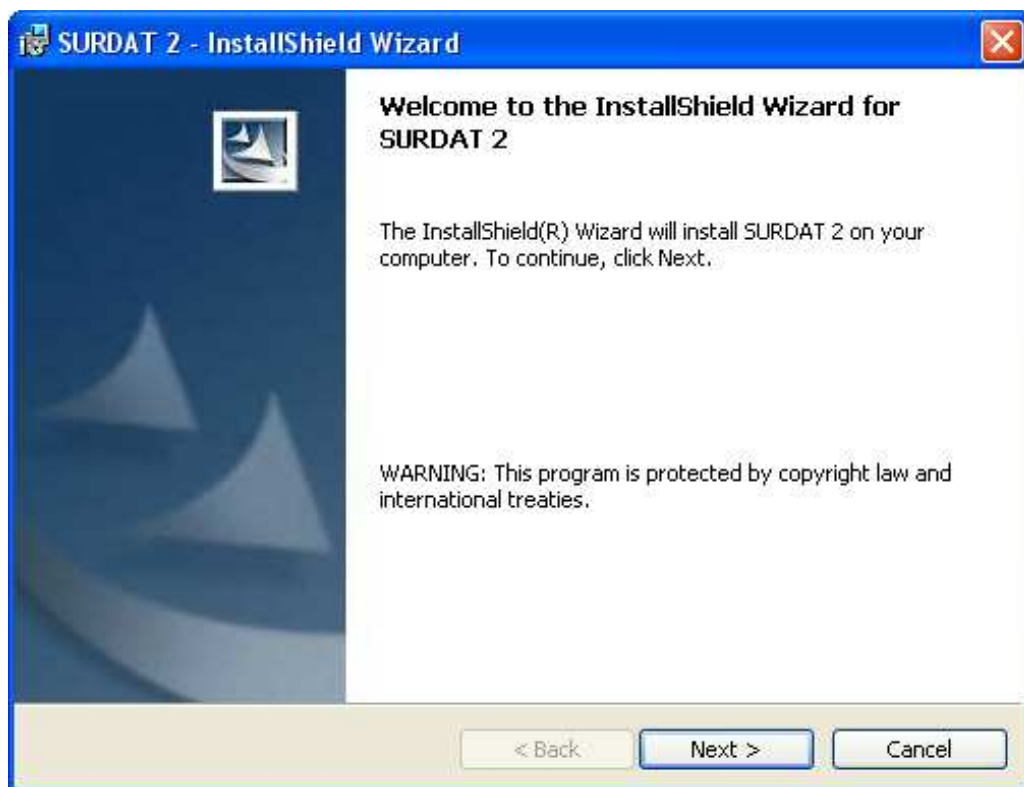
1. Właściwości metali stosowanych jako materiały na luty bezołowiowe,
2. Izotermi właściwości układów podwójnych lutów bezołowiowych,

3. Zależności temperaturowe właściwości układów podwójnych lutów bezołowiowych,
4. Izotermy właściwości układów potrójnych lutów bezołowiowych,
5. Zależności temperaturowe właściwości układów potrójnych lutów bezołowiowych,
6. Izotermy właściwości układów poczwórnych lutów bezołowiowych,
7. Zależności temperaturowe właściwości układów poczwórnych lutów bezołowiowych.

6. Prezentacja bazy danych SURDAT 2

6.1. Instalacja programu

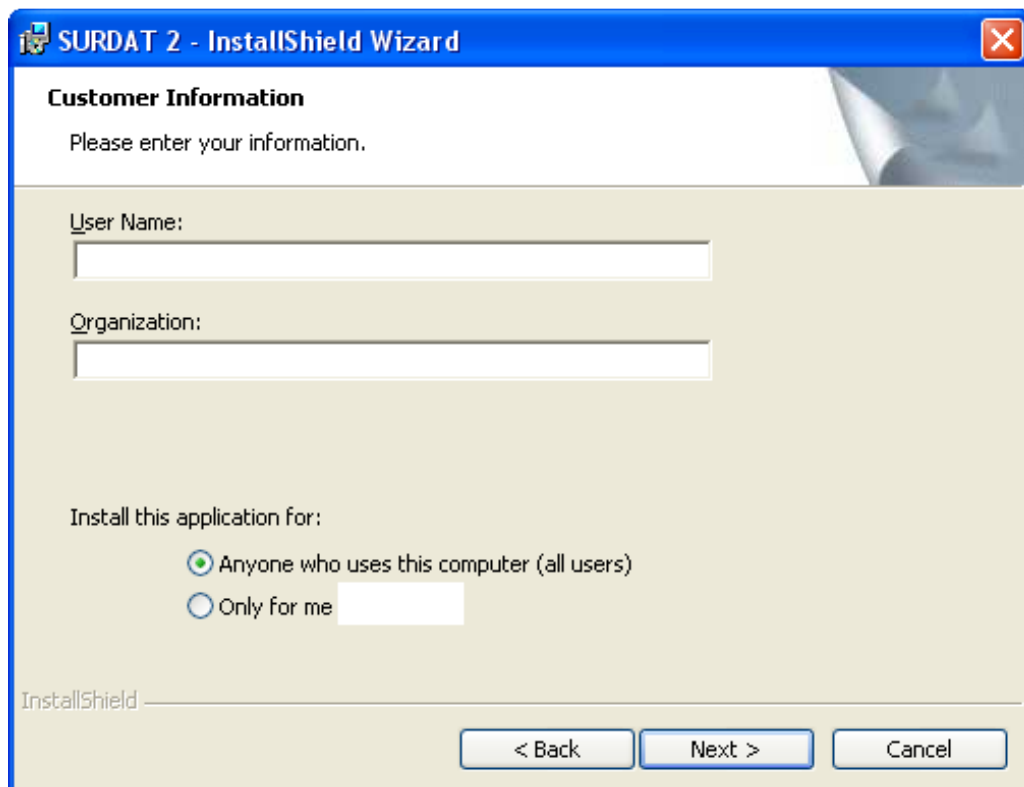
Program SURDAT 2 jest programem, który wymaga instalacji. Żeby zainstalować program należy uruchomić plik instalatora SETUP.EXE. Po uruchomieniu instalatora pokaże nam się okno przedstawione na rys. 6.1.



Rys. 6.1. Pierwsze okno instalatora programu

Naciśnięcie przycisku „Next” powoduje przejście do następnego okna instalatora.

Są tam już domyślnie wypełnione przez komputer pola „User Name” i „Organization” (rys. 6.2).



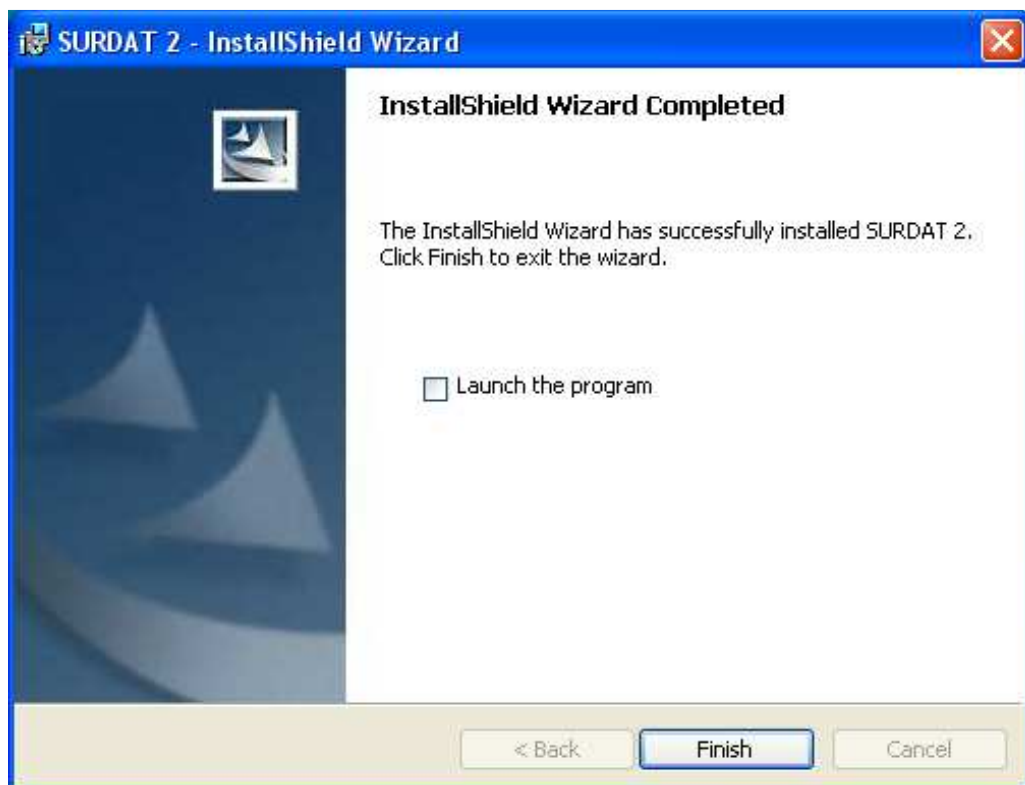
Rys. 6.2. Drugie okno instalatora programu

Naciśnięcie przycisku „Next” spowoduje przejście do następnego okna instalatora. Okno instalacji przedstawione na rys. 6.3. pokazuje nam, gdzie będzie zainstalowany program.



Rys. 6.3. Trzecie okno instalatora programu

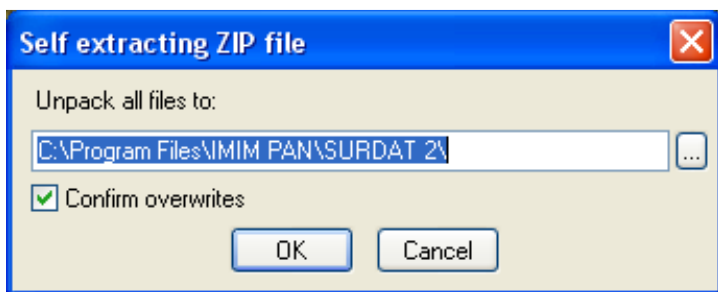
Można zmienić miejsce instalacji naciskając przycisk „Change...” i podać wybrane przez siebie miejsce do zainstalowania programu. Naciskając „Next” program instalacyjny przejdzie kolejne okna aż do ostatniego okna instalacyjnego przedstawionego na rys. 6.4. Naciśnięcie przycisku „Finish” kończy instalację programu.



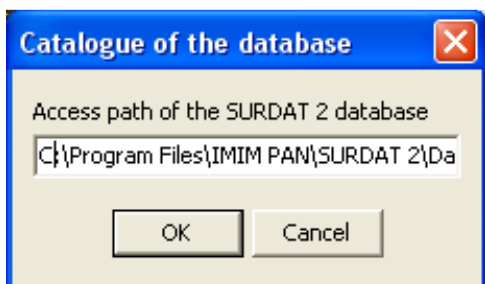
Rys. 6.4. Okno kończące instalację programu

6.2. Pierwsze uruchomienie programu

Uruchomienie programu następuje poprzez SURDAT.exe. Przy pierwszym uruchomieniu programu program uruchomi samorozpakowujące się archiwum ZIP. Naciśnięcie „OK” spowoduje rozpakowanie katalogu bazy danych (rys.6.5). Po rozpakowaniu pliku program zapyta nas o ścieżkę dostępu do bazy danych przedstawioną na rys. 6.6.



Rys. 6.5. Samo rozpakowujące się archiwum ZIP bazy danych SURDAT 2



Rys. 6.6. Ścieżka do katalogu bazy danych

Jeżeli nie będziemy zmieniali miejsca instalacji programu wówczas należy wprowadzić:

C:\Program Files\IMIM PAN\SURDAT 2\Database

i nacisnąć „OK” Jeżeli zmienimy miejsce instalacji to musimy podać właściwą lokalizację bazy danych. Po naciśnięciu „OK” program zostanie uruchomiony.

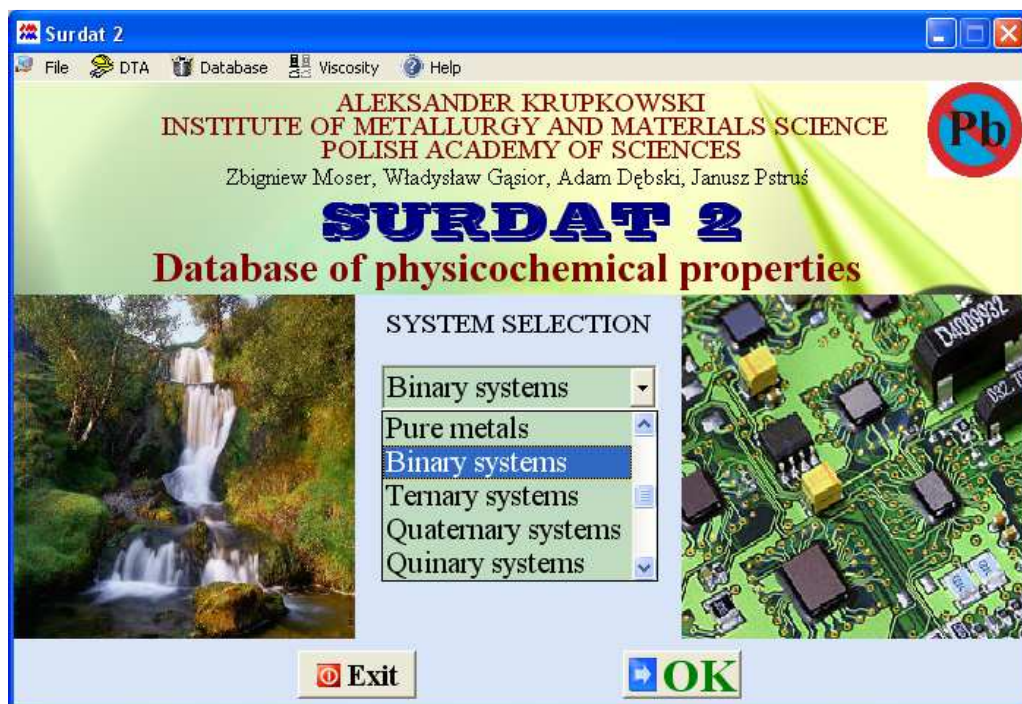
Przy następnych uruchomieniach programu nie będziemy musieli już powtarzać tej czynności, aby uruchomić program.

6.3. Przykład zastosowania

Możliwości bazy SURDAT 2 zostaną przedstawione na przykładzie układu dwuskładnikowego Ag – Sn oraz trójskładnikowego Ag – Cu – Sn (SAC).

Po uruchomieniu komputerowej bazy danych SURDAT 2 pojawia się na ekranie pierwsze okno (Rys. 6.7) informujące o miejscu powstania bazy, czego dotyczy oraz okno wyboru rodzaju układu. W celu przejścia do dalszych opcji działania bazy, w części „SYSTEM SELECTION” należy wybrać odpowiedni układ (jedno, dwu – lub wieloskładnikowy).

Wybierając np. opcję „Pure metals” i naciskając przycisk „OK” program przechodzi do następnego okna (Rys 6.8), w którym istnieje możliwość wyboru metalu („SELECT SYSTEM”), oraz jego właściwości fizycznych „SELECT PROPERTIES”.



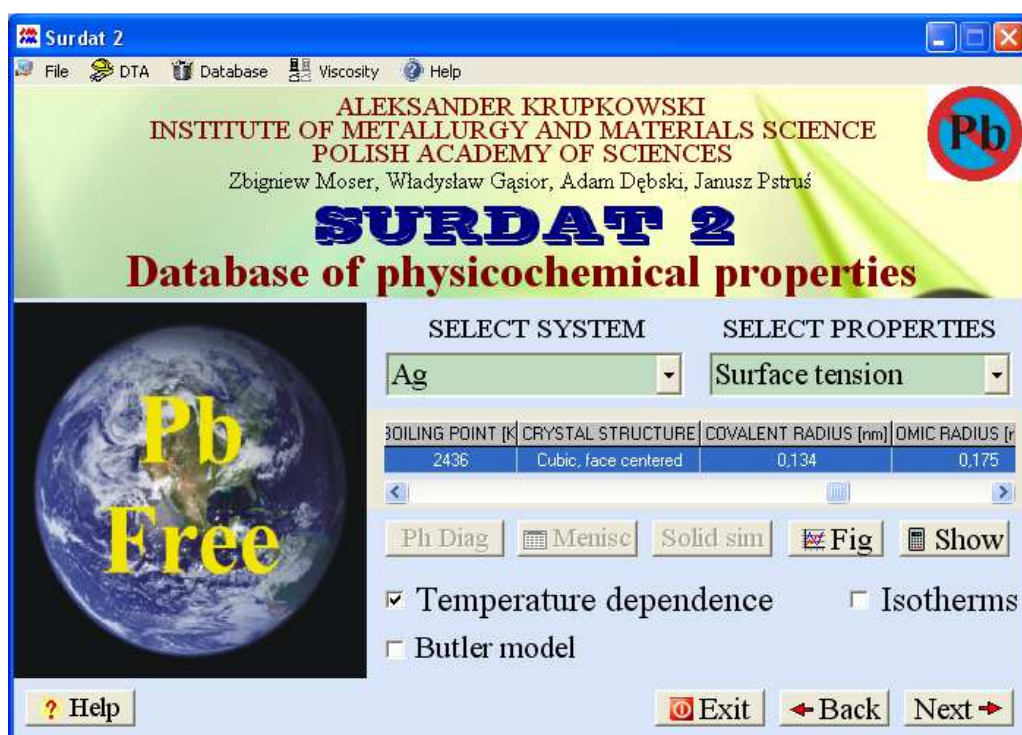
Rys. 6.7. Pierwsze okno bazy danych SURDAT 2. Okno wyboru rodzaju układu

Jeżeli w rozwijalnym oknie „SELECT SYSTEM” wybierzemy „Ag” i naciśniemy przycisk „Show” program pokaże w podanym oknie wybrane dane z układu okresowego dla srebra takie jak: masa atomowa (ATOMIC WEIGHT), temperatura topnienia (MELTING POINT), temperatura wrzenia (BOILING POINT), struktura krystaliczna w temperaturze pokojowej (CRYSTAL STRUCTURE), oraz nie widoczne na Rys. 6.8 promień kowalencyjny (COVALENT RADIUS) i promień atomowy (ATOMIC RADIUS).

Obok przycisku „Show” znajdują się przyciski „Fig”, „Solid sim”, „Menisc” oraz „Ph Diag”, które reprezentują:

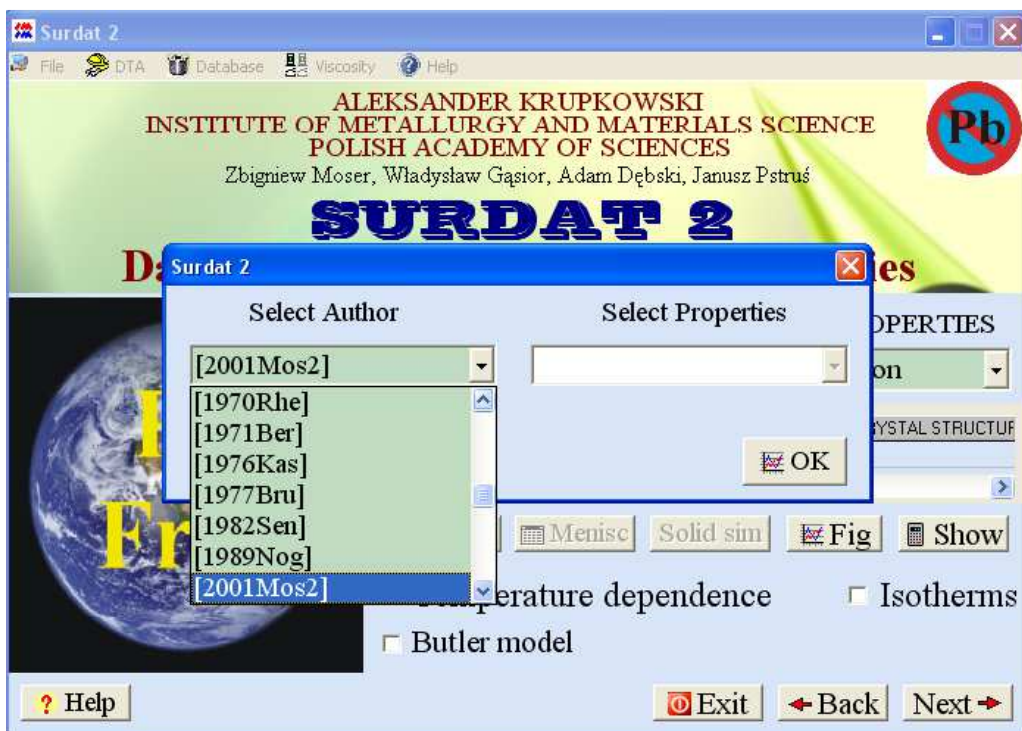
- „Fig” – przeglądanie opublikowanych danych w postaci zdjęć,
- „Solid sim” – symulacje krzepnięcia, (opcja aktualnie nieaktywna),
- „Menisc” – wejście do przeglądania danych meniskograficznych,
- „Ph Diag” – wykresy fazowe (tylko układy dwu i trójskładnikowe).

Prezentowane opcje zostaną omówione kolejno w dalszej części rozdziału.

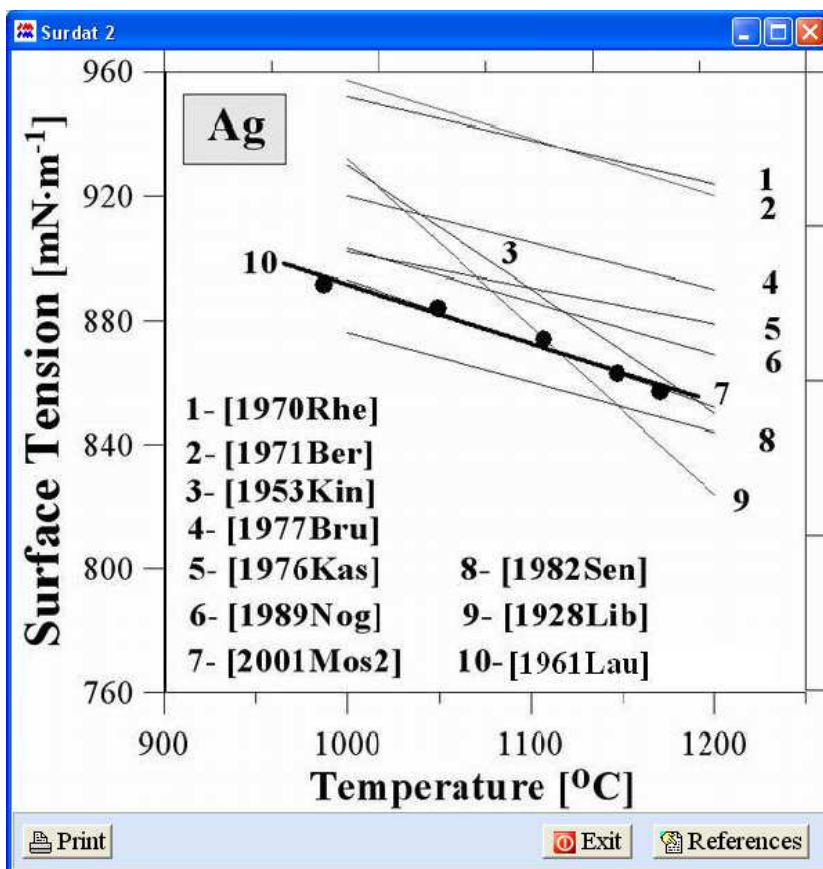


Rys. 6.8. Drugie okno bazy SURDAT 2. Okno wyboru układu oraz właściwości. Opcja „Fig” pozwala dla wybranego autora danych przeglądać zależności temperaturowe i izotermi opracowane i przedstawione w wybranej publikacji.

Dla metali dostępne są tylko zależności temperaturowe. Wybierając w oknie „SELECT PROPERTIES” kolejno: właściwość „Surface tension” i sposób prezentacji „temperature dependence”, a następnie przycisk „Fig” program przejdzie do okna, w którym istnieje możliwość wyboru autora pracy oraz właściwości (rys. 6.9.). Okno wyboru właściwości „Select Properties” przedstawione na rys. 6.9 uaktywnia się tylko w przypadku wybrania w oknie przedstawionym na rys. 6.8 opcji „Electrical properties” lub „Mechanical properties”. Wybierając przykładowo, jako autora danych [2001Mos2] i naciskając przycisk „OK” program wyświetli wykres zależności napięcia powierzchniowego od temperatury przedstawiony przez autora pracy [2001Mos2] (Rys.6.10). Ponadto, po naciśnięciu przycisku „References” otwarte zostanie okno z wykazem publikacji na temat napięcia powierzchniowego Ag (Rys. 6.11).



Rys. 6.9. Okno wyboru autora danych oraz właściwości

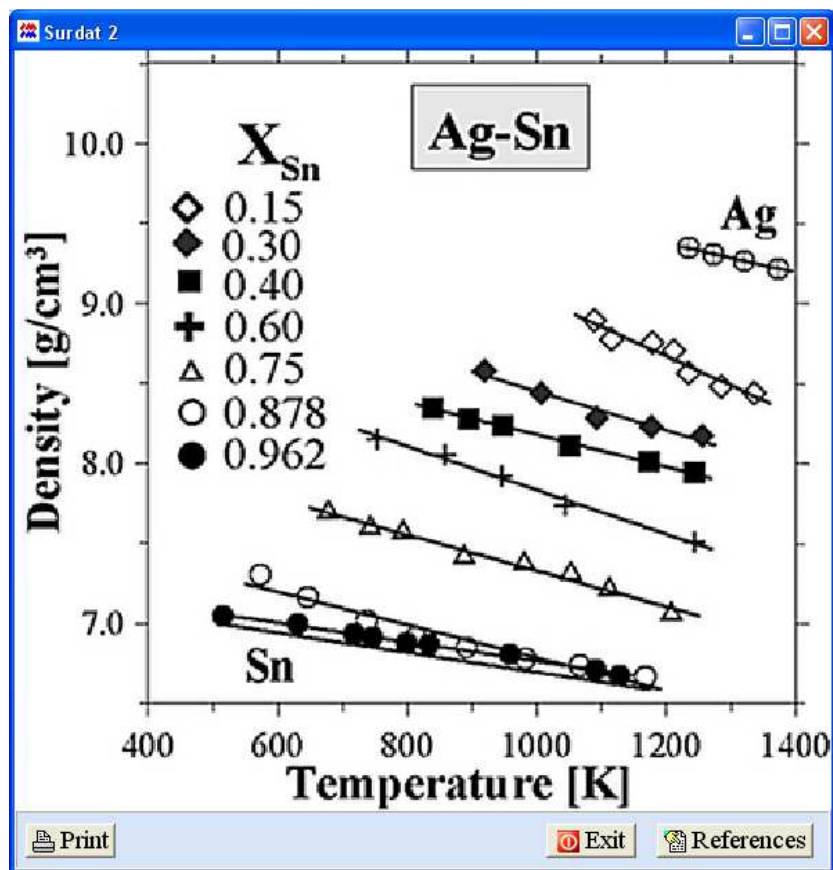


Rys. 6.10. Porównanie dostępnych w literaturze zależności temperaturowych napięcia powierzchniowego srebra z danymi eksperymentalnymi. Punkty eksperymentalne z pracy [2001Mos2]

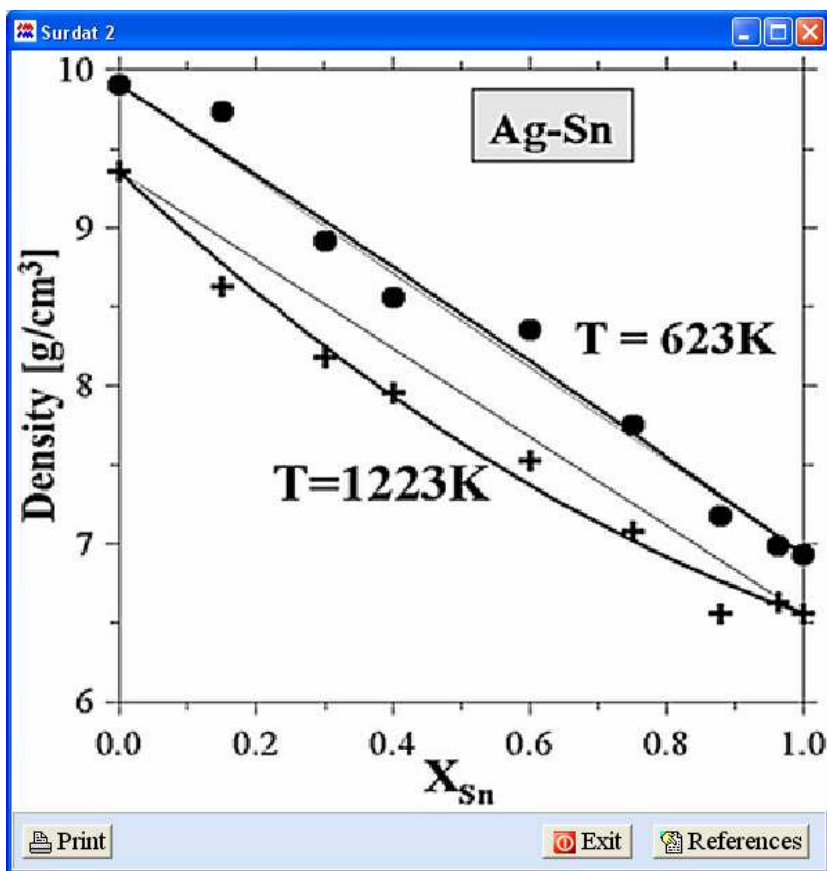
REFERENCES	AUTHORS	TITLE	JOURNAL	VOL	YEAR	PAGES
[1928Lib]	E.E. Libman		Bul. III. Univ. Eng. Exp. Sta.		1928	197
[1953Kin]	W.D. Kingery, M. Humenik	Surface Tension at Elevated Temperatures. I. Furnace and Method for	J. Phys. Chem.	57	1953	359-363
[1961Lau]	I. Lauerman, G. Metzger, F. S.K. Rhee	Surface tensions of molten silver, tin and silver-tin alloys	Z. Phys. Chem.	216	1961	42-49
[1970Rhe]	S.K. Rhee	Wetting of AlN and TiC by Liquid Ag and Liquid Cu	J. Am. Ceram. Soc.	53	1970	639-641
[1971Ber]	G. Bernard, C.H.P. Lupis	The Surface Tension of Liquid Silver Alloys: Part I. Silver - Gold Alloys	Metal. Trans.	2	1971	555-559
[1976Kas]	A. Kasama, T. Iida, Z. Mori	Temperature Dependence of Surface Tension of Liquid Pure Metals	J. Japan. Inst. Metals	40	1976	1030-1038
[1977Bru]	M. Brunet, J.C. Joud, N. Et	Surface Tension of Germanium and Silver - Germanium Alloys in the Liq.	J. Less Common Met.	51	1977	69-77
[1982Sen]	R. Senigori, M.L. Muolo	Surface Tension and Adsorption in Liquid Silver - Oxygen Alloys	Acta Metall.	30	1982	1597-1604
[1989Nog]	K.Nogi, K.Oshiro, K.Ogino	Wettability of Solid Oxides by Liquid Pure Metals	Mater. Trans. JIM	30	1989	137-144
[2001Mos2]	Z. Moser, W. Gajdor, J. Patru	Density and surface tension of the Ag-In liquid alloys	J. Electron. Mater.	30	2001	1120-1128
[2003Gas1]	J. Lee, W. Shimoda, and T. Lee	Surface Tension and Thermodynamic Properties of the Liquid Ag-Bi	S.c.J. Phase Equilib.	24	2003	21-39
[2004Lee]	J. Lee, W. Shimoda, and T. Lee	Surface Tension and its Temperature Coefficient of Liquid Sn-X (X=Ag, Cu)	Mater. Trans.	45, No.9	2004	2864-2870
[2005Nov1]	R. Novakovic, E. Ricci, D. Ricci	Surface and transport properties of Ag-Cu liquid alloys.	Surf. Sci.	576	2005	175-187
[2006Kuc]	M. Kucharski, P. Fima, P. Fima	Surface Tension and Density of Cu-Ag, Cu-In and Ag-In Alloys	Archs. Metall. and Mater.	51	2006	389-397

Rys. 6.11. Literatura dotycząca napięcia powierzchniowego Ag

Po wybraniu opcji „Binary systems” (rys. 6.8), układu „Ag-Sn”, opcji „Density” a następnie autora pracy [2001Mos1] użytkownik korzystając z opcji „Fig” może wyświetlić zależności temperaturowe „Temperature dependence” rys. 6.12 oraz izotermie „Isotherms” gęstości wyznaczone w oparciu o dane eksperymentalne rys 6.13.

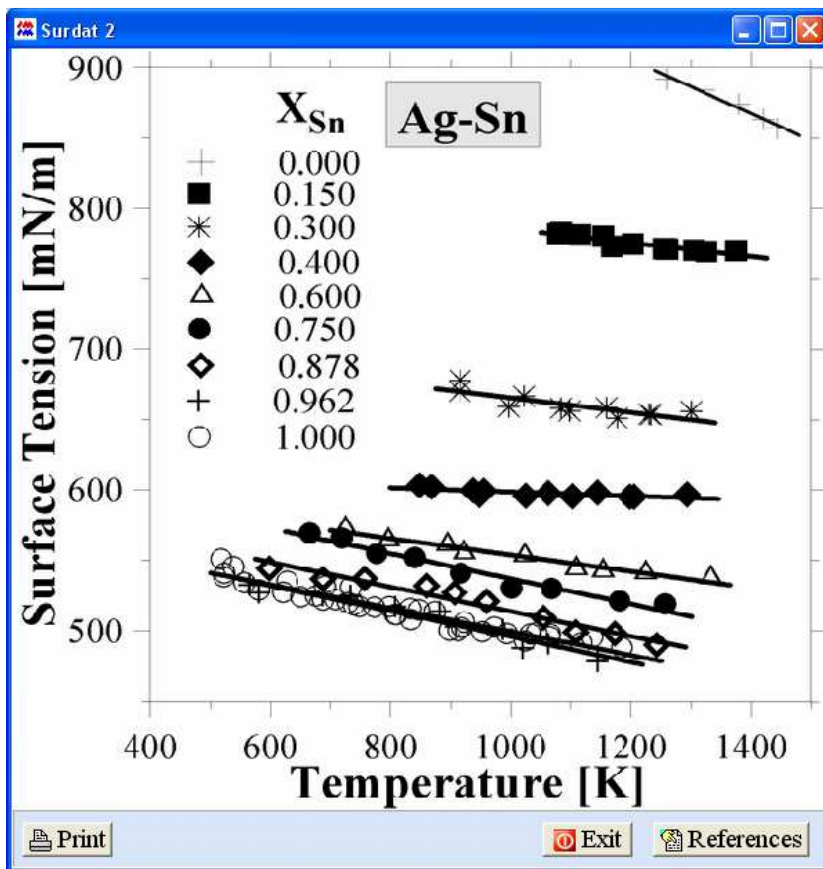


Rys. 6.12. Zależności temperaturowe gęstości ciekłych stopów Ag-Sn

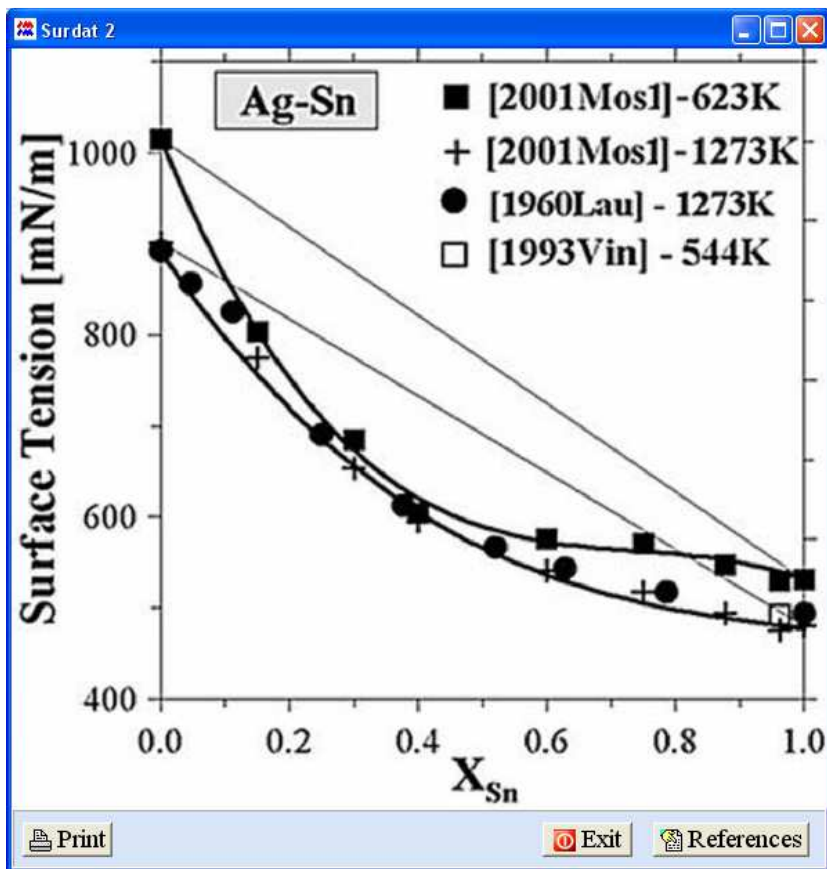


Rys. 6.13. Izotermy gęstości ciekłych stopów Ag-Sn

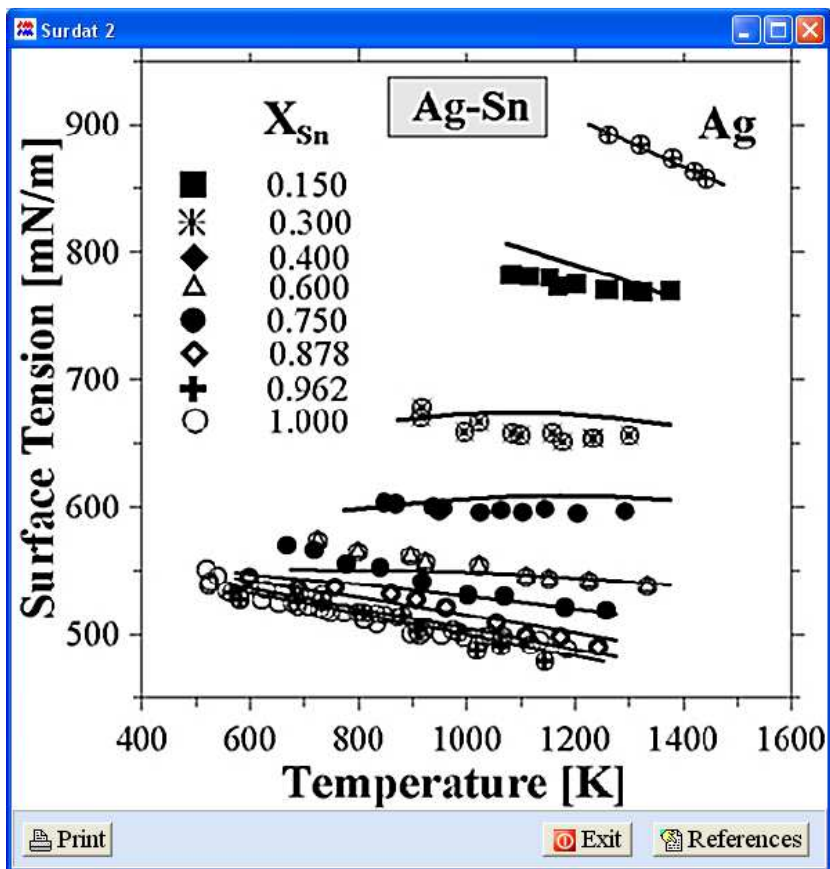
Działanie opcji „Fig” w odniesieniu do napięcia powierzchniowego i objętości molowej zostaną przedstawione na przykładzie danych z pracy [2001Mos1]. Jeżeli w oknie „SELECT PROPERTIES” wybierze się jako właściwość „Surface tension” użytkownik ma możliwość przeglądania zależności temperaturowych rys 6.14 oraz izoterm napięcia powierzchniowego rys. 6.15. Zaznaczając opcję „Butler model” program wyświetli zależności temperaturowe rys. 6.16 oraz izotermy napięcia powierzchniowego przedstawione na rys. 6.17 obliczone z zależności Butlera [1932But].



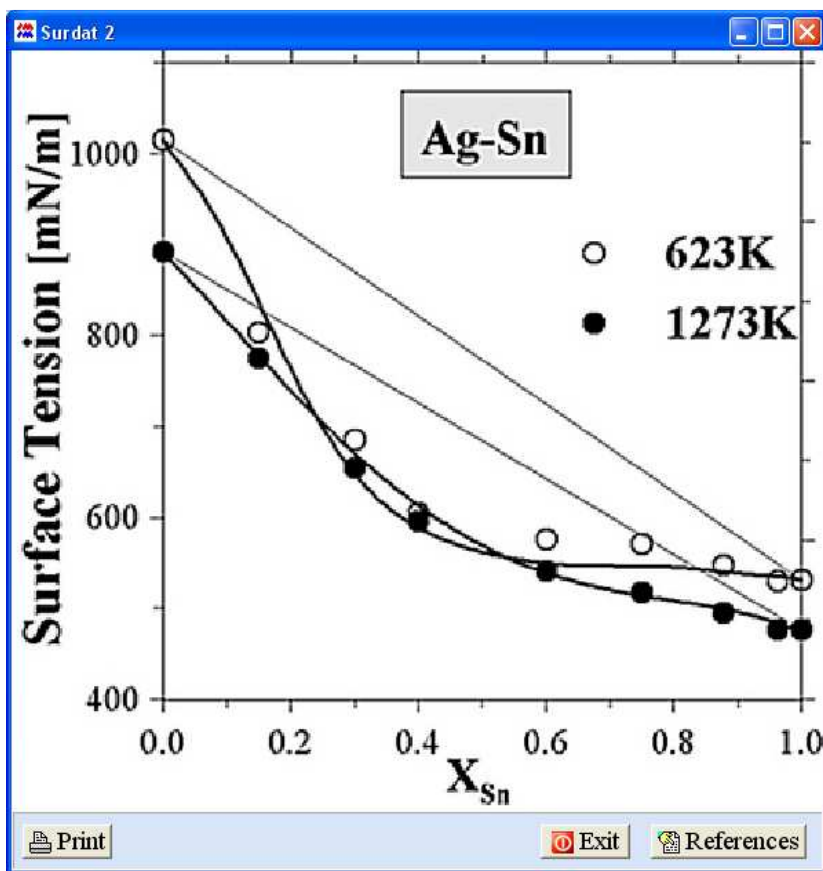
Rys. 6.14. Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Ag-Sn



Rys. 6.15. Izotermy napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Ag-Sn

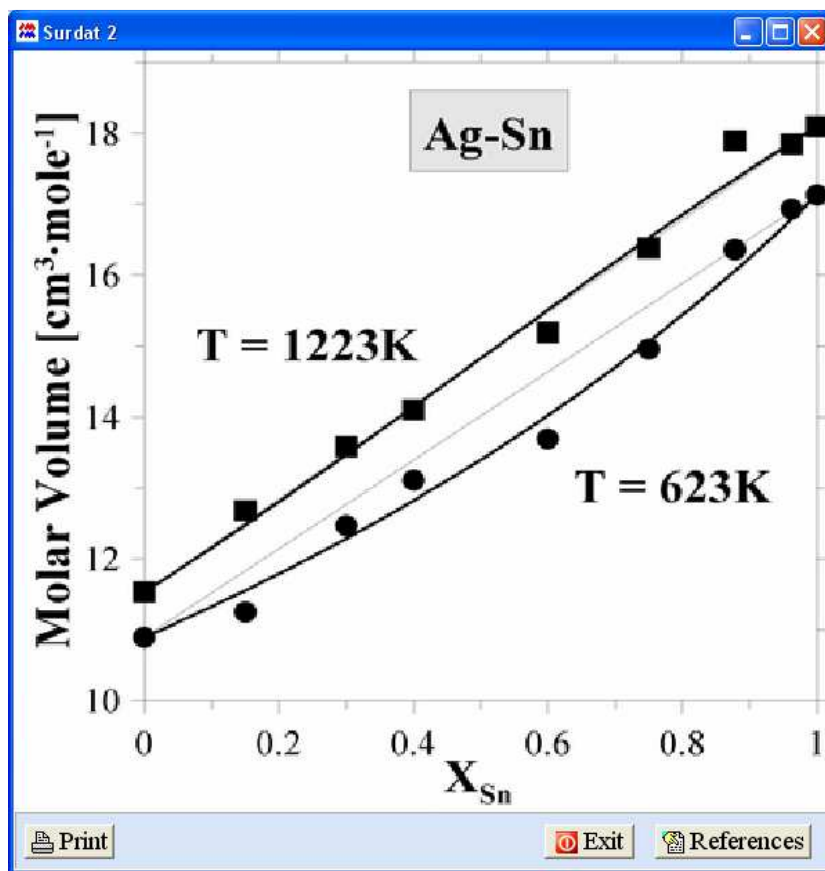


Rys. 6.16. Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Ag-Sn obliczone modelem Butlera (linie) na tle danych eksperymentalnych (symbole)



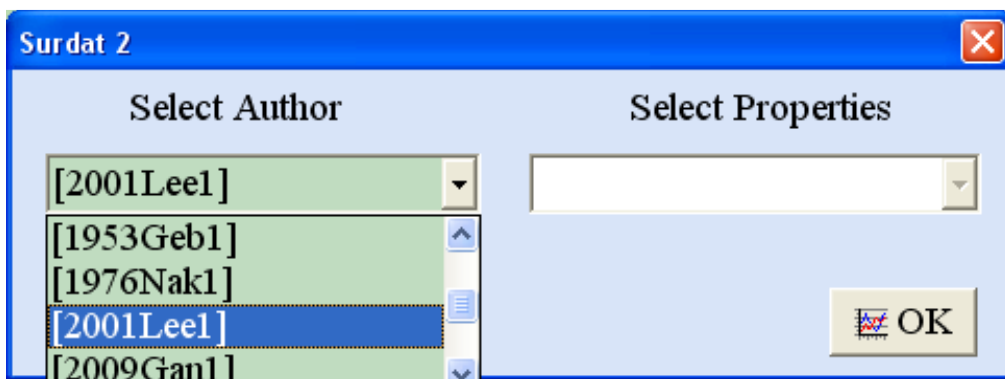
Rys. 6.17. Izotermy napięcia powierzchniowe w układzie Ag-Sn wyliczone modelem Butlera dla 2 wybranych temperatur 623 K oraz 1273 na tle punktów doświadczalnych [2001Mos1]

Dla objętości molowej w bazie dostępna jest tylko opcja „Isotherms” przedstawiona na rys. 6.18, gdzie wartości eksperymentalne, które są przedstawione przez symbole graficzne (czarne kwadraty i kółka), są wartościami przeliczonymi z zależności temperaturowych gęstości oraz masy cząsteczkowej stopu.

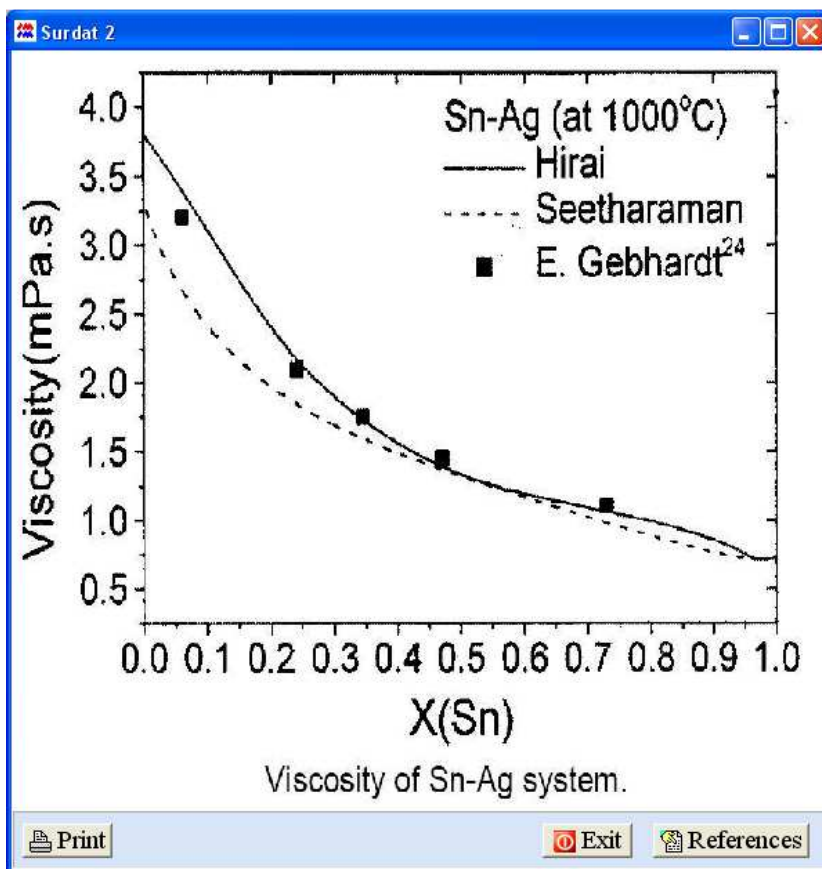


Rys. 6.18. Izotermy objętości molowej ciekłych stopów Ag-Sn

Wybierając w oknie „SELECT PROPERTIES” właściwość „Viscosity” oraz sposób prezentacji „Isotherms”, po aktywowaniu przycisku „Fig” program przejdzie do okna, w którym użytkownik dokonuje selekcji: autora pracy oraz właściwość (rys. 6.19.). I tak wybierając przykładowo, jako autora danych [2001Lee1] i naciskając przycisk „OK” program wyświetli izotermy lepkości przedstawione w cytowanej pracy (rys.6.20).

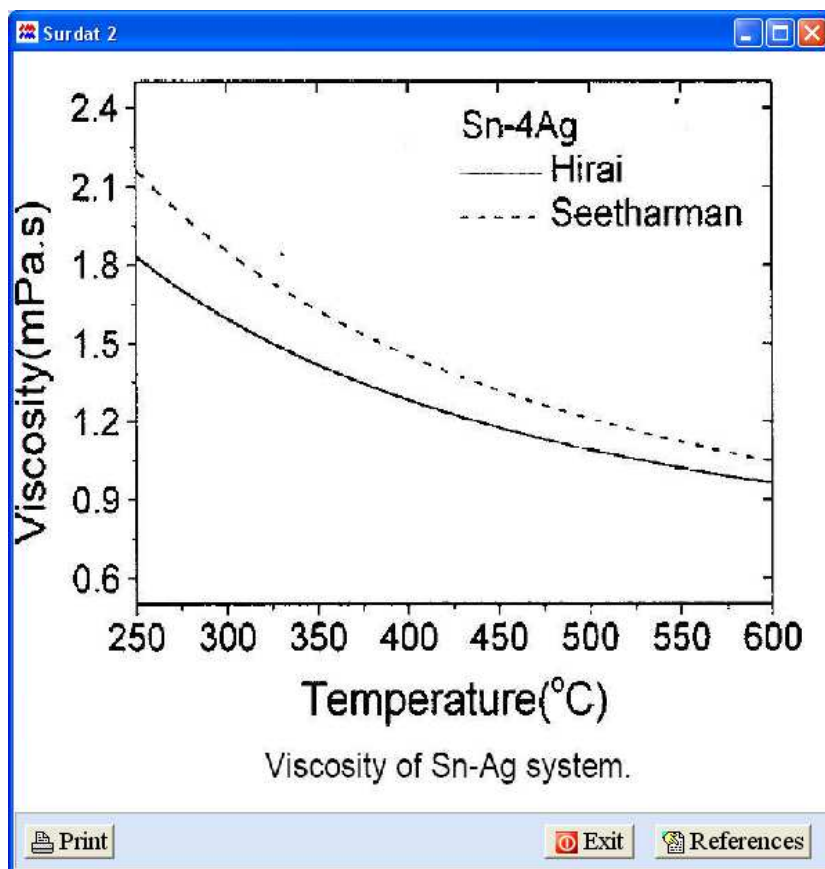


Rys. 6.19. Okno wyboru autora danych oraz właściwości



Rys. 6.20. Izotermy lepkości przedstawione w pracy [2001Lee1]

Jeżeli jako sposób prezentacji wybrane zostaną zależności temperaturowe, postępując analogicznie, jak w przypadku objętości molowej, wyświetlone zostanie okno przedstawione na rys.6.21.

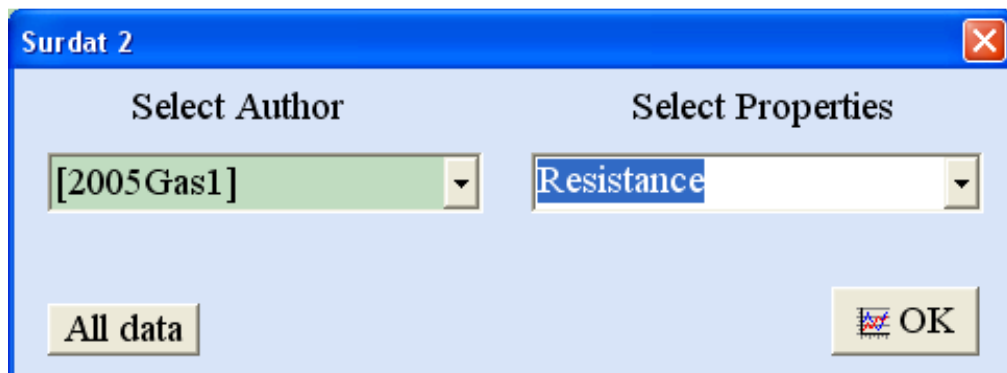


Rys. 6.21. Zależności temperaturowe opracowane w pracy [2001Lee1]

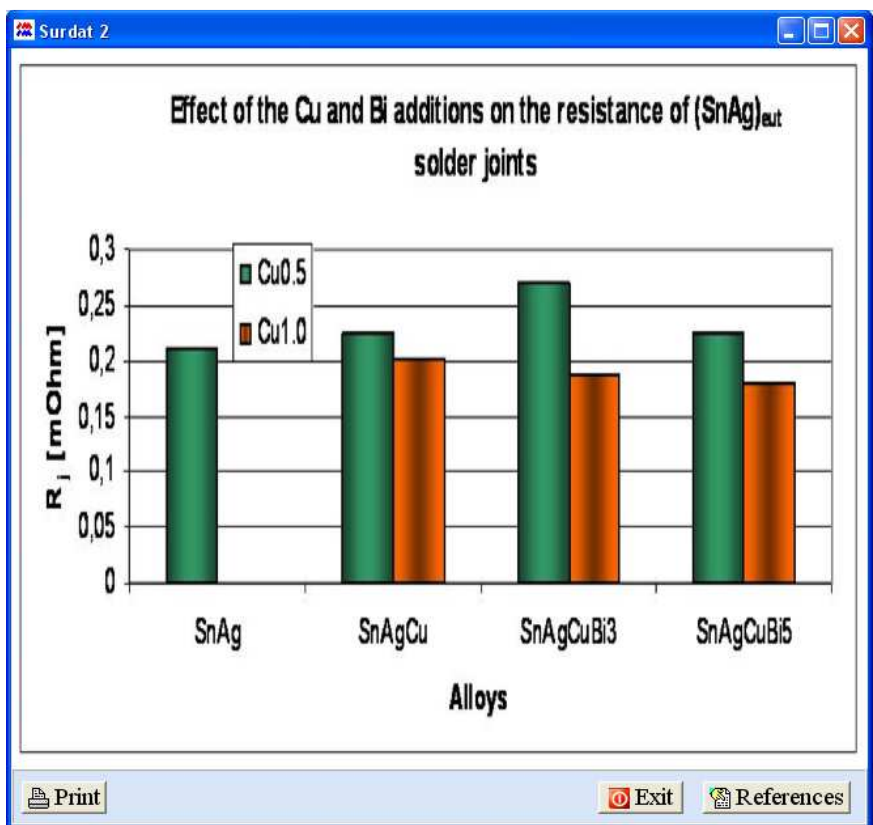
W bazie danych SURDAT 2 zawarto również wybrane dane właściwości elektrycznych i mechanicznych. W przypadku właściwości elektrycznych dostępne są:

- Rezystancja (Resistance),
- Opór właściwy (Resistivity),

Przykładowo wybierając w oknie przedstawionym na rys. 6.22, autora pracy [2005Gas1] oraz właściwość „Resistance” zostanie wyświetlony rysunek z informacją na temat wpływu dodatku Cu i Bi do stopu SnAg_{cut} na oporność wybranych lutów (rys. 6.23).

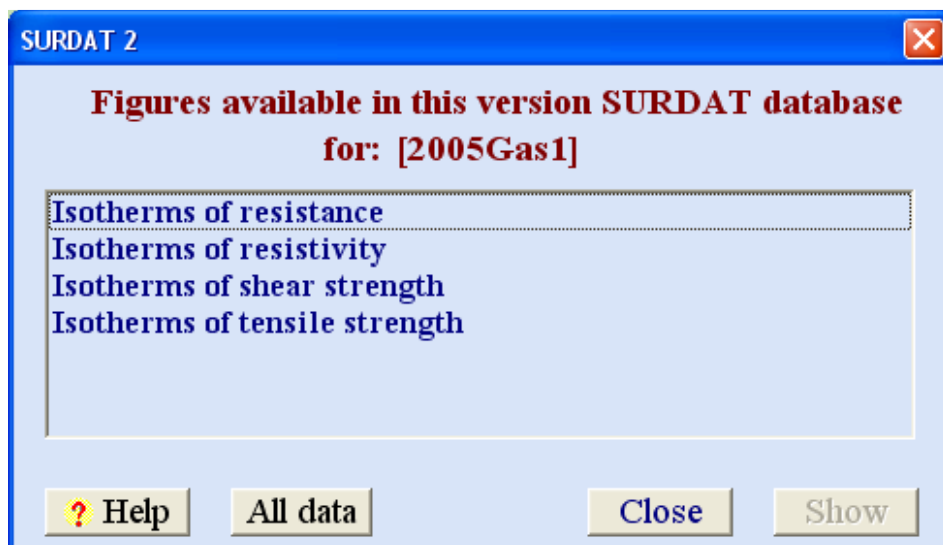


Rys. 6.22. Okno wyboru autora danych oraz właściwości



Rys. 6.23. Wpływ Cu i Bi na rezystancje układu SnAg_{eut}

Jeżeli dla danego autora pracy wybierzemy właściwość, której nie ma w bazie danych, program wyświetli okno przedstawione na rys. 6.24 informujące nas o dostępnych w bazie danych dla wybranego autora pracy, które możemy wyświetlić korzystając z opcji „Fig”.

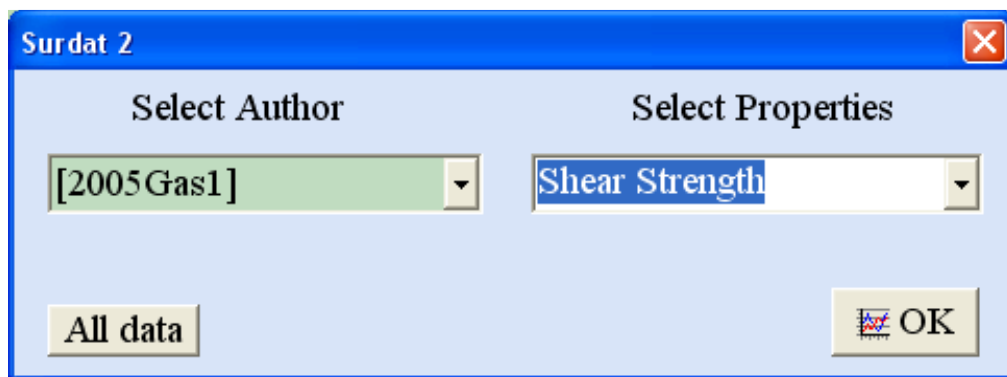


Rys. 6.24. Okno informacyjne – dostępne prezentacje graficzne wyników wybranego autora [2005Gas1]

W przypadku wyboru właściwości mechanicznych „Mechanical properties” można uzyskać z bazy dane dla następujących właściwości:

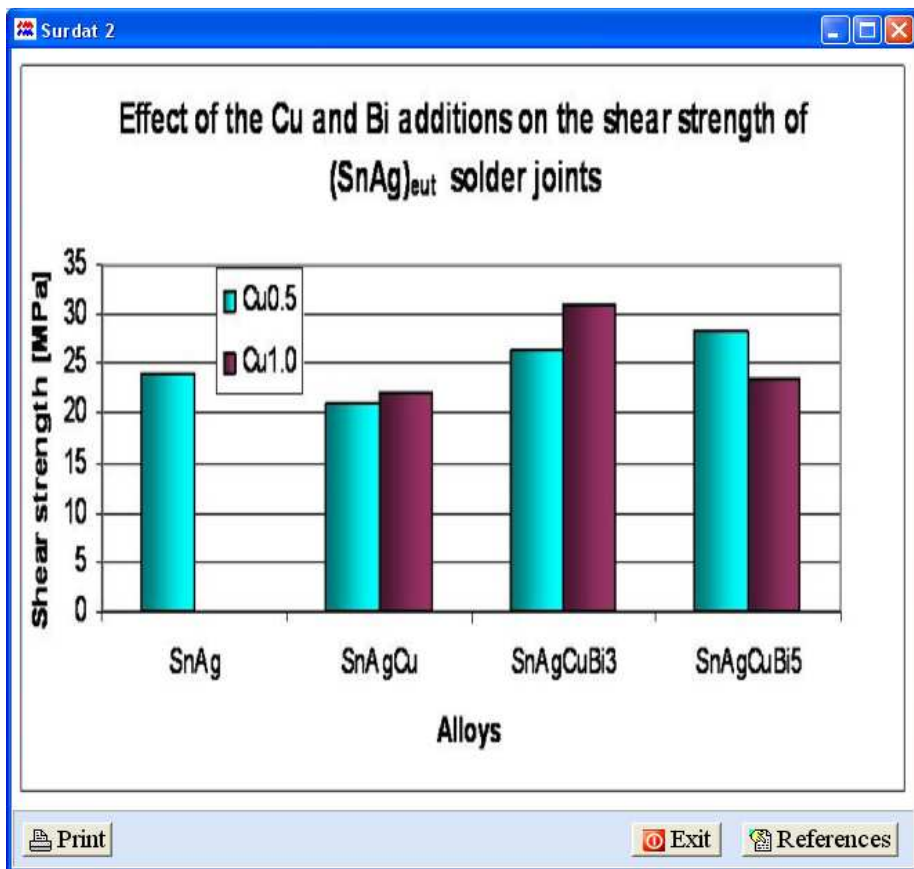
- Twardość (Hardness),
- Wytrzymałość na ścinanie (Shear Strength),
- Wytrzymałość na rozciąganie (Tensile Strength),
- Moduł Younga (Young’s Modulus).

Wybierając w oknie przedstawionym na rys. 6.8 właściwości mechaniczne „Mechanical properties” a następnie autora pracy („Select Author”) [2005Gas1] oraz właściwość (Select Properties”) „Shear Strength” (rys. 6.25) program wyświetli okno z informacją na temat wpływu dodatku Cu i Bi do stopu SnAg_{eut} na wytrzymałość na ścinanie wybranych lutów (rys. 6.26).



Rys. 6.25. Okno wyboru autora danych oraz właściwości

Jeżeli naciśniemy przycisk „All data” (Rys. 6.25) program wyświetli wszystkie zebrane dane fizykochemiczne dla wybranego układu w postaci wykresów lub w postaci tabeli.

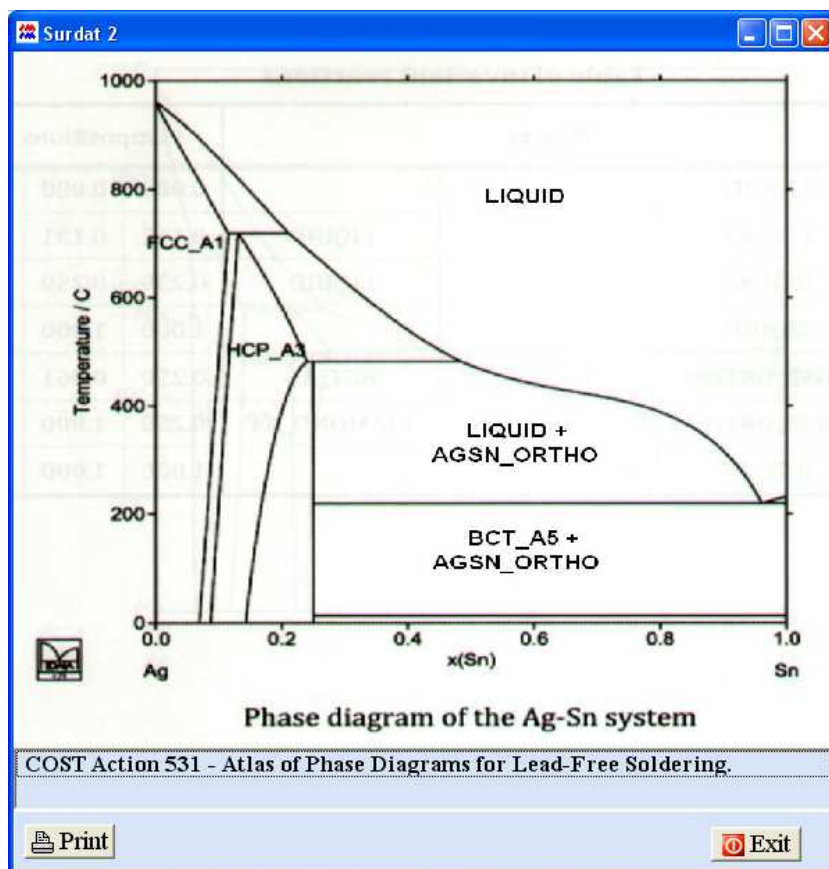


Rys. 6.26. Wpływ Cu i Bi na wytrzymałość na ścinanie układu SnAg_{eut}

Przeglądanie właściwości fizycznych z wykorzystaniem opcji „Fig” odbywa się identycznie dla wszystkich układów dostępnych w bazie danych SURDAT 2.

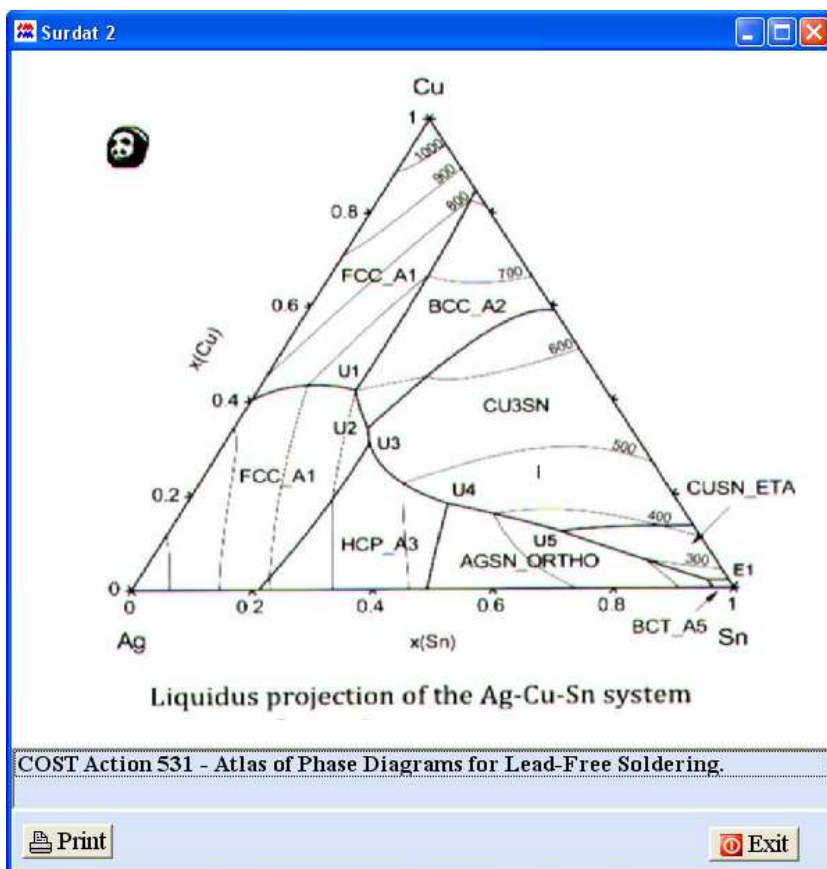
Koleją opcją w bazie danych jest możliwość wyświetlenia wykresu fazowego dla układu dwuskładnikowego oraz projekcji linii likwidus w przypadku układów trójskładnikowych. Wybierając przykładowo w oknie (rys. 6.7) układy dwuskładnikowe, układ „Ag-Sn (rys. 6.8) a następnie przycisk „Ph Diag” wyświetlony zostanie wykres fazowy układu Ag-Sn

(Rys. 6.27). Na dole okna widoczne są dane dotyczące pochodzenia wykresu fazowego.



Rys. 6.27. Wykres fazowy dla układu Ag-Sn opracowany w ramach programu COST 531

Jeżeli w oknie (rys. 6.7) wybierzemy opcję układy trójskładnikowe (Ternary systems”), układ „Ag-Cu-Sn (rys. 6.8) a następnie naciśniemy przycisk „Ph Diag” zostanie wyświetlona projekcja powierzchni likwidus dla tego układu (Rys. 6.28).



Rys. 6.28. Projekcja powierzchni likwidus w układzie Ag-Cu-Sn

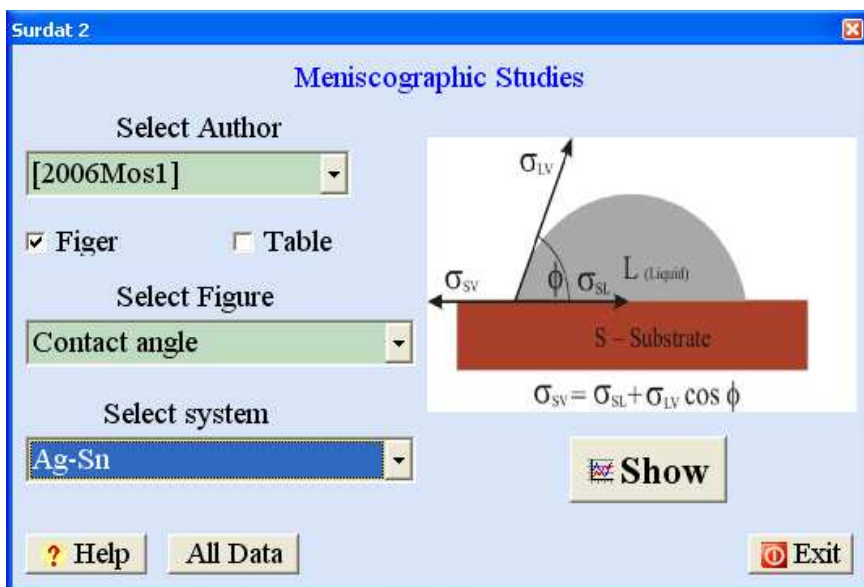
Opcja wykresów fazowych w bazie danych SURDAT 2 ma charakter pokazowy bez możliwości liczenia wykresów fazowych.

Baza danych SURDAT 2 ma możliwość prezentowania wyników badań meniskograficznych, które zostaną omówione na przykładzie układu Ag-Cu-Sn. Wybór tej opcji następuje w wyniku uaktywnienia przycisku „Menisc” (rys. 6.8), który powoduje otwarcie okna badań meniskograficznych (rys.6.29). W oknie tym istnieje możliwość wyboru sposobu prezentacji danych meniskograficznych. Do dyspozycji są albo wykresy (Figer) albo tabele (Table). Wybierając jako sposób prezentacji

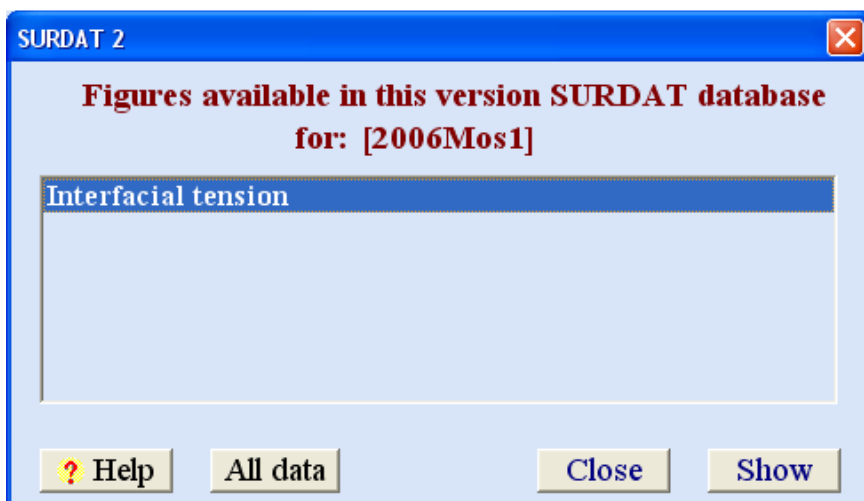
wykresy program pozwala nam wybrać autora danych meniskograficznych (okno „Select Author”). Po wybraniu przykładowo [2006Mos1] należy jeszcze sprecyzować rodzaj danych meniskograficznych, którymi mogą być:

- kąt zwilżania,
- siła zwilżania,
- czas zwilżania,
- napięcie międzyfazowe.

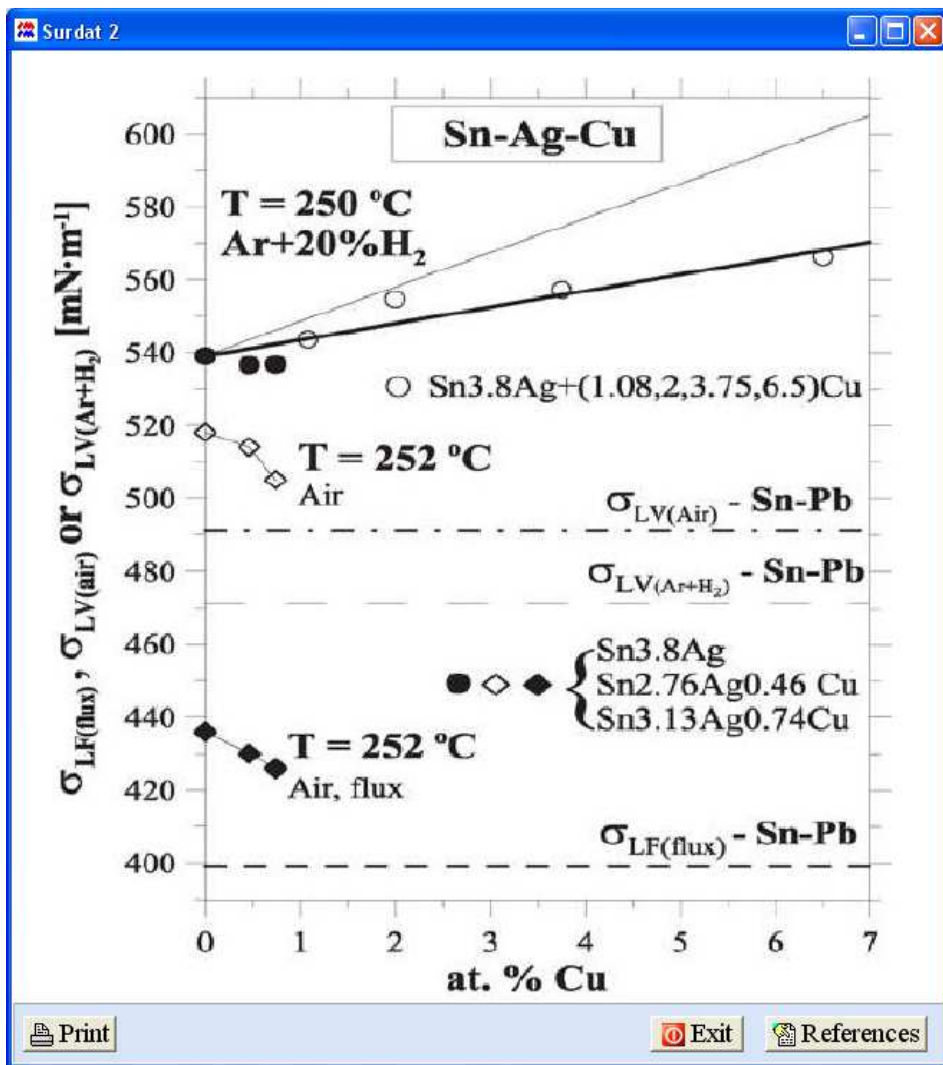
Po wybraniu danej np. kąt zwilżania (Contact angle) należy dodatkowo sprecyzować układ (stop). Wybierając Ag-Sn i naciskając przycisk „Show” program wyświetli okno informujące nas o dostępności danych meniskograficznych dla wybranego autora pracy (rys.6.30). Jeżeli wybierzemy z dostępnych danych (Interfacial tension), a następnie naciśniemy „Show” wyświetlimy napięcie międzyfazowe zaprezentowane w pracy [2006Mos1] (rys. 6.31). Jeżeli naciśniemy przycisk „All data” program wyświetli w postaci graficznej wszystkie zebrane dane meniskograficzne dla wskazanego wyżej układu. Korzystanie z przycisku „All data” powoduje szybkie zapoznanie się z dostępnymi danymi meniskograficznymi wybranego układu, które są dostępne w bazie w postaci graficznej. Jeżeli z dostępnych danych wybrane zostanie napięcie międzyfazowe (Interfacial tension), a następnie komenda „Show”, program wyświetli dane prezentowane w pracy [2006Mos1] (Rys. 6.31).



Rys. 6.29. Okno główne badań meniskograficznych



Rys. 6.30. Okno informacyjne – dostępne prezentacje graficzne wyników meniskograficznych w pracy [2006Mos1]



Rys. 6.31. Prezentacja graficzna danych meniskograficznych [2006Mos1]

Jeżeli w oknie przedstawionym na rys. 6.29, jako sposób prezentacji zostanie wybrana opcja tabeli (Table) i przycisk „Show” program wyświetli dostępne w bazie dane meniskograficzne dla wybranego układu (Ag-Cu-Sn) w postaci tabeli pokazane na rys.6.32, w którym zawarte są takie informacje jak: autor pracy (REFERENCES), rodzaj stopu (SYSTEM), czas zwilżania (WETTING TIME), siła zwilżania (WETTING FORCE), kąt zwilżania

(CONTACT ANGLES), napięcie powierzchniowe (SURFACE TENSION), napięcie międzyfazowe (INTERFACIAL TENSION), temperatura topnienia (T_m), temperatura w której wykonywano pomiary (TEMP), rodzaj podłoża (SUBSTRATE), atmosferę w jakiej prowadzono badania (ATMOSPHERE) oraz rodzaj topnika jaki był zastosowany (FLUX).

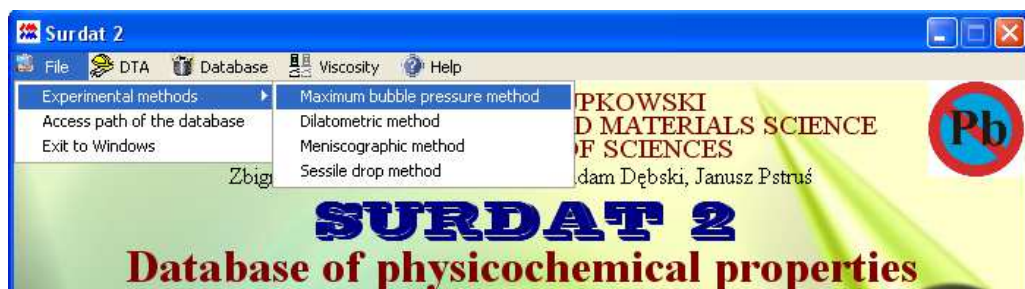
REFERENCES	SYSTEM	WETTING TIME [s]	WETTING FORCE [mN]	CONTACT ANGLE [°]	SURFACE TENSION [mN/m]	INTERFACIAL TENSION [mN/m]	T_m [°C]	TEMP [°C]	SUBSTRATE	ATMOSPHERE	FLUX
[1992wa]	Sn-4Cu-0.5Ag			34<±><1					Cu		6611, A260, HF, and B2508
[2004gas1]	(SnAg)eut+0.74Cu				415(+/-)36	371(+/-)14		525	Cu	Air	ROL I
[2004gas1]	(SnAg)eut+0.46Cu				408(+/-)33	384(+/-)11		525	Cu	Air	ROL I
[2004yu1]	Sn-3.5Ag-0.7Cu	10		49(+/-)33				523	Cu		RMA
[2004yu1]	Sn-2.5Ag-0.7Cu	10		53(+/-)33				523	Cu		RMA
[2004yu1]	Sn-3.5Ag-0.7Cu	0.7	5	48				523	Cu		RMA
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			42.2(+/-)1.4		484.5(+/-)26.6		503	Au-Ni Kovar		RMA
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			38.6(+/-)1		443.9(+/-)16.5		518	OFE Cu		RMA
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			59.9(+/-)1		650.0(+/-)24.9		533	OFE Cu		LS
[2005lep1]	95.55Sn-4.0Ag-0.5Cu			NW		NW		518	Au-Ni Kovar		R
[2005lep1]	95.55Sn-4.0Ag-0.5Cu			72.3(+/-)35.5		804.7(+/-)353.3		518	Au-Ni Kovar		LS
[2005lep1]	95.55Sn-4.0Ag-0.5Cu			55.3(+/-)30.6		641.6(+/-)321.6		533	Au-Ni Kovar		RMA
[2005lep1]	95.55Sn-4.0Ag-0.5Cu			NW		NW		533	Au-Ni Kovar		R
[2005lep1]	95.55Sn-4.0Ag-0.5Cu			73.7(+/-)1.7		1045.9(+/-)180.6		533	Au-Ni Kovar		LS
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			38.6(+/-)1		443.9(+/-)16.5		518	Au-Ni Kovar		RMA
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			NW		NW		503	Au-Ni Kovar		R
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			NW		NW		503	Au-Ni Kovar		LS
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			NW		NW		518	Au-Ni Kovar		R
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			44.0(+/-)22.2				518	Au-Ni Kovar		LS
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			40.4(+/-)1		496.9(+/-)15.9		533	Au-Ni Kovar		RMA
[2005lep1]	95.55Sn-3.9Ag-0.6Cu			NW		NW		533	Au-Ni Kovar		R

Rys. 6.32. Dane meniskograficzne dla układu Ag-Cu-Sn dostępne w formie tabeli

W bazie danych SURDAT 2 zostały również umieszczone krótkie charakterystyki niektórych metod eksperymentalnych często stosowanych w pomiarach niektórych właściwości. Dostęp do ich opisu jest możliwy z menu bazy SURDAT 2 po wybraniu „File” a następnie „Experimental methods”. Wyświetlone zostanie wówczas okno aktywne z wyszczególnionymi następującymi metodami (rys. 6.33):

1. Maximum bubble pressure method,
2. Dilatometric method,
3. Meniscographic method,
4. Sessile drop method.

Wybierając np. opcję „Maximum bubble pressure metod” (metoda maksymalnego ciśnienia w pęcherzykach gazowych) program pokaże okno (Rys. 6.34) ze schematem i opisem metody.



Rys. 6.33. Menu „File” w SURDAT 2

Maximum bubble pressure method

The maximum bubble pressure method was used in the surface tension measurements. The method is based on the known capillarity equation:

$$\sigma = 1/2 r \Delta p \quad [\text{N/m}] \quad (1)$$

describing the relation between the surface tension σ the radius of the capillary r and the pressure Δp necessary to form and to detach the gas bubble from the end of the capillary. The Δp is, in fact, the pressure difference between the gas pressure and the hydrostatic pressure of the liquid alloy and it is given by the following equation:

$$\Delta p = p_g - p_a \quad [\text{N/m}^2] \quad (2)$$

$$\Delta p = g(\rho_m h_m - \rho_a h_a) \quad [\text{N/m}^2] \quad (3)$$

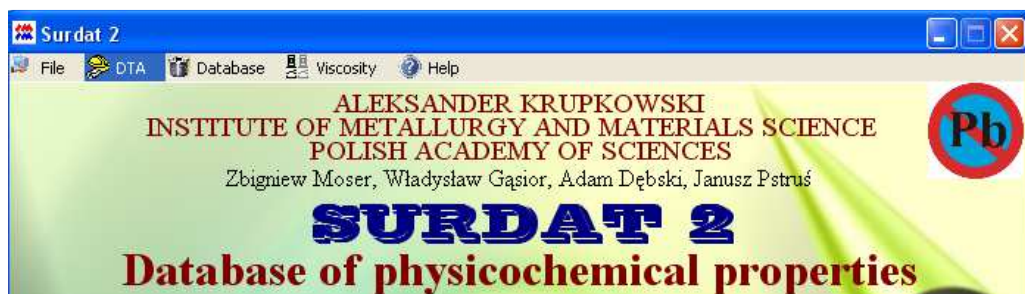
where: p_g - the gas pressure, p_a - the hydrostatic pressure, g - the acceleration of gravity, ρ_a and ρ_m - the density of the investigated liquid alloy and manometric liquid, h_a - the immersion depth of the capillary and h_m - the height of the manometric liquid.

The surface tension calculated from Eq.3 presents the approximate value, thus, the exact values of surface tensions were calculated using the procedure proposed by Sugden [1922Sug].

[1922Sug]: Sugden S. J. Chem. Soc. 121, (1922), 858 - 866.

OK

Rys. 6.34. Opis metod eksperymentalnych w SURDAT 2. „Maximum bubble pressure method”



Rys. 6.35. Menu „DTA” w SURDAT 2

Klikając w menu „DTA” (Rys. 6.35) program wyświetli wyniki badań DTA wybranych lutów, które uzyskano w ramach realizacji sieci naukowej „Zaawansowane materiały lutownicze” (rys. 6.36).

Do bazy SURDAT 2 dołączona została ponadto baza NIST (National Institute of Standards and Technology z Boulder (Colorado, USA). Otwarcie jej następuje poprzez wybranie w menu “Database” przedstawionym na rys. 6.37 „NIST Database (rys.6.38).

DTA

SURDAT 2

Temperature (Solidus, Liquidus) [K] Elemental Composition (% by Mass)

Alloy Number	Solidus	Liquidus	Ag	Al	Au	Bi	Cu	In	Li	Sb	Sn	Zn
8943	471,5	476									89,8	9,92
8944	470	476				1,17				1,13	88,6	9,43
8945	467	473				2,27				2,17	87	9,03
8946	470	476				1,08				2,45	86,8	9,54
8947	466,5	476				2,2				1,18	87,3	9,55
9174	469	476				1,07				1,24	90,7	6,99
9175	464	476				2,25				1,25	89,5	7
9176	469	476				1,06				2,18	90	6,76
9177	463	476				2,3				2,2	88,6	6,9
9485	471,5	473,5									92,92	7,08
9486	468	468				1,1					91,71	7,19
9487	462,5	462,5				3,35					89,5	7,15
9488	471,5	475									93,59	6,41
9489	469	474,5							0,03		93,9	6,07
9490	468,5	475							0,04		93,89	6,07
9627	483	487	2,93			3,43	0,57				93,07	
9627/A	494	686	30								70	
9628	494	779	53								47	
9629	494	866	66								34	
9630	1176	1216	95,9								4,1	
9631	491	494,5	5,5				0,66				93,6	
9632	490	494	3,54				1,01				95,45	
9633	491	496	3,51				1,61				94,88	
9634	481	487	3,25				0,5	1,92			94,33	
9635	481	486,5	3,22				0,6	2,6			93,58	
9636	479	485	3,13				0,58	3,51			92,78	
9637	469	479	2,83				0,56	7,45			89,16	

Help Exit

Rys. 6.36. Wyniki badań DTA dla wybranych lutów badanych w ramach sieci „Zaawansowane materiały lutownicze”



Rys. 6.37. Menu „Database” w SURDAT 2

Properties of Lead-Free Solders

Disclaimer: In the following database, companies and products are sometimes mentioned, but solely to identify materials and sources of data. Such identification neither constitutes nor implies endorsement by NIST of the companies or of the products. Other commercial materials or suppliers may be found as useful as those identified here.

Note: Alloy compositions are given in the form "Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb," which means: 2.5 % Ag, 0.8 % Cu, and 0.5 % Sb (percent by mass), with the leading element (in this case, Sn) making up the balance to 100 %.

Abbreviations for metallic elements appearing in this database:

Ag: silver	Cu: copper	Pt: platinum
Al: aluminum	In: indium	Sb: antimony
Au: gold	Mo: molybdenum	Sn: tin
Bi: bismuth	Ni: nickel	W: tungsten
Cd: cadmium	Pb: lead	Zn: zinc
Cr: chromium	Pd: palladium	
Sn-Ag-Cu: Refers to compositions near the eutectic		

Table of Contents:

1. [Mechanical Properties](#): Elastic modulus, elongation, tensile strength, yield strength

Table 1.1	Strength and Ductility of Low-Lead Alloys Compared with Alloy Sn-57Pb (NCCMS Alloy A1), Ranked by Yield Strength (15 Alloys) and by Total Elongation (19 Alloys)
Table 1.2	Tensile Properties of Lead-Free Solders

Rys. 6.38. Wstępna wersja bazy danych NIST w wersji 5.0 połączona z bazą danych SURDAT

Ponieważ w bazie SURDAT 2 zostały wprowadzone eksperymentalne oraz obliczone dane lepkości stopów dwuskładnikowych, zainstalowane zostały w niej również krótkie opisy modeli lepkości, z których korzystano. Dostępne są z poziomu menu pod nazwą „Viscosity” z opcją „Models”. Po ich uaktywnieniu program wyświetla okno aktywne z nazwiskami autorów. Dostępne są opisy pięciu modeli lepkości (rys. 6.39):

1. Iida – Ueda – Morita,
2. Kaptay,
3. Kozlov – Romanov – Petrov,
4. Moelwyn – Hughes,
5. Seetharaman – Du Sichen.

Wybierając dla przykładu opcję „Iida – Ueda – Morita” program wyświetli okno przedstawione na rys. 6.40.



Rys. 6.39. Menu „Viscosity” w SURDAT 2

Iida – Ueda – Morita model

$$\eta = (\eta_1 X_1 + \eta_2 X_2) \left\{ 2 \left[1 + \frac{X_1 X_2 (\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})^2}{(X_1 \sqrt{m_1} + X_2 \sqrt{m_2})^2} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 - \frac{5 X_1 X_2 (d_1 - d_2)^2}{X_1 d_1^2 + X_2 d_2^2} - \Delta \right\}$$

$$\Delta = 0.12 \frac{\Delta H_m}{RT} \qquad \Delta = 0.12 \frac{\Delta G^E}{RT}$$

η, η_1, η_2 – viscosity of alloy and metals
 X_1, X_2 – mole fraction of metals
 d_1, d_2 – Pauling's atomic radii
 m_1, m_2 – atomic masses
 R – gas constant
 T – temperature
 ΔH_m – enthalpy of mixing
 ΔG^E – excess Gibbs free energy

✓ OK

Rys. 6.40. Opis modeli lepkości w SURDAT 2. Model Iidy – Uedy – Mority

Klikając w menu „Help” (rys. 6.41) wyświetlona zostanie pomoc w postaci niniejszej monografii.

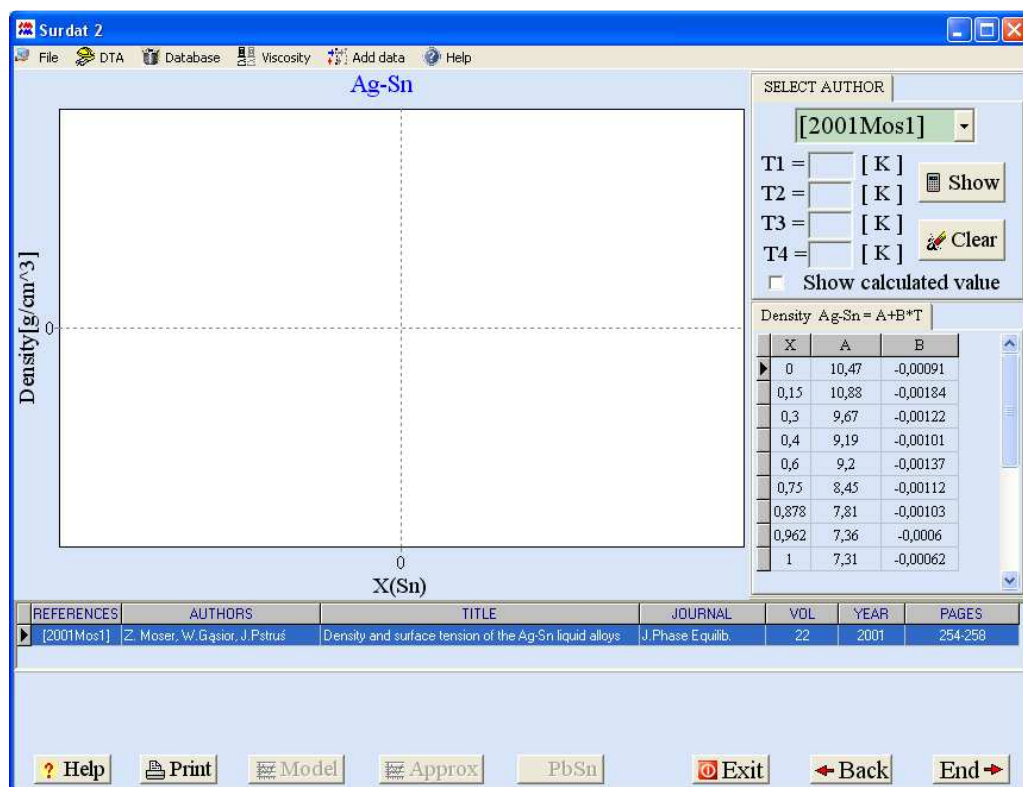


Rys. 6.41. Menu „Help” w SURDAT 2

Porównanie wartości doświadczalnych z obliczonymi z różnych modeli wykorzystujących właściwości termodynamiczne fazy ciekłej to kolejna opcja w bazie SURDAT 2. Oprócz modelowania napięcia powierzchniowego z wykorzystaniem zależności Butlera program pozwala nam na modelowanie lepkości z dostępnych pięciu modeli lepkości. Różne możliwości prezentacji tych danych, zostaną przedstawione na przykładzie układu Ag-Sn oraz Ag-Cu-Sn. W pierwszej kolejności skupimy się na układzie dwuskładnikowym.

Wejście do układów dwuskładnikowych rozpoczyna się w oknie startowym (Rys. 6.7) wyborem opcji „Binary systems” oraz w rozwijalnych oknach wyboru układu oraz właściwości fizycznych (Rys. 6.8). Wybierając układ „Ag-Sn”, oraz właściwość „Density” oraz sposób prezentacji „Isotherms”, po uaktywnieniu przycisku „Next” program przejdzie do okna, w którym mamy możliwość modelowania oraz przetwarzania i analizy danych różnych autorów. Wybierając autora danych „SELECT AUTOR” (Rys. 6.42) i naciskając „Show” program wyświetli nam w prawej dolnej

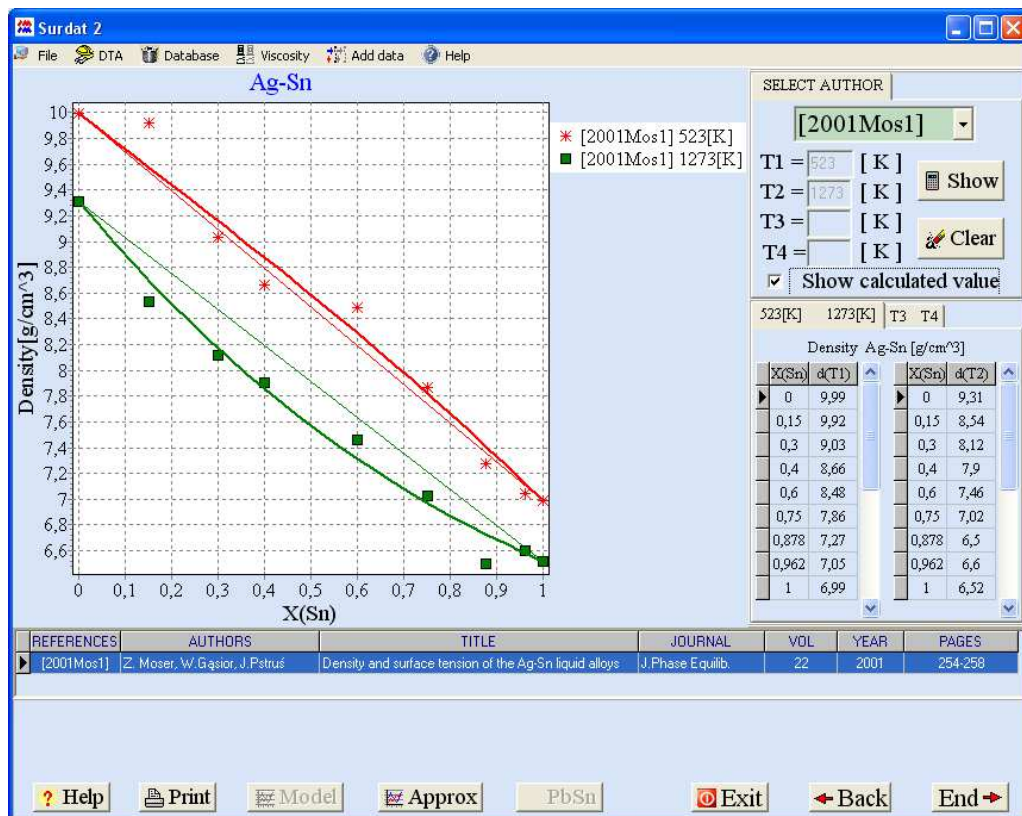
części okna równania gęstości wybranego autora. Jeżeli zaznaczona zostanie opcja „Show calculate value” oraz wpisane zostaną temperatury (max. 4: T1, T2, T3, T4) program policzy gęstość i przedstawi graficznie na wykresie (Rys.6.43).



Rys. 6.42. Zależności temperaturowe gęstości dla układu Ag-Sn opracowane przez wybranego autora [2001Mos1]

Wyliczone wartości gęstości dla odpowiadających im stężeń w danej temperaturze są widoczne w tabelkach w prawej dolnej części okna. Dzięki tej opcji mamy możliwość zaobserwowania zależności temperaturowych analizowanego układu oraz jeżeli istnieją dane innych autorów, porównania

ich ze sobą, wchodząc powtórnie od wyboru autora „SELECT AUTHOR”. Wybierając opcję „Approx” mamy możliwość przedstawienia dopasowania do punktów doświadczalnych wielomianem. W dolnej części widoczne są „References”. Naciśnięcie przycisku „Clear” spowoduje wyczyszczenie wykresu i danych liczbowych.

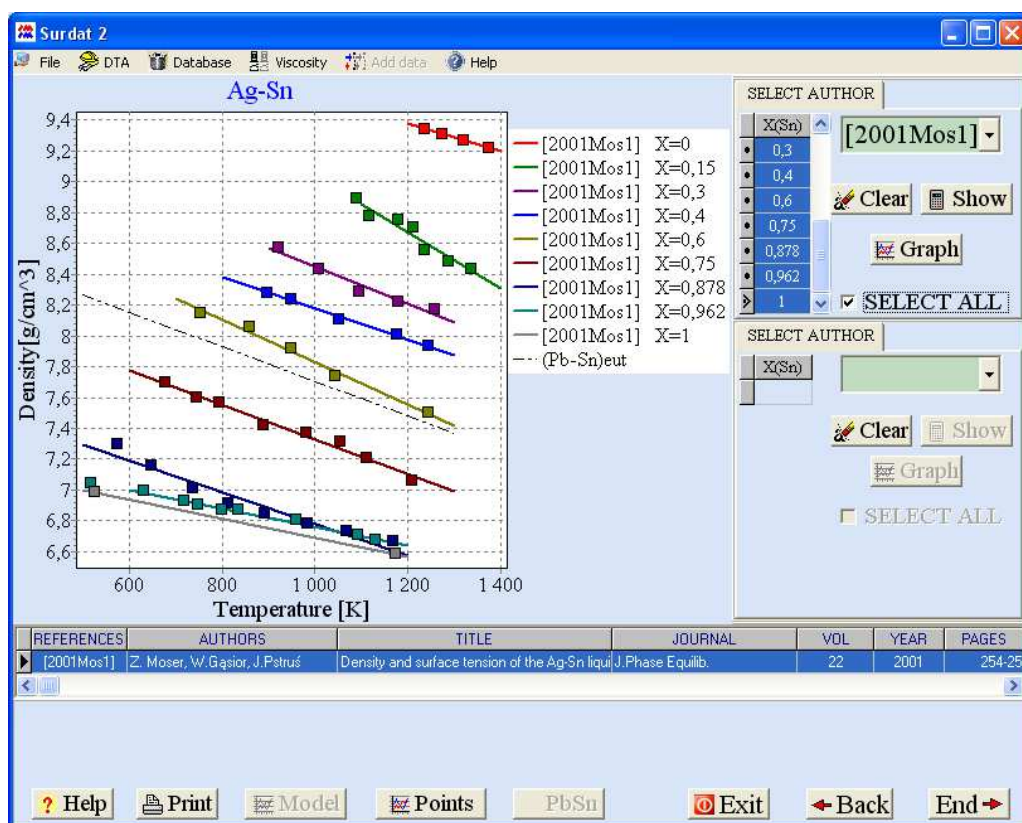


Rys. 6.43. Izotermy gęstości ciekłych stopów Ag-Sn policzone w temperaturach 523K oraz 1273 na podstawie równań opracowanych przez autora pracy [2001Mos1]

Wybierając w oknie poprzednim (Rys. 6.8) „Temperature dependence” oraz autora i przycisk „Show” program pokaże dostępne stężenia. Można wybrać wszystkie zaznaczając „SELECT ALL” lub wybrać te, które interesują

użytkownika. Przyciskając „Points” program wyświetli punkty doświadczalne dla danych stężeń (Rys. 6.44). Program będzie wyświetlał punkty doświadczalne tylko dla autora wyświetlonego w górnym oknie.

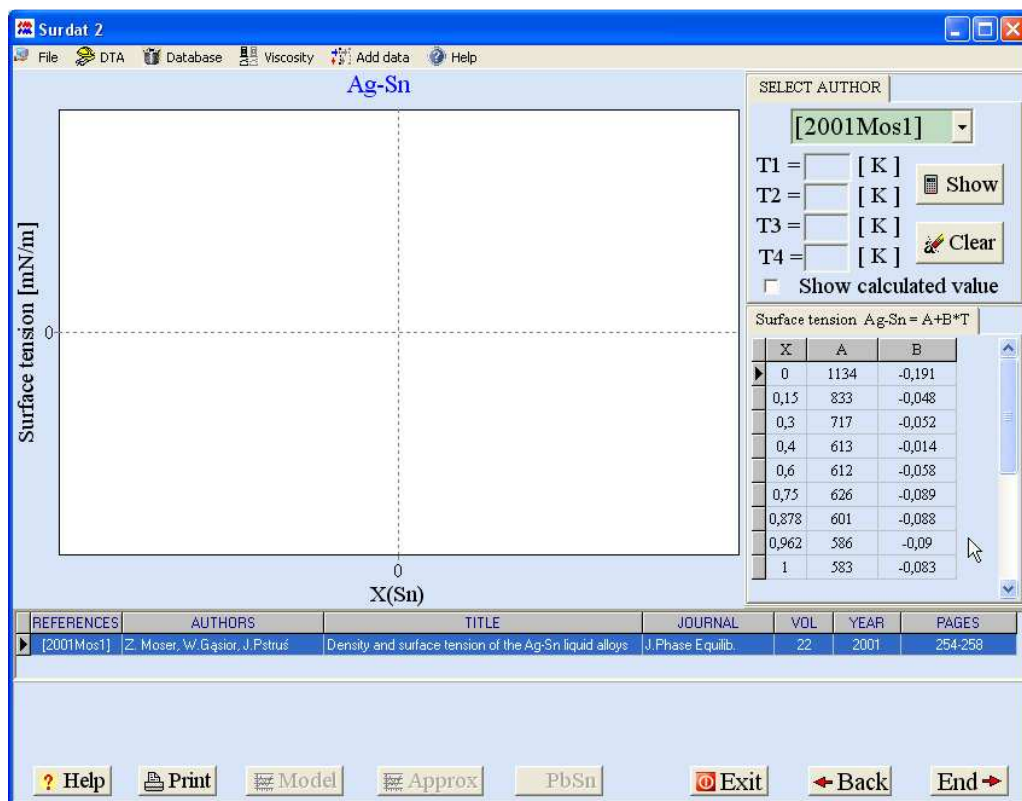
Jeżeli naciśniemy przycisk „Graph” program doda dopasowanie liniowe do danych doświadczalnych. Istnieje możliwość wydrukowania wykresu, przez naciśnięcie przycisku „Print” oraz porównanie gęstości danego układu z gęstością tradycyjnych lutów cynowo – ołowiowych, co następuje po naciśnięciu przycisku „PbSn”.



Rys. 6.44. Zależności temperaturowe gęstości ciekłych stopów Ag-Sn oraz (Sn-Pb)_{eut}

Cofając się wstecz do okna na Rys. 6.8 i wybierając napięcie powierzchniowe (Surface tension”), tak jak dla gęstości mamy możliwość wyświetlenia:

- parametrów A i B równań liniowych $\sigma = A + BT$ opisującą temperaturową zależność napięcia powierzchniowego dla różnych stężeń ($X_{(Sn)}$) (rys. 6.45),
- możliwość wyliczenia w dowolnej temperaturze izoterm i
- porównania ich z danymi innego autora (rys. 6.46).



Rys. 6.45. Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Ag-Sn opracowane przez wybranego autora [2001Mos1]



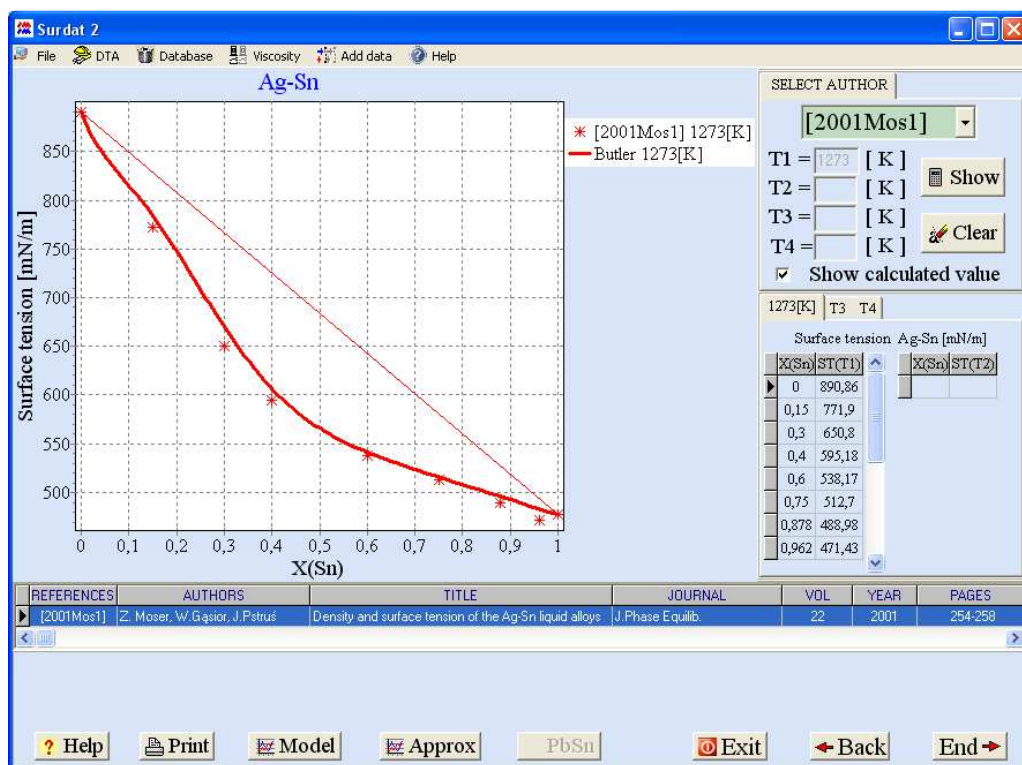
Rys. 6.46. Izotermy napięcia powierzchniowego układu Ag-Sn policzone dla wybranej temperatury (523 K) opracowane przez dwóch autorów prac i porównane z danymi doświadczalnymi

Zaznaczając opcję „Butler model” w oknie przedstawionym na rys 6.8 użytkownik może wyliczyć napięcie powierzchniowe z zależności Butler’a naciskając przycisk „Model”, oraz ma możliwość sprawdzenia zgodności z danymi uzyskanymi z eksperymentu przez wybranego autora (rys. 6.47).

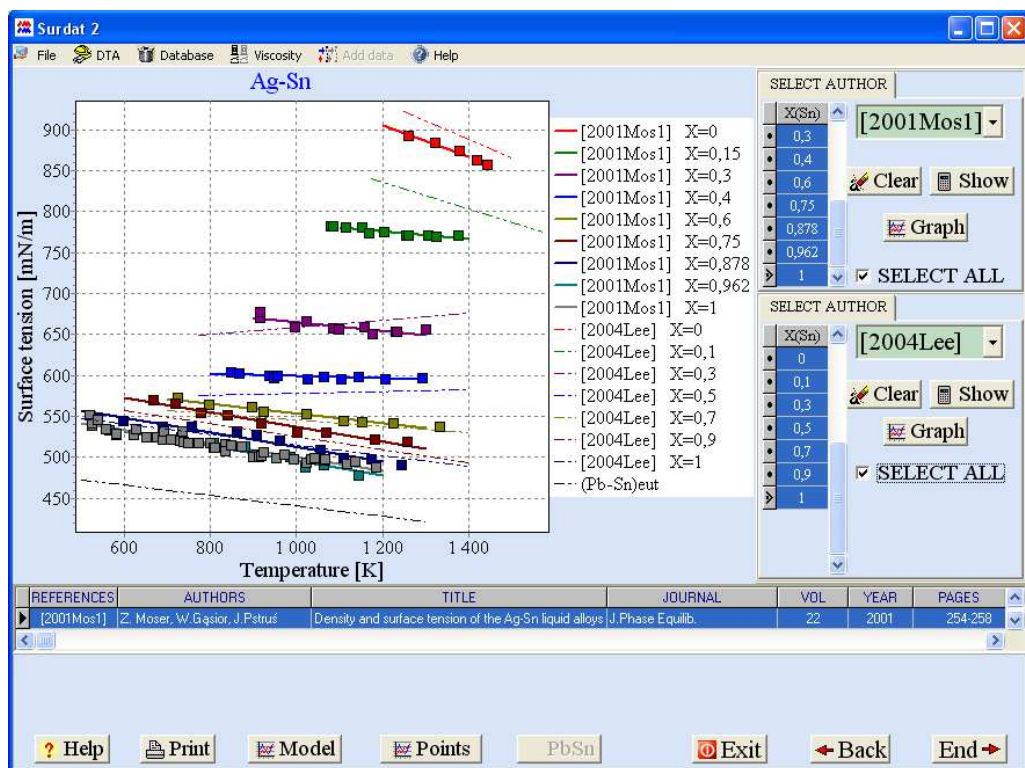
Wybranie możliwości wizualizacji zależności temperaturowych „Temperature dependence” i autorów pracy, pozwala na pokazanie wykresu zależności temperaturowych (rys. 6.48). Jeżeli są dostępne dane eksperymentalne innych autorów istnieje możliwość pokazania i

porównania ich na jednym wykresie. Następuje to po wybraniu kolejnych autorów pracy zatwierdzonych przyciskiem „Show”, oraz stężeń, które wyświetlamy poprzez przycisk „Graph”. Jeżeli będziemy chcieli porównać napięcie powierzchniowe danego układu z napięciem powierzchniowym tradycyjnych lutów cynowo – ołowiowych możemy nacisnąć przycisk „PbSn”.

Kliknięcie na wykresie lewym przyciskiem myszki spowoduje powiększenie wykresu na cały ekran (rys. 6.49). Ponowne kliknięcie przywraca poprzedni rozmiar okna.

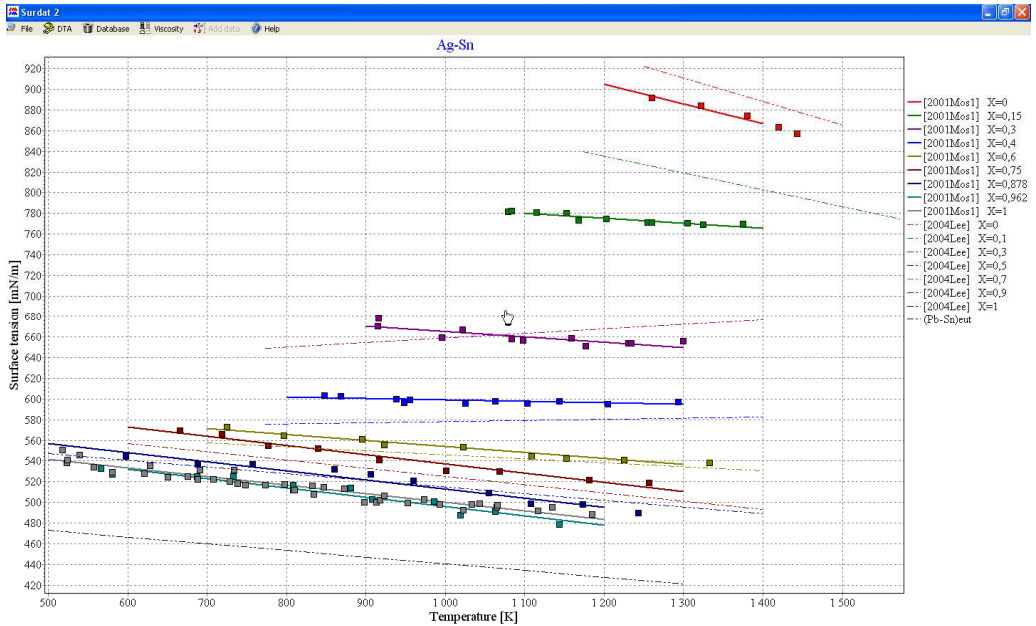


Rys. 6.47. Izoterma napięcia powierzchniowego dla układu Ag-Sn wyliczona modelem Butлера w temperaturze 1273K i porównana z danymi eksperymentalnymi



Rys. 6.48. Porównanie zależności temperaturowych napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Ag-Sn dwóch autorów prac z danymi dla (Sn-Pb)_{eut}

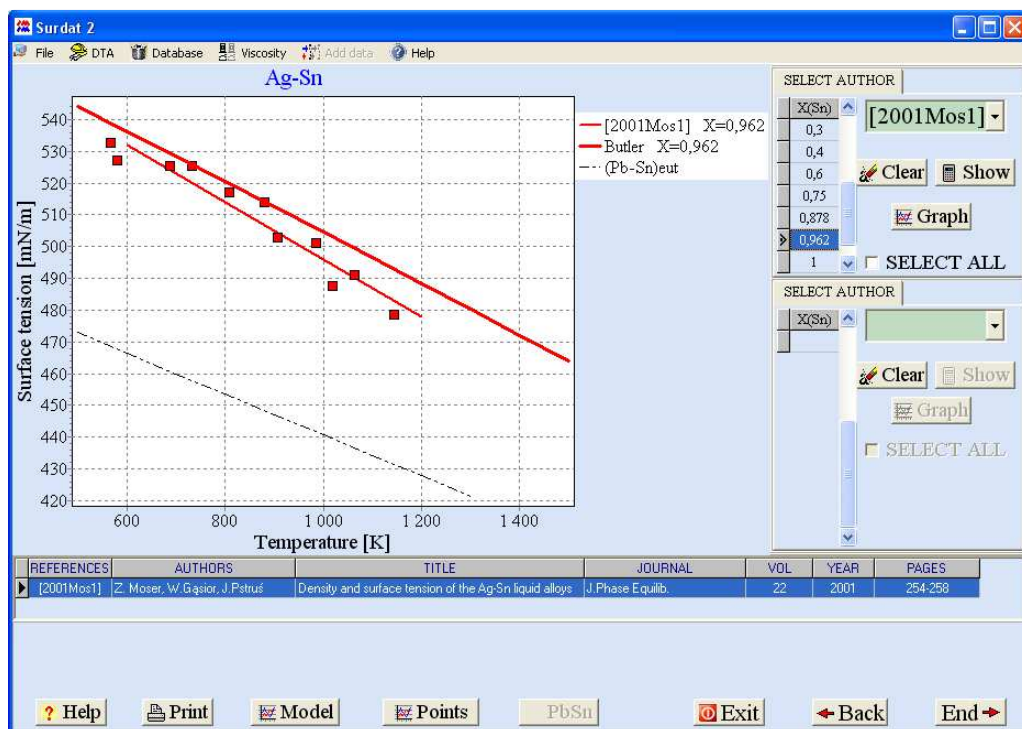
Aktywowanie opcji „Model” pozwoli na wyliczenie zależności temperaturowych z modelu Butler’a. Modelowanie może być wykonane tylko dla stężeń dostępnych dla danych autorów pracy. Wybierając autorów pracy mamy możliwość modelowania napięcia powierzchniowego dla wszystkich dostępnych stężeń (opcja „SELECT ALL”), lub tylko dla wybranych stężeń. Następnie aktywując opcję „Model” wyświetlimy zależności temperaturowe wyliczone z równań Butler’a, a poprzez przycisk „Points” porównamy je z danymi eksperymentalnymi dla wszystkich stężeń (rys. 6.50), lub dla wybranych stężeń (rys. 6.51).



Rys. 6.49. Porównanie zależności temperaturowych napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Ag-Sn dwóch autorów prac z danymi dla $(\text{Sn-Pb})_{\text{eut}}$ – powiększenie



Rys. 6.50. Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Ag-Sn wyliczone z modelu Butlera i porównane z danymi eksperymentalnymi



Rys. 6.51. Zależność temperaturowa napięcia powierzchniowego dla wybranego stopu z układu Ag-Sn wyliczona z modelu Butlera i porównana z danymi eksperymentalnymi oraz z (Pb-Sn)_{eut} (linia przerywana)

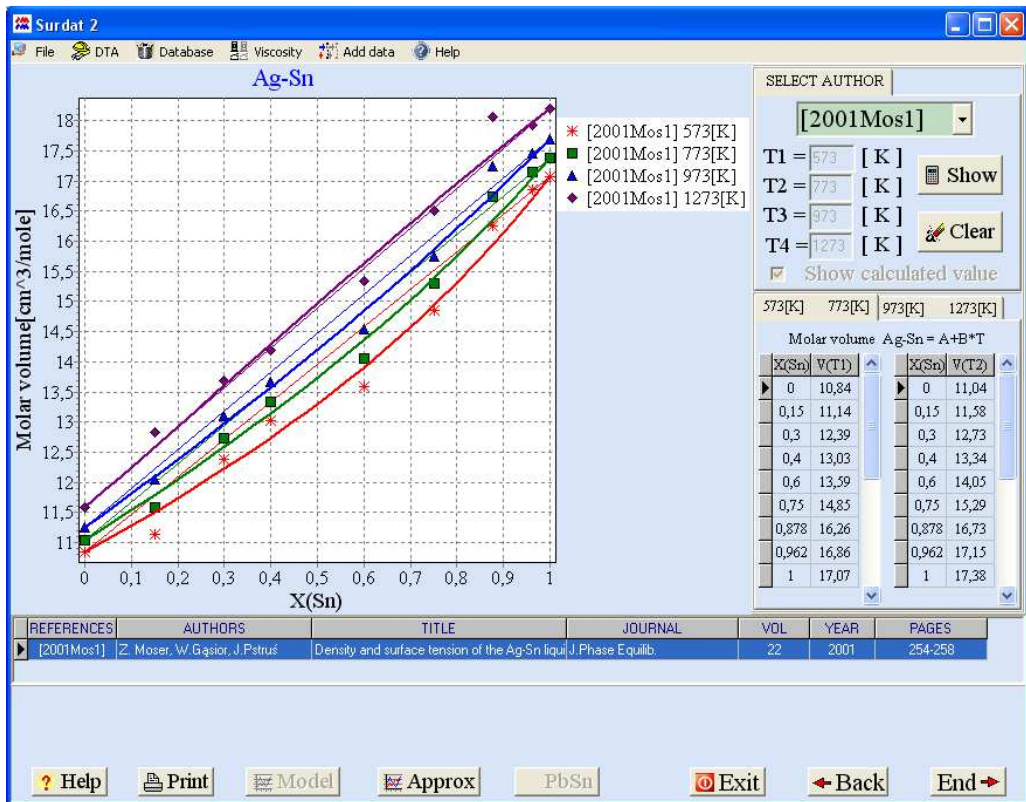
Oprócz napięcia powierzchniowego oraz gęstości baza „SURDAT 2” daje możliwość wyznaczenia i zobaczenia zależności objętości molowej roztworów w funkcji stężenia poprzez wybranie w oknie wyboru właściwości (Rys. 6.8) opcji „Molar volume” (Objętość molowa) i „Isotherms” (Izotermy). SURDAT 2 pozwala obliczyć i przedstawić graficznie maksymalnie cztery izoterm jednocześnie (Rys. 6.52).

Prezentacja lepkości stopów rozpoczyna się od okna wyboru właściwości („Select properties” wyborem nazwy „Viscosity” (Rys. 6.8). Baza SURDAT 2 umożliwia zarówno prezentację lepkości zmierzonej jak i

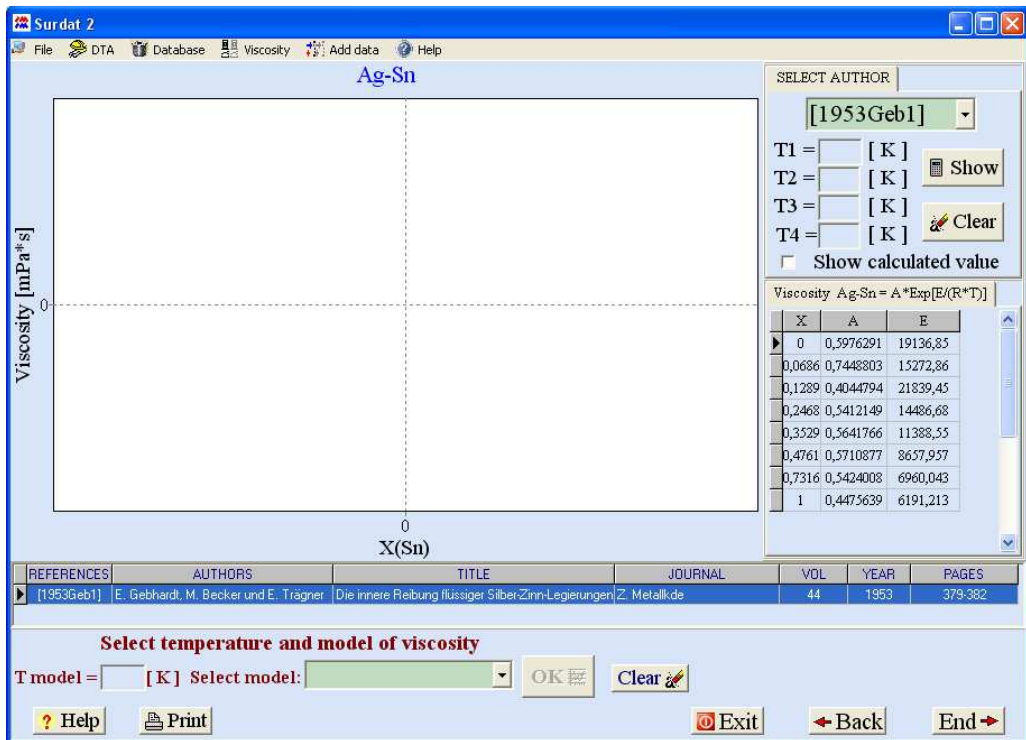
obliczonej z zależności (modeli) zaproponowanych przez różnych autorów. Wizualizacja lepkości może odbywać się poprzez wyświetlenie:

- a) parametrów A i E równań lepkości $\eta = e^{\frac{E}{RT}}$ opisujących temperaturową zależność lepkości dla różnych stężeń ($X_{(S_n)}$) (rys. 6.53),
gdzie: R – uniwersalna stała gazowa,
 T – temperatura,
- b) wyznaczonych w dowolnej temperaturze eksperymentalnych izoterm (rys. 6.54),
- c) prezentację zależności temperaturowych lepkości (punkty doświadczalne) wybranego autora (rys. 6.55),
- d) izoterm lepkości dla układów dwuskładnikowych obliczonych z różnych modeli (rys. 6.56).

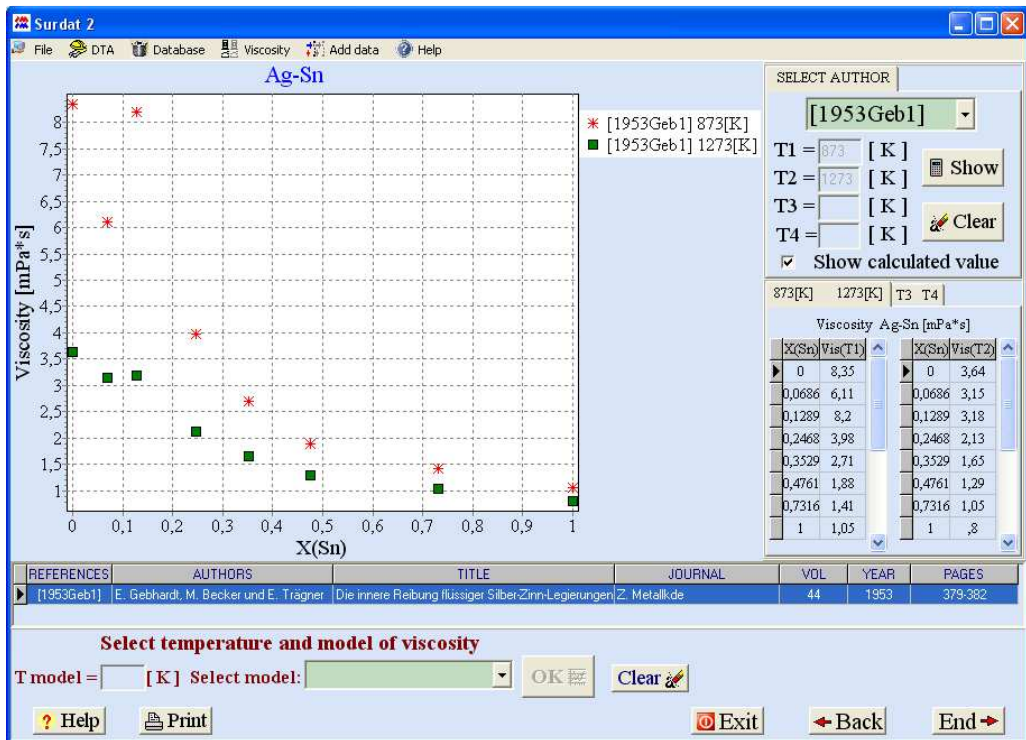
Sposób wyświetlania równań lepkości jak również ich prezentacja graficzna odbywa się identycznie jak w przypadku gęstości lub napięcia powierzchniowego.



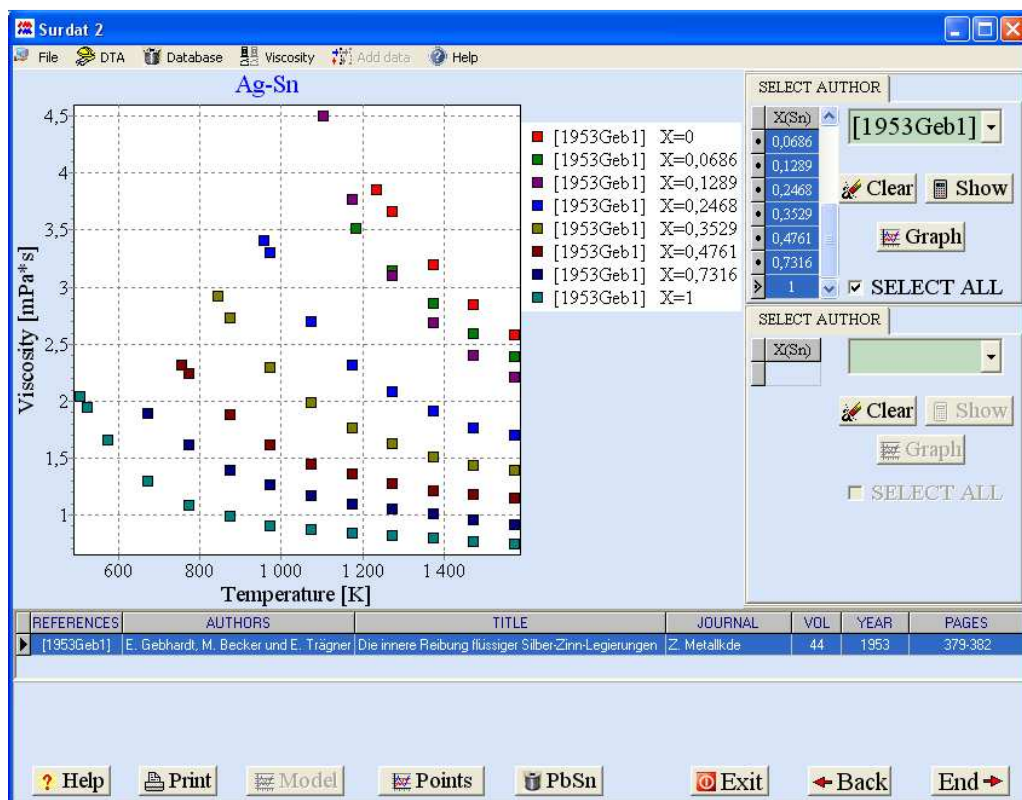
Rys. 6.52. Izotermi objętości molowej ciekłych stopów Sn-Ag wyliczone dla czterech temperatur (523K, 773K, 973K, 1273K) i porównane z danymi doświadczalnymi



Rys. 6.53. Zależności temperaturowe lepkości ciekłych stopów Ag-Sn opracowane przez wybranego autora [1953Geb1]



Rys. 6.54. Izotermy lepkości ciekłych stopów Ag-Sn wyliczone dla dwóch temperatur (punkty doświadczalne)



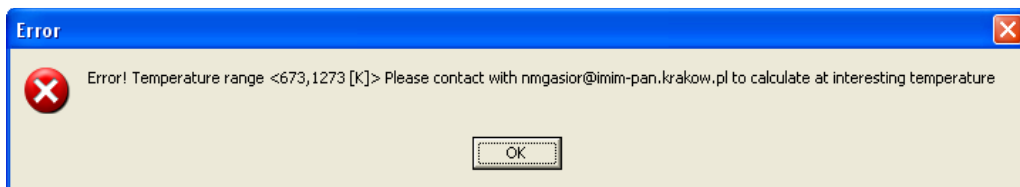
Rys. 6.55. Zależności temperaturowe lepkości (punkty doświadczalne) wybranego autora [1953Geb1]

Modelowaniu lepkości służy dolna część okna przedstawionego na rys. 6.53. Dostępne są następujące modele lepkości:

1. Iida – Ueda – Morita,
2. Kaptay,
3. Kozlov – Romanov – Petrov,
4. Moelwyn – Hughes,
5. Seetharaman – Du Sichen.

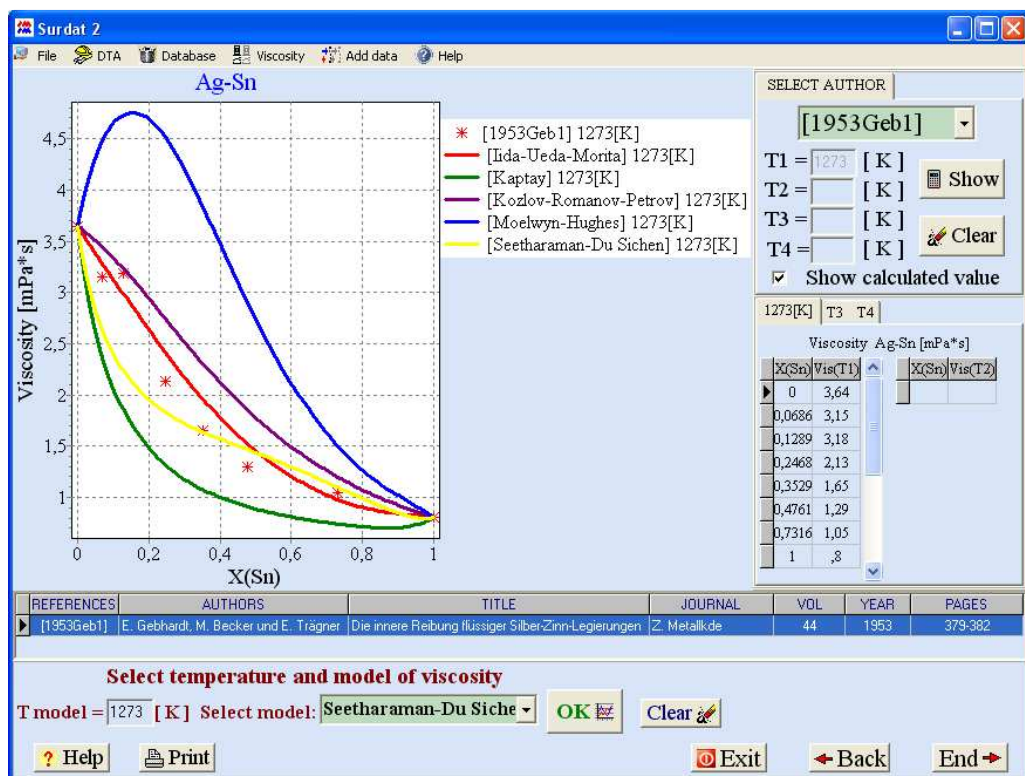
Po podaniu temperatury oraz wybraniu modelu lepkości należy nacisnąć przycisk „OK”. Dla każdego układu program posiada zakresy temperatur,

dla których istnieje możliwość modelowania lepkości. Wprowadzenie temperatury z poza zakresu spowoduje wyświetlenie okna przedstawionego na rys. 6.56 z informacją jaki mamy zakres temperatur dla wybranego układu oraz z kim należy się skontaktować w celu policzenia izotermy lepkości w interesującej nas temperaturze.



Rys. 6.56. Zakres temperatur modelowania dla układu Ag-Sn

Wprowadzając np. temperaturę 1273 K i wybierając kolejno modele lepkości potwierdzone przyciskiem „OK” wyświetlone zostanie okno przedstawione na rys.6.57.



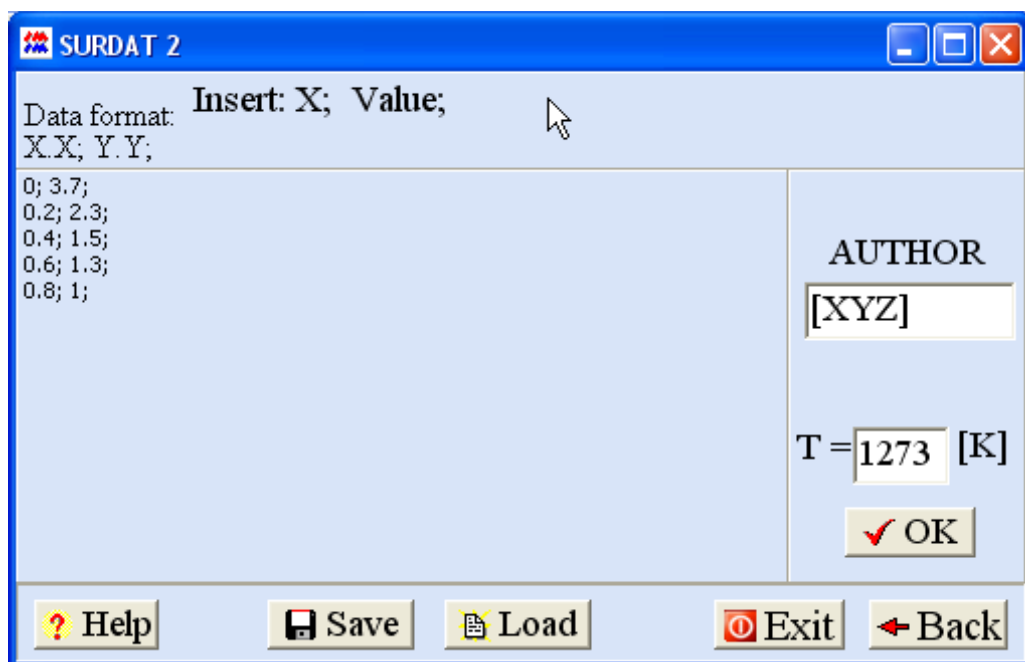
Rys. 6.57. Izotermi lepkości obliczone z różnych modeli porównane z wybranymi danymi literaturowymi [1953Geb1] w temperaturze 1273 K

SURDAT 2 pozwala na porównanie własnych danych z danymi zawartymi w bazie. Opcja ta dostępna jest tylko po wybraniu izoterm jako sposobu prezentacji. Na przykładzie lepkości układu Ag-Sn zostanie przedstawiony sposób wprowadzania w celach porównawczych własnych danych. Menu „Add data” (rys. 6.58) rozpoczyna wprowadzanie własnych danych. Mamy możliwość wprowadzenia ręcznie własnych danych lub wczytania z pliku tekstowego wciskając przycisk „Load” (rys. 6.59).

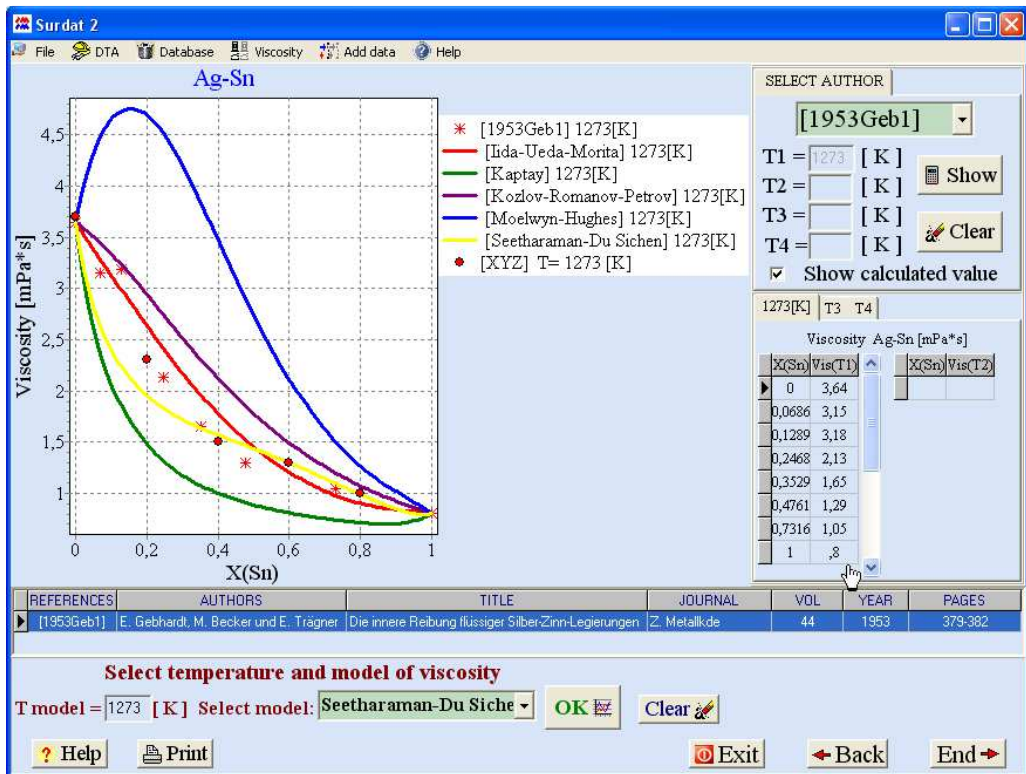


Rys. 6.58. Menu „Add data” w SURDAT 2

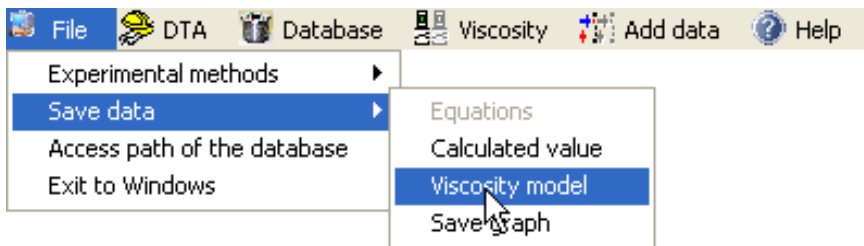
Należy pamiętać aby format wprowadzanych danych zgadzał się z formatem danych wymaganym przez SURDAT 2. Podając temperaturę oraz wprowadzając w polu „AUTHOR” odniesienie do własnej publikacji zatwierdzimy przyciskiem „OK” będziemy mogli porównać wprowadzone dane z danymi lepkości obliczonymi z różnych modeli, jak również na tle innych danych doświadczalnych (rys.6.60).



Rys. 6.59. Okno wprowadzania własnych danych (izotermy)



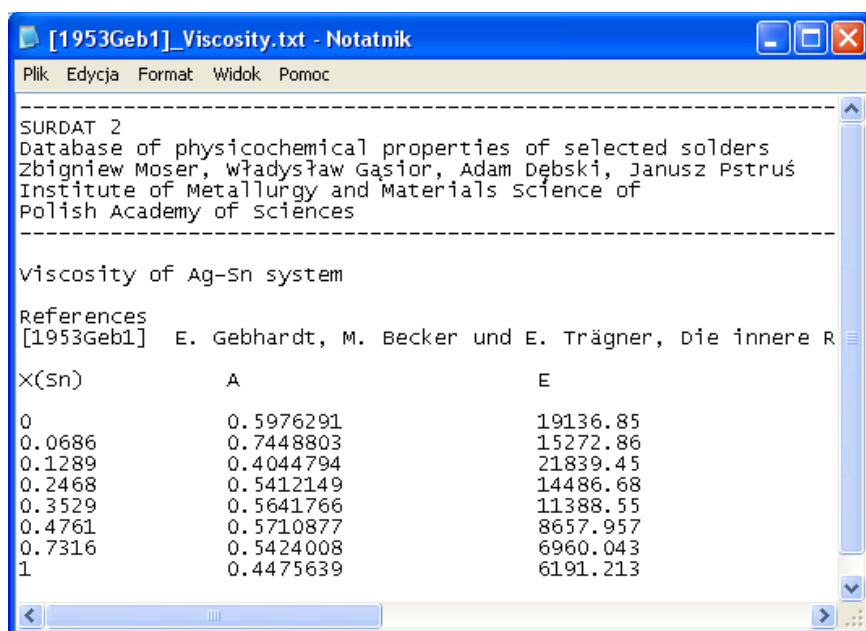
Rys. 6.60. Izotermie lepkości obliczone z różnych modeli porównane z wybranymi danymi literaturowymi [1953Geb1] oraz z wprowadzonymi własnymi danymi [XYZ] w temperaturze 1273 K



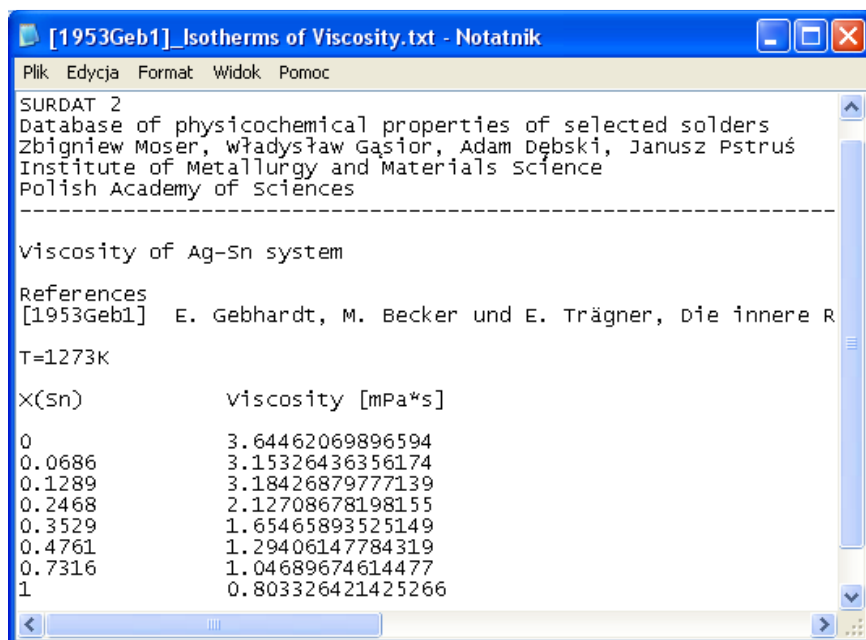
Rys. 6.61. Menu „File” opcja „Save data” w SURDAT 2

Program pozwala dokonać nam zapisu danych (Rys. 6.61) do katalogu bazy danych. Mamy możliwość zapisu:

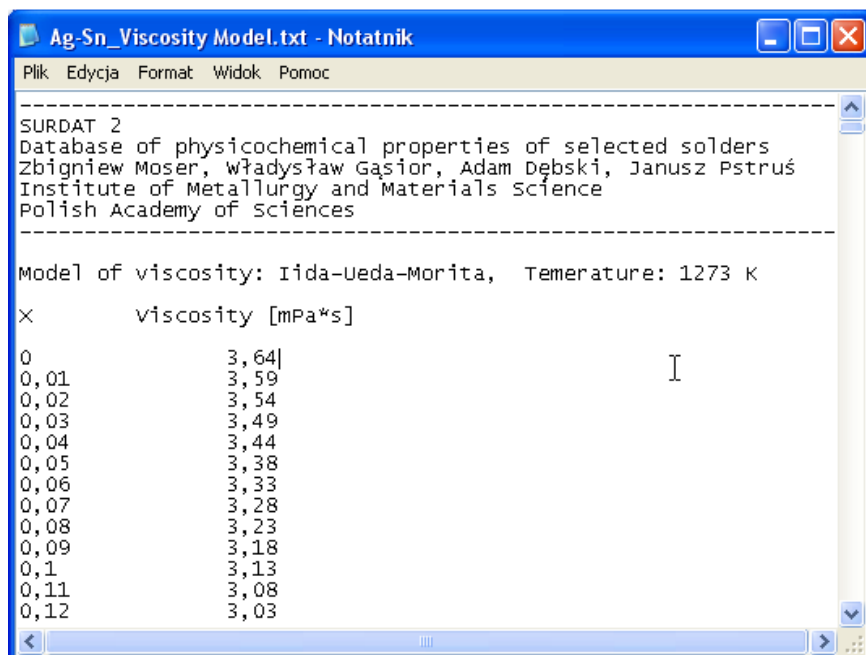
- Parametrów równań dla wybranego autora (rys 6.62),
- Wyliczone wartości dla zadanej temperatury, (rys 6.63),
- Wyliczone wartości z modelowania lepkości, (rys 6.64),
- Wykres (rys 6.65)



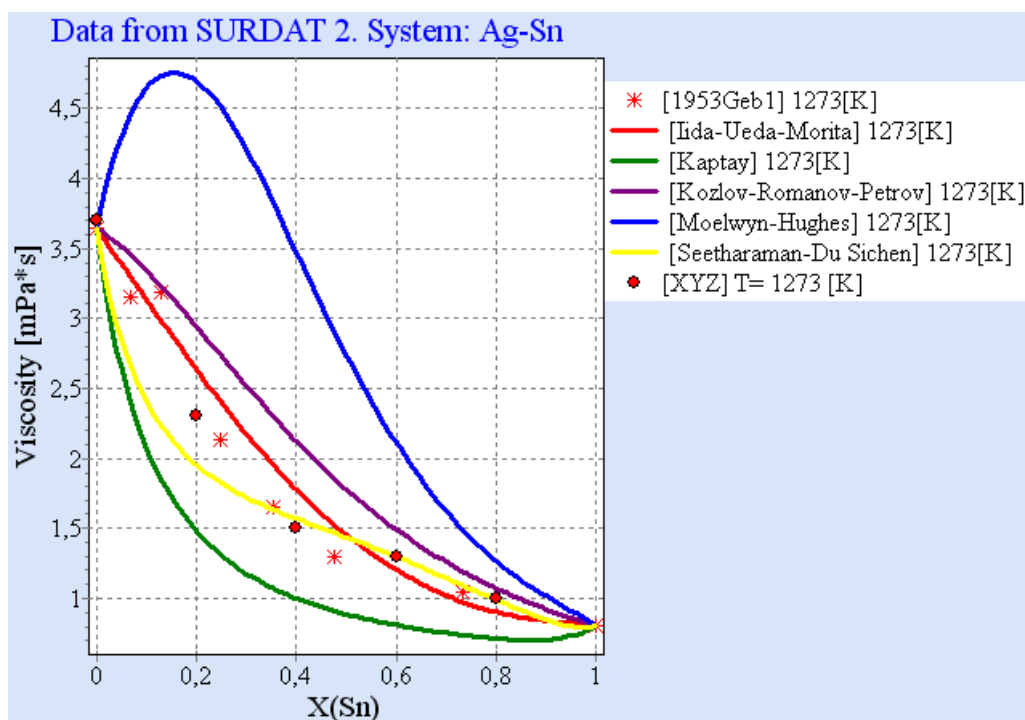
Rys. 6.62. Zapisane równania dla wybranego autora [1953Geb1]



Rys. 6.63. Zapisana izoterma wyliczona z równań wybranego autora [1953Geb1]



Rys. 6.64. Zapisane wartości modelowe lepkości

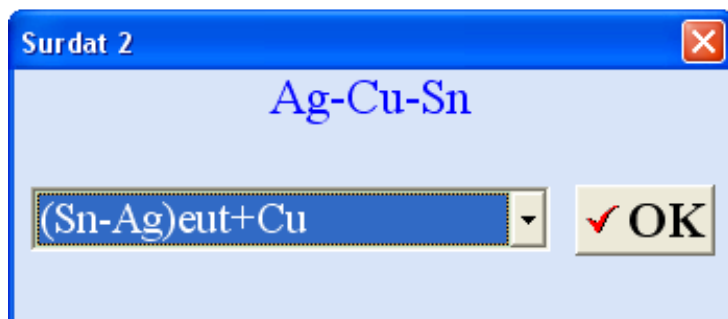


Rys. 6.65. Zapis wykresu

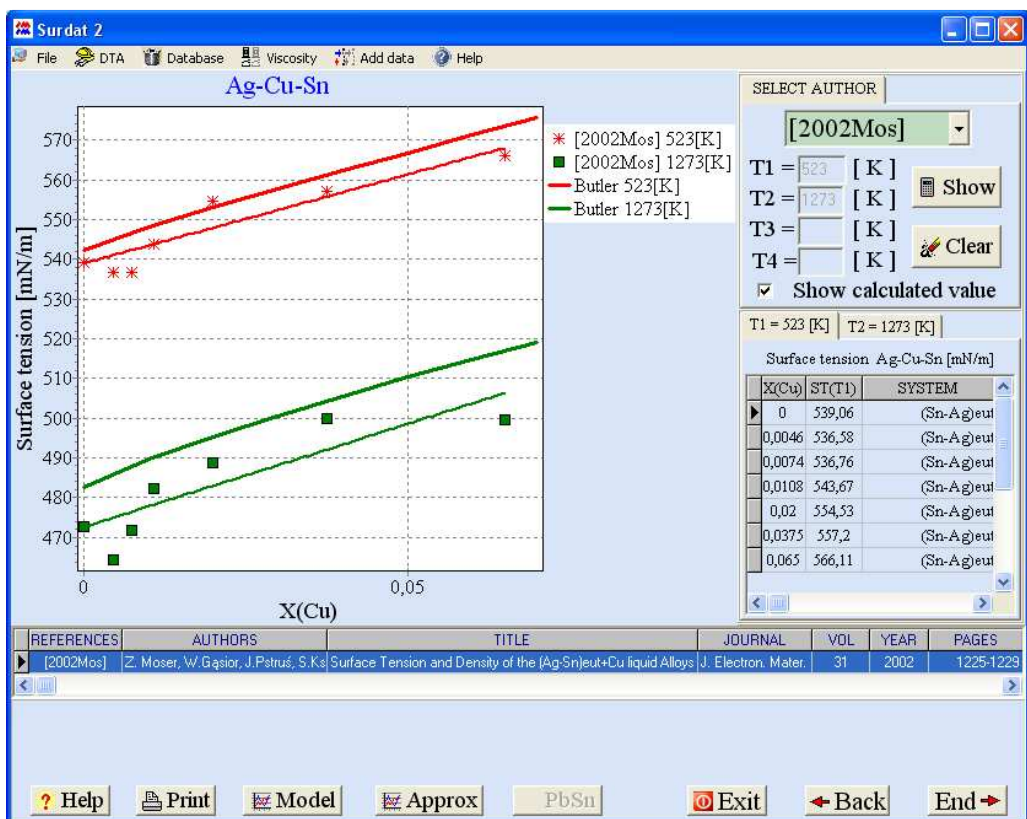
W przypadku układów wieloskładnikowych wyświetlanie właściwości odbywa się w analogiczny sposób jak dla układów dwuskładnikowych. Jedyną różnicą występującą, jest konieczność wyboru stopu wyjściowego dla którego chcemy wyświetlić dane (rys.6.66). Wyświetlanie danych dla układów wieloskładnikowych zostanie przedstawione na przykładzie układu Ag-Cu-Sn. Do stopu wyjściowego (Sn-Ag)_{eut} dodawana jest miedź. Dla takiego układu trójskładnikowego Ag-Cu-Sn zaprezentowano napięcie powierzchniowe wyliczone z modelu Butler'a w funkcji stężenia dla dwóch dowolnych temperatur porównane z danymi wyliczonymi z równań liniowych dla wybranego autora (Rys. 6.67).

Na rys 6.68 przedstawiono zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego dla wybranych dwóch stężeń Cu wyliczone z zależności

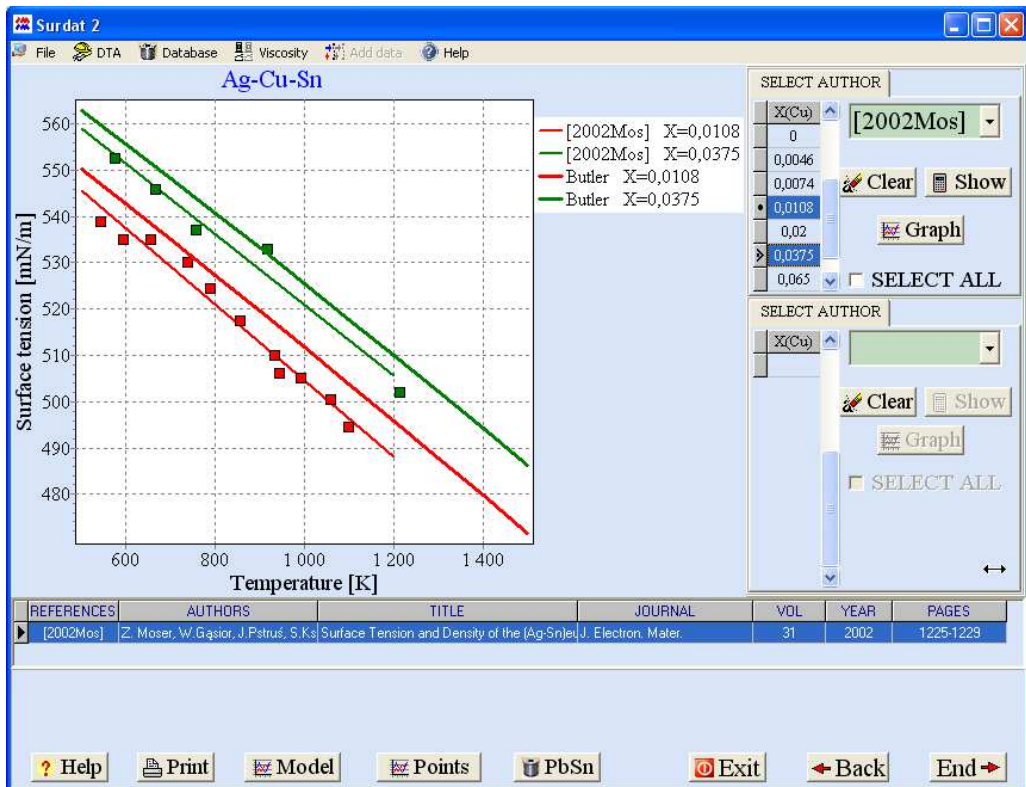
Butler'a porównane z punktami doświadczalnymi uzyskanymi przez wybranego autora.



Rys. 6.66. Okno wyboru stopu wyjściowego



Rys. 6.67. Porównanie izoterm napięcia powierzchniowego dla ciekłych stopów Ag-Cu-Sn obliczonych z zależności Butlera (linie pogrubione) oraz zależności opracowanych przez autorów (linie cieńsze) z danymi eksperymentalnymi (symbole) dla temperatur 523 K i 1273 K



Rys. 6.68. Zależności temperaturowe napięcia powierzchniowego w układzie Ag-Cu-Sn obliczone z modelu Butlera na tle danych doświadczalnych (symbole)

7.Literatura

Uwaga: Dane z pozycji literaturowych oznaczonych * zostały wykorzystane w elektronicznej bazie SURDAT 2.

[2011Gas]: Gąsior W., Fima P., Moser Z., *Modeling of the thermodynamic properties of liquid Fe-Ni and Fe-Co alloys from the surface tension data*, Archs Metall. Mater. (2011) w druku.

*[2011Mos1] Moser Z., Fima P., Bukat K., Sitek J., Pstruś J., Gąsior W., Kościelski M., Gancarz T., *Investigation of the effect of indium addition on wettability of Sn-Ag-Cu solders*, Soldering @Surface Mount Technology (in print).

*[2010Buk1] Bukat K., Moser Z., Sitek J., Gąsior W., Kościelski M., Pstruś J., *Investigations of Sn-Zn-Bi solders. Part I. Surface tension, interfacial tension and density measurements of the Sn-Zn-7Bi solders*, Soldering @ Surface Mount Technology, **22 No.3**, (2010), 10 – 16.

*[2010Buk2] Bukat K., Sitek J., Kościelski M., Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., *Investigations of Sn-Zn-Bi solders. Part II. Wetting measurements of the Sn-Zn-7Bi solders on copper and on PCB with lead-free finishes by using the wetting balance method*, Soldering @Surface Mount Technology, **22 No.4**, (2010), 13 – 19.

[2010Buk3] Bukat K., Sitek J., Moser Z., Gąsior W., Kościelski M., Pstruś J., *Influence of indium additives to SnZnBi alloys on wetting properties of different substrates used in electronic*, Przegląd Spawalnictwa 9/2010, 36–40.

- [2010Deb1] Dębski A., Moser Z., Gašior W., SURDAT 2 – database of physicochemical properties of selected solders, 3 Międzynarodowa Konferencja Naukowo – Techniczna, Postęp w Technologiach Lutowania, Wrocław 20 – 22 września 2010.
- [2010Deb2] Dębski A., Moser Z., Gašior W., *SURDAT 2 – database of physicochemical properties of selected solders*, Przegląd Spawalnictwa 9/2010, 63–66.
- *[2010Fim1] Fima P., Nowak R., Sobczak N., *Effect of metal purity and testing procedure on surface tension measurements of liquid tin*, J. Mater. Sci., **45**, (2010), 2009 – 2014.
- [2010Fim2] Fima P., Gašior W., Sypień A., Moser Z., *Wetting of Cu by Bi–Ag based alloys with Sn and Zn additions*, J. Mater. Sci., 45 (2010) 4339–4344.
- [2010Gas1] Gašior W., Moser Z., Dębski A., and Siewert T., *Integration of the NIST and SURDAT Databases on Physical Properties of Lead-Free Solder Alloys*, Int. J. Thermophysics, **31**, (2010), 502–512.
- [2010Gas2] Gašior W., Moser Z., *Modelowanie lepkości stopów metali analiza porównawcza*, Konferencja sprawozdawcza Komitetu Metalurgii PAN Metalurgia 2010, Krynica-Zdrój 20-23 października 2010.
- [2010Mos1] Moser Z., Gašior W., Dębski A., *Modyfikacja bazy SURDAT*, Konferencja sprawozdawcza Komitetu Metalurgii PAN Metalurgia 2010, Krynica-Zdrój 20-23 października 2010.
- [2010Mos2] Moser Z., Gašior W., Bukat K., Fima P., Sitek J., Pstruś J., *Wetting properties of In–Sn, Sn–Ag–In and Sn–Ag–Cu–In alloys*, Przegląd Spawalnictwa 9/2010, 29-35.

- *[2009Gan1] Gancarz T., Moser Z., Gašior W., Pstruś J. Henein H., *A comparison of surface tension, viscosity and density of Sn and Sn-Ag alloys using two measurement techniques*, 17 Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, USA June 21 - 26, 2009, 59.
- [2009Gas1] Gašior W., Moser Z., Dębski A., New data to the SURDAT-database of modelled and experimental physical properties of lead-free solder alloys, Abstracts 17 Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, USA June 21 - 26, 2009, 59.
- [2009Gas2] Gašior W., Moser Z., Dębski A., SURDAT- Database of the physical properties of lead-free solder alloys. New data and new experimental and modeled properties, Book of Abstracts XI Workshop of APDTC Ljubljana, Slovenia 18 -20 September 2009.
- [2009Gas3] Gašior W., Moser Z., Dębski A., Arch. of Metall. and Mater., **54**, 4/2009, 1253.
- *[2009Mos1] Moser Z., Sebo P., Gašior W., Svec P. and Pstruś J. *Effect of indium on wettability in studies of Sn-Ag-Cu solders, Experiment vs. modeling. Part I*, Calphad, **33**, (2009), 63-68.
- *[2009Mos2] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., Kaban I., Hoyer W., *Thermophysical Properties of Liquid In-Sn Alloys*, Int. J. Thermophys., **30**, (2009), 1811-1822.
- [2009Seb1] Sebo P., Moser Z., Svec P., Janickovic D., Dobrocka E., Gašior W., Pstruś J., *Effect of indium on the microstructure of the interface between Sn_{3.13}Ag_{0.74}CuIn solder and Cu substrate*, J. Alloys Compd., **480**, (2009), 409-415.
- *[2009Nov1] Novakovic R., Ricci E., Giuranno D., Lanata T., Amore S., *Thermodynamics and surface properties of liquid Bi-In alloys*, Trans. JIM., **33**, (2009), 69-75.

- *[2008Amo1] Amorea S., Ricci E., Lanata T., Novakovic R., *Surface tension and wetting behaviour of molten Cu–Sn alloys*, *J. Alloys Compd*, **452**, (2008), 161–166.
- [2008Buk1] Bukat K., J. Sitek, R. Kisiel, Z. Moser, W. Gašior, Kościelski M., Pstruś J., *Evaluation of the influence of Bi and Sb additions to Sn–Ag–Cu and Sn–Zn alloys on their surface tension and wetting properties using analysis of variance – ANOVA*, *Soldering @ Surface Mount Technology*, **20**, (2008), 9–19.
- [2008Buk2] Bukat K., Moser Z., Gašior W., Sitek J., Kościelski M., Pstruś J., *Trends in wettability studies, of Pb-free solders. Basic and application. Part II. Relation between surface tension, interfacial tension and wettability of lead-free of Sn–Zn*, *Archs. Metall. and Mater.*, **53**, (2008), 1065–1074.
- *[2008Din1] Dinsdale A., Watson A., Kroupa A, Vrestal J., Zemanova A., Vizdal J., *COST Action 531 - Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering*, ISBN 978-80-86292-28-1.
- *[2008Fim1] Fima P., Kucharski M., *The surface tension and density of Ag–Bi–Sn alloys*, *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)*, **99 No.2**, (2008), 159–161.
- [2008Gas1] Gašior W., Moser Z., Dębski A., Pstruś J., *SURDAT – baza eksperymentalnych i modelowych właściwości fizycznych stopów metali, potencjalnych zamienników lutów bezołowiowych*, *Infobazy 2008 Systemy, Aplikacje, Usługi Materiały V Krajowej Konferencji Naukowej* (2008), 95–100.
- *[2008Guo1] Guo Z., Saunders N., Miodownik P., and Schillé J.P., *Modeling Material Properties of Lead-Free Solder Alloys*, *J. Electron. Mater.*, **37 No1**, (2008), 23–31.

- *[2008Kam1] Kamal M., El Said Gouda, *Effect of zinc additions on structure and properties of Sn–Ag eutectic lead-free solder alloy*, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **19**, (2008), 81-84.
- [2008Mos1] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., Dębski A., *Wettability Studies of Pb-Free Soldering Materials*, *Int. J. Thermophys.*, **29**, (2008), 1974-1986.
- [2008Mos2] Moser Z., Gašior W., Bukat K., Pstruś J., Sitek J., *Trends in wettability studies of Pb-free solders. Basic and application. Part I. Surface tension and density measurements of Sn-Zn and Sn-Zn-Bi-Sb alloys. Experiment vs. modeling*, *Archs. Metall. and Mater.*, **53**, (2008), 1055-1063.
- [2008Mos3] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., Kaban I., Hoyer W., Novakovic R., Ricci E., Giurano D., Lanata T., *Thermophysical properties of liquid In–Sn alloys*, in *Proceedings of TOFA 2008, Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys, Kraków 2008, Abstracts and Programs* p. 30.
- *[2008Nov1] Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Lanata T., *Surface and transport properties of In–Sn liquid alloys*, *Surf. Sci.*, **602**, (2008), 1957–1963.
- [2008Seb1] Šebo P. Švec P., Janičkovič D., Moser Z., *Identification of phases in Sn-Ag-Cu-In solder on Cu substrate interface*, *Kovove Mater.* **46**, (2008), 235–238.
- *[2008Xu1] Xu D.-X., Lei Y.-P., Xia Z.-D., Guo F., and Shi Y.-W., *Experimental Wettability Study of Lead-Free Solder on Cu Substrates Using Varying Flux and Temperature*, *J. Electron. Mater.*, **37 No.1**, (2008), 125-133.

- [2007Deb1] Dębski A., Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., Baza danych właściwości fizycznych lutowi bezołowiowy, 2 Międzynarodowa Konferencja Naukowo – Techniczna, Postęp w Technologiach Lutowania, Wrocław 24 – 26 września 2007.
- [2007Deb2] Dębski A., Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., SURDAT - baza danych właściwości fizycznych lutowi bezołowiowych, Przegląd Spawalnictwa 9/2007, 41-44.
- *[2007Fim1] Fima P., Wiater K., Kucharski M., *The surface tension and density of the Cu–Ag–In alloys*, Surf. Sci., **601**, (2007), 3481–3487.
- [2007Gas1] Gąsior W., Moser Z., Dębski A., Pstruś J., *SURDAT – A Database of Lead-Free Solder Materials*, Polska Akademia Nauk, Annual Report 2007 2007, 65-66.
- *[2007Gne1] Gnecco F., Ricci E., Amore S., Giuranno D., Borzone G., Zanichchi G., Novakovic R., *Wetting behaviour and reactivity of lead free Au-In-Sn and Bi-In-Sn alloys on copper substrates*, J. Adhes. Adhes., **27**, (2007), 409-416.
- *[2007Hou1] Hou J.X., Sun J.J., Zhan C.W., Tian X.L., and Chen X.C., *The structural change of Cu-Sn melt*, Sci China Ser G-Phys Mech. Astron., **50 No.4**, (2007), 414-420.
- *[2007Kab1] Kaban I., Gruner S., Hoyer W., *Surface tension and density in liquid Ag–Cu–Sn alloys*, J.N. Crystalline Sol., **353**, (2007), 3717–3721.
- [2007Kap1] Kaptay G., *Comparison of different theoretical models to Experimental Data*, Mater. Sci. Forum, **537-538**, (2007), 489-496.
<http://www.scientific.net>.
- *[2007Lan1] Landolt-Börnstein, New Series IV, **19B**, (2007), 1-4.

- *[2007Mos1] Moser Z., Gašior W., Bukat K., Pstruś J., Kisiel R., Sitek J., Ishida K. and Ohnuma I., Pb-Free Solders: Part III. *Wettability Testing of Sn-Ag-Cu-Bi Alloys with Sb Additions*, J. Phase Equilib. Diffus., **28/5**, (2007), 433-438.
- *[2007Mos2] Sieć Moser et al Zaawansowane materiały lutownicze, 2007.
- *[2007Mos3] Moser Z., Gašior W., Dębski A., and Pstruś J., *Database of lead – free soldering materials*, Kraków 2007, ISBN 83-60768-01-3.
- [2007Mos4] Moser Z., Gašior W., Dębski A., Pstruś J., SURDAT – database of physical properties of lead free solders, Journal of Mining and Metallurgy. 2007, 43 B (2), 125 – 130.
- *[2007Pst2] Pstruś J., Influence of Indium Additions on Wettability of Sn-Zn Alloys (Doctor Thesis, Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences, Kraków, 2007.
- [2007Sob] N. Sobczak, A. Kudyba, R. Nowak, W. Radziwiłł, K. Pietrzak: *Factors affecting wettability and bond strength of solder joint couples*, Pure Appl. Chem., **79 (10)**, (2007), 1755 – 1769.
- *[2007Tan1] Tan M., Xiufang B., Xianying X., Yanning Z., Jing G., Baoan S., *Correlation between viscosity of molten Cu-Sn alloys and phase diagram*, Physica B, **387**, (2007), 1–5.
- *[2007Ter1] Terzieff P., Li Z., Knott S., Mikula A., *Physicochemical properties of liquid Ag-Bi-Sn*, Physica B, **388**, (2007), 312–317.
- *[2007Wan1] Wang H., Wang F., Gaob F., Mac X., Qian Y., *Reactive wetting of Sn_{0.7}Cu-xZn lead-free solders on Cu substrate*, Alloys Compd., **433**, (2007), 302–305.
- *[2007Wei1] Wei X., Huang H., Zhou L., Zhang M., Liu X., *On the advantages of using a hypoeutectic Sn-Zn as lead-free solder material*, Mater., Letters, **61**, (2007), 655–658.

- *[2007Wu1] Wu C.M.L., Wong Y.W., *Rare-earth additions to lead-free electronic solders*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **18**, (2007), 77–91.
- *[2007Wu2] Wu A.Q., Guo L.J., Liu C.S., Jia E.G., Zhu Z.G., *The experimental viscosity and calculated relative viscosity of liquid In–Sn alloys*, Physica B, **392**, (2007), 323–326.
- *[2007Yan1] Yan, L., Zheng S., Ding G., Xu G., Qiao Z., *Surface tension calculation of the Sn–Ga–In ternary alloy*, Computer Coup. Phase Diagrams Thermo., **31**, (2007), 112–119.
- [2006Gas1] Gąsior W., *Modeling of the Thermodynamic Properties from the Surface Tension Measurements* (in Polish), Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences, Kraków 2006.
- [2006Gas2] Gąsior W. *Modeling of the Thermodynamic Properties from the Surface Tension. Part 1. Polarized Atoms Model of the Monoatomic Surface Layer for Modeling of the Surface Tension*, Arch. Metall. Mater., **51**, (2006), 317-326.
- [2006Gas3] Gąsior W. *Modeling of the Thermodynamic Properties from the Surface Tension. Part 2. Calculations and the Comparative Studies*, Arch. Metall. Mater., **51**, (2006), 327-334.
- *[2006Kuc] Kucharski M., Fima P., Skrzyniarz P., Przebinda-Stefanowa W., *Surface Tension and Density of Cu-Ag, Cu-In and Ag-In Alloys*, Archs. Metall. and Mater., **51**, (2006), 389-397.
- *[2006Li1] Li J., Yuan Z., Qiao Z., Fan J., Xu Y, Ke J., *Measurement and calculation of surface tension of molten Sn–Bi alloy*, J. Colloid and Interface Sci., **297**, (2006), 261–265.
- *[2006Liu1] Liu Y.H., *Density and Viscosity of Molten Zn-Al Alloys*, Metall. Mater. Trans. A, **37A**, (2006), 2767-2771.

- [2006Liu2] Liu N.-S., Lin K.-L. *The effect of Ga content on the wetting reaction and interfacial morphology formed between Sn-8.55Zn-0.5Ag-0.1Al-xGa solders and Cu*, *Scr. Mater.* **54** (2006), 219 – 224.
- *[2006May1] Mayappan R., Ismail A. B., Ahmad Z.A., Ariga T., Hussain L.B., *Effect of sample perimeter and temperature on Sn-Zn based lead-free solders*, *Mater. Letters*, **60**, (2006), 2383–2389.
- [2006Mos1] Moser Z., Gasior W., Bukat K., Pstruś J., Kisiel R., Ohnuma I., Ishida K., *Pb – free Solders: Part I. Wettability Testing of Sn-Ag-Cu Alloys with Bi Additions*, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **27 No 2**, (2006), 133-139.
- *[2006Mos2] Moser Z., Gasior W., Pstruś J., Ohnuma I., Ishida K., *Influence of Sb additions on surface tension and density of Sn-Sb, Sn-Ag-Sb and Sn-Ag-Cu-Sb alloys: Experiment vs. Modeling*, *Z. Metallkd.*, **97**, (2006), 365-370.
- [2006Mos3] Moser Z., Gasior W., Pstruś J., *Influence of In additions on surface tension and density of In-Sn, Sn-Ag-In and Sn-Ag-Cu-In liquid solders. Experiment vs. modeling*, COST Action 531, Lead – free Solder Materials, Mid-Term Meeting, February 23 & 24, 2006, 29.
- [2006Mos4] Moser Z., Gasior W., Pstruś J., Dębski A., *Application of thermodynamics in Pb-free soldering materials*, Abstracts 16 Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, USA, July 30 – August 4, 2006, 205-207.
- *[2006Nov1] Novakovic R., Ricci E., Gnecco F., *Surface and transport properties of Au-In liquid alloys*, *Surf. Sci.*, **600**, (2006), 5051-5061.
- *[2006Nov2] Novakovic R., Ricci E., Amore S., Lanata T., *Surface and transport properties of Cu-Sn-Ti liquid alloys*, *Rare Metals* **25**, (2006), 457-468.

- [2006Ohn] Ohnuma I., Ishida K., Moser Z., Gasior W., Bukat K., Pstruś J., Kisiel R., Sitek J., Pb – free solders. *Application of ADAMIS data base in modeling of Sn – Ag – Cu alloys with Bi additions. Part II.* J. Phase Equilib. Diffus. **27 No 3**, (2006), 245-254.
- *[2006Pra1] Prasad L.C., Mikula A., *Surface segregation and surface tension in Al–Sn–Zn liquid alloys*, Physica B, **373**, (2006), 142–149.
- *[2006Yin1] Yin L., Murray B.T., Singler T.J., *Dissolutive wetting in the Bi–Sn system*, Acta Mater., **54**, (2006), 3561 – 3574.
- *[2006Ziv1] Živković D., *Estimation of the viscosity for Ag-In and In-Sb liquid alloys using different models*, Z. Metallkde., **97**, (2006), 89-93.
- *[2005Anu1] Anusionwua B.C., Ilo-Okekeb E.O., *Temperature effect on demixing and surface properties of Sn–Zn liquid alloys*, J. Alloys Compd., **397**, (2005), 79–84.
- *[2005Fuj1] Fujii H., Matsumoto T., Ueda T., Nogi K., *A new method for simultaneous measurement of surface tension and viscosity*, J. Mater. Sci., **40**, (2005), 2161 – 2166.
- [2005Hen] H. Henein, *The Transition from Free Stream Flow to Dripping in Draining Vessels*, Canadian Metallurgical Quarterly, **44** (2), (2005), 261-264.
- *[2005Kab1] Kaban I.G., Gruner S., and Hoyer W., *Experimental and Theoretical Study of the Surface Tension in Liquid Ag–Cu–Sn Alloys*, Mona. Chemie, **136**, (2005), 1823–1828.
- [2005Kis] Kisiel R., Gasior W., Moser Z., Pstruś J., Bukat K., Sitek J., *Electrical and Mechanical Studies of the Sn-Ag-Cu-Bi and Sn-Ag-Cu-Bi-Sb Lead Free Soldering Materials*, Archs. Metall. and Mater., **50**, (2005), 1065-1071.

- *[2005Kuc] Kucharski M. and Fima P., *The Surface Tension and Density of Liquid Ag–Bi, Ag–Sn, and Bi–Sn Alloys*, *Monatshefte fur Chemie.*, **136**, (2005), 1841–1846.
- *[2005Lop1] Lopez E.P., Vianco P.T., and Rejent J.A., *Solderability Testing of Sn-Ag-XCu Pb-Free Solders on Copper and Au-Ni-Plated Kovar Substrates*, *J. Electron. Mater.*, **34 No. 3**, (2005), 299 – 310.
- [2005Mos1] Moser Z., Gašior W., Ishida K., Ohnuma I., Liu X.J., Bukat K. et al, *Experimental Wettability Studies Combined With the Related Properties from Data Base for Tin Based Alloys With Silver, Copper, Bismuth and Antimony Additions*. TMS, 134th Annual Meeting & Exhibition, Book of Final Program, San Francisco, USA, February 13 - 17, 2005.
- *[2005Mos2] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., *Influence of Sb additions on surface tension and density of Sn-Sb, Sn-Ag-Sb and Sn-Ag-Cu-Sb alloys. Experiment vs. modeling*, *Calphad XXXIV* May 22-27, 2005 Maastricht, The Netherlands, Programme and Abstracts, 64.
- *[2005Nov1] Novakovic R., Ricci E., Giuranno D., Passerone A. *Surface and transport properties of Ag-Cu liquid alloys*, *Surf. Sci.*, **576**, (2005), 175-187.
- *[2005Nov2] Novakovic R., Ricci E., Gnecco F., Giuranno D., Borzone G., *Surface and transport properties of Au-Sn liquid alloys*, *Surf. Sci.*, **599**, (2005), 230-247.
- *[2005Ple1] Plevachuka Y., Sklyarchuka V., Yakymovycha A., Willersb B., Eckertb S., *Electronic properties and viscosity of liquid Pb–Sn alloys*, *J. Alloys Compd.*, **394**, (2005), 63–68.

- *[2005Sun1] Sun C., Geng H., Yang Z., Zhang J., Wang R., *Viscous and structural behaviors of molten In–Sn alloys*, Mater. Character., **55**, (2005), 383–387.
- *[2005Ter1] Terzieff P., *Concentration fluctuations and surface tension in liquid Au-Sn-Zn*, J. Mater. Sci., **40**, (2005), 3759 – 3763.
- *[2005Wan1] Wang L. and AXian.P., *Density Measurement of Sn-40Pb, Sn-57Bi, and Sn-9Zn by Indirect Archimedean Method*, J. Electron. Mater., **34 No.11**, (2005), 1414-1419.
- *[2005Woo1] Woo H.C.B, in MSc Thesis of "Solderability & Microstructure of Lead-free Solder in Leadframe Packaging", Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong (2005).
- *[2004Gas1] Gąsior W., Moser Z., Pstruś J., Bukat K., Kisiel R., Sitek J., *(Sn-Ag)_{eut} + Cu Soldering Materials, Part I: Wettability Studies*, J. Phase Equilib. Diffus., **24** (2004), 115-121.
- *[2004Gas2] Gąsior W., Moser Z., Pstruś J., *SnAgCu+Sb Measurements of the Surface Tension and Density of Tin Based Sn-Ag-Cu-Sb Liquid Alloys*, Archs. Metall. and Mater., **49**, (2004), 155-167.
- [2004Kis] Kisiel R., Gąsior W., Moser Z., Pstruś J., Bukat K., Sitek J., *(Sn-Ag)_{eut} + Cu Soldering Materials, Part II: Electrical and Mechanical Studies*, J. Phase Equilib. Diffus., **24** (2004), 122-124.
- [2004Kuc1] Kucharski M, Fima P, *The Surface Tension and Density of Cu–Pb–Fe Alloys*, Arch. Metall. Mater., **49** (2004) 565 – 573.
- *[2004Lee] Lee J., Shimoda W., and Tanaka T., *Surface Tension and its Temperature Coefficient of Liquid Sn-X (X=Ag, Cu) Alloys*, Mater. Trans., **45, No.9**, (2004), 2864-2870.

- *[2004Liu1] Liu X.J., Hamaki T., Ohnuma I., Kainuma R. and Ishida K., *Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria, Surface Tension and Viscosity In the In-Ag-X (X=Bi, Sb) System*, Mater. Trans., **45** No3, (2004), 637-645.
- *[2004Mos] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., Ishida K., Ohnuma I., Bukat K., Sitek J., Kisiel R., *Experimental Wettability Studies Combined with the Related Properties from Data Base for Lead – free Soldering Materials*, CALPHAD XXXIII, May 30 - June 4, 2004, Kraków, Poland, Program of Abstracts, , 81.
- *[2004Mos2] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., Ishida K., Ohnuma I., Kainuma R., Ishihara S., and Liu X. J., *Surface Tension and Density Measurements of Sn-Ag-Sb Liquid Alloys and Phase Diagram Calculations of the Sn-Ag-Sb Ternary System*, Mater. Trans., **45**, (2004), 652-660.
- *[2004Pst] Pstruś J, Moser Z., Gašior W., *Surface Tension and Density Measurements of Liquid Zn-Sn and Zn-In Alloys*, TOFA 2004, Discussion Meeting on thermodynamics of Alloys, Book of Abstracts, Program, Vienna, Austria, September 12-17.
- *[2004Smi] Gale W.F., Totemeier T.C, *Smithells Metals Reference Book Eighth Edition*, (2004), ASM International.
- [2004Sob] N. Sobczak: *Wpływ temperatury, dodatków stopowych i modyfikacji powierzchni na zwilżalność, strukturę granic podziału i wytrzymałość połączenia w układzie Al./Al₂O₃*, *Odlewnictwo – Nauka i Praktyka*, **4**, (2004), 3 – 21.
- *[2004Wu1] Wu C.M.L., Yu D.Q., Law C.M.T., Wang L., *Materials Science and Engineering Reports*, R44/1 pp. 1, April 2004.

- *[2004Yu1] Yu D.Q., Zhao J., Wang L., *Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn–Ag–Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements*, J. Alloys Compd., **376**, (2004), 170–175.
- *[2004Yu2] Yu D.Q., Xie H.P., Wang L., *Investigation of interfacial microstructure and wetting property of newly developed Sn–Zn–Cu solders with Cu substrate* J. Alloys Compd., **385**, (2004), 119–125.
- *[2003Alc1] Alchagirov B. B., Chochaeva A. M., Bekulov V. B., and Khokonov Kh. B., *The Surface Tension of Melts of Aluminum–Indium Binary System*, High Temperature, **41 No4**, (2003), 472–476.
- *[2003Gas1] Gaşior W., Moser Z., Pstruś J., Krzyżak B., Fitzner K., *Surface Tension and Thermodynamic Properties of the Liquid Ag–Bi Solutions*, J. Phase Equilib., **24**, (2003), 40–49.
- *[2003Gas2] Gaşior W., Moser Z., Pstruś J., *Density and Surface Tension of Sb–Sn Liquid Alloys. Experiment vs. Modeling*, J. Phase Equilib., **24**, (2003), 504–510.
- *[2003Kap1] Kaptay G., Proc. of microCAD, Int. Conf. Section: Metallurgy, Univ. of Miskolc, Hungary, (2003), 23–28.
- *[2003Lin1] Lin C.T., Lin K.L., *Contact angle of 63Sn–37Pb and Pb-free solder on Cu plating*, Applied Surf., Sci., **42**, (2003), 243–258.
- *[2003Wu1] Wu C.M.L., Yu D.Q., Law C.M.T., Wang L., J. Electron. Mater., **32 (29)**, (2003), 63.
- *[2002Aki1] Akinlade O., Singh R.N., *Bulk and surface properties of liquid In–Cu alloys*, J. Alloys Compd., **333**, (2002), 84–90.
- *[2002Liu] Liu X.J., Inohana Y., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Moser Z., Gaşior W., Pstruś J., *Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria and Surface*

- tension of the Ag-Sn-In System*, J. Electron. Mater., **31**, (2002), 1139-1151.
- *[2002Mos] Moser Z., Gaşior W., Pstruś J., Księżarek S., *Surface Tension and Density of the (Ag-Sn)_{eut}+Cu liquid Alloys*, J. Electron. Mater., **31**, (2002), 1225-1229.
- *[2002Oka1] Okamoto H., Cu-Ti, J. Phase Equilib. **26 No. 3**, (2002), 549.
- *[2002Wu1] Wu C.M.L., Yu D.Q., Law C.M.T., and Wang L., *The Properties of Sn-9Zn Lead-Free Solder Alloys Doped with Trace Rare Earth Elements*, J. Electron. Mater., **31No.9**, (2002), 921-927.
- *[2002Wu2] Wu C.M.L., Yu D.Q., Law C.M.T., Wang L., J. Mater. Res, **31(9)**, (2002), 3146.
- *[2002Wu3] C.M.L. Wu, D.Q. Yu, C.M.T. Law, L. Wang, J. Electron. Mater., **31(9)**, (2002), 928.
- *[2001Gas1] Gaşior W., Moser Z., Pstruś J., Kucharski M., *Viscosity of the Pb-Sn Liquid Alloys*, Arch. of Metall., **46 (1)**, (2001), 23-32.
- *[2001Gas2] Gaşior W., Moser Z., Pstruś J., *Surface Tension and Density of the Pb-Sn Liquid Alloys*, J.Phase Equilib., **22**, (2001), 20-25.
- *[2001Lee1] Lee J.H. and Lee D. N., *Use of Thermodynamic Data to Calculate Surface Tension and Viscosity of Sn-based Soldering Alloy Systems*, J. Electron. Mater., **30No.9**, (2001), 1112-1119.
- *[2001Mos1] Moser Z., Gaşior W., Pstruś J., *Density and surface tension of the Ag-Sn liquid alloys*, J. Phase Equilib., **22**, (2001), 254-258.
- *[2001Mos2] Moser Z., Gaşior W., Pstruś J., Zakulski W., Ohnuma I., Liu X.J., Inohana Y., Ishida K., *Density and surface tension of the Ag-In liquid alloys*, J. Electron. Mater., **30**, (2001), 1120-1128.

- *[2001Mos3] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., *Surface tension measurements of the Sn-Bi and Sn-Bi-Ag liquid alloys*, J. Electron. Mater., **30**, (2001), 1104-1111.
- *[2001Pra1] Prasad L.C., Mikula A., *Effect of temperature on the surface properties of Cu–Sn liquid alloys*, J. Alloys Compd., **314**, (2001), 193–197.
- *[2001Tan] Tanaka T., Matsuda M., Nakao K., Katayama Y., Kaneko D., Hara S., Xing X., Qiao Z., *Measurement of Surface Tension of Liquid Ga-Base Alloys by a Sessile Drop Method*, Z. Metallkd., **92**, (2001), 1242-1246.
- *[2000Che1] Chen Y-Y., Duh J.-G., *The effect of substrate surface roughness on the wettability of Sn-Bi solders*, J. Mater. Sci.: Materials in Electronics, **11**, (2000), 1279-1283.
- [2000Moo] Moon K.-W., Boettinger W.J., Kattner U.R., Biancaniello F.S. and Hadwerker C.A., *Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder Alloys*, J. Electron. Mater., **29**, (2000), 1122-1136.
- *[2000Ohn1] Ohnuma I., Cui Y., Liu X.J., Inohana Y., Ishihara S., Ohtani H., Kainuma R., and Ishida K., *Phase Equilibria of Sn-In Based Micro-Soldering Alloys*, J. Electron. Mater., **29 No10**, (2000), 1113-1121.
- *[2000Par1] Park J.Y., Ha J.S., Kang C.S., Shin K.S., Kim M.I., Jung J.P., *Study on the soldering in partial melting state. Analysis of surface tension and wettability*, J. Electron. Mater., **29No.10**, (2000), 1145-1152.
- *[2000Tu1] Tu C.C., Natishan M.E., *Solder. Surf. Mt. Technol.*, **12(2)**, (2000), 10.

- *[2000Yu1] Yu S.-P., Liao C.-L., Hon M.-H., Wang M.-C., *The Effects of Flux on the Wetting Characteristics of Near-Eutectic Sn-Zn-In Solder on Cu Substrate*, J. Mater. Sci., **35**, (2000), 4217 – 4224.
- [1999Mos] Moser Z., Fitzner K., *The use experimental thermodynamic data in the phase equilibria verification*, Termochim. Acta, **332**, (1999), 1-19.
- *[1999Ohn1] Ohnuma I., Liu X.J., Ohtani H., and Ishida K., *Thermodynamic Database for Phase Diagrams in Micro-Soldering Alloys*, J. Electron. Mater., **28 No11**, (1999), 1164-1171.
- *[1999Pra1] Prasad L.C., Xie Y., Mikula A., *Lead free solder materials In-Sn-Zn system*, J. Non-Crystalline Solids., **250-252** (1999), 316-320.
- [1999Tan] Tanaka T., Hack K., Hara S., *Use of Thermodynamic Data to Determine Surface Tension and Viscosity of Metallic Alloys*, MRS Bulletin, **24**, (1999), 45 – 50.
- *[1999Yoo1] Yoon S.W., Cho W.K., and Lee H.M., *Calculation of surface tension and wetting properties of Sn-based solder alloys*, Scrip. Mater., **40No.3**, (1999), 297–302.
- *[1998Lan1] Landolt-Börnstein, New Series IV(5) Vol 5J, (1998), 1-3.
- [1998Lee] Lee H. M. Yoon S. W. and Lee B – J: *Thermodynamic Prediction of Interface at Cu/Solder Joints*, J. Electron. Mater., **27**, (1998), 1161-1166.
- *[1998Yos1] Yost F.G. and Otoole E.J., *Metastable and Equilibrium Wetting States in the Bi-Sn System*, Acta mater., **46 No.14**, (1998), 5143-5151.
- *[1997Hua] Hua F., Glazer J., *Lead-free solders for electronic assembly, design and reliability of solders and solder interconnections*, (1997), 65-74.

- [1997Lee] Lee B.J, Lee H.M., *Alloy Design Sn – Ag – In – Ni – Sb Solders System Using Thermodynamic Calculations in Design and Reliability of Solders and Solder Connections*, ed. R.K. Mahidhara, D.R. Frear, S.M.L. Sastry, K.L. Murty, P.K. Liaw and K. Winterbottom, The Minerals, Metals and Materials Society, (1997), 129 – 136.
- [1997Miy] Miyazaki M., Mitutani M., Takemoto T & Matsunawa A., *Conditions for Measurement of Surface Tension of Solders with a Wetting Balance Tester*, Trans. of JWRI, **26(1)**, (1997) 81-84.
- [1996Tan] Tanaka T., Hack K., Iida T., Hara S., *Applications of Thermodynamic Database to the Evaluation of Surface Tension of Molten Alloys, Salt Mixtures and Oxide Mixtures*, Z. Metallkde., **87**, (1996), 380-389.
- *[1996Via1] Vianco P.T., Claghorn A.C., *Solder. Surf. Mt. Technol.*, **8(3)**, (1996), 12.
- *[1996Xie] Xie Y., Qiao Z., *J. Phase Equilibria*, **17**, (1996), 208 – 217.
- *[1995Art] Artaki I., Finley D.W., Jackson A.M., Ray U., Vianco P.T., *Wave soldering with lead-free solders*, in: *Proceedings of the Technical Program on Advanced Electronics Manufacturing Technologies*, SMI Surface Mount International, San Jose, CA, 495-510, 1995.
- [1995Gla] J. Glazer: *Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly*, *Int. Materials Rev.*, 40 (1995) 65 – 93.
- *[1995Lee] Lee N.C, Slattery J., Sovinsky J., Artaki I., Vianco P., *A novel lead-free solder replacement*, *Circuits Assembly* **6**, (1995) 36-44.

- *[1995See] Seelig K., *A study of lead-free solder alloys*, *Circuits Assembly* **6 (10)**, (1995) 46-48.
- *[1994Art] Artaki I., Jackson A.M., Vianco P.T., *Evaluation of lead-free joints in electronic assemblies*, *J. Electron. Mater.* **23**, (1994), 757-764.
- *[1994Jac] Jackson A.M., Vianco P.T., Artaki I., *Manufacturing feasibility of several lead-free solders for electronic assembly*, in: *Proceedings of the 7th International SAMPE Electronics Conference*, 20-23 June 1994, Parsippany, NJ, 381-391.
- *[1994Loo] Loomans M.E., Vaynman S., Ghosh G., Fine M.E., *Investigation of multi-component lead-free solders*, *J. Electron. Mater.* **23**, (1994), 741-746.
- *[1994Pan] Pan T.-Y., Nicholson J., Blair H., Poulson R., Cooper R., Mitlin D., Cheung M.F., *Dynamic wetting characteristics of some lead-free solders*, in: *Proceedings of the 7th International SAMPE Electronics Conference*. 20-23 June 1994.
- [1994See1] Seetharaman S., Sichien D., *Estimation of the Viscosities of Binary Metallic Melts Using Gibbs Energies of Mixing*, *Metall. Mater. Trans.* **25B**, (1994), 589-595.
- [1993Iid1] Iida T., Ghutrie R. I. L., *The Physical Properties of Liquid Metals*. Clarendon Press, Oxford 1993.
- [1993Kar] Karakaya I., Thompson W.T., *The Ag – Bi (Silver – Bismuth) System*, *J. Phase Equilibria*, **14**, (1993), 525 – 529.
- *[1993Kee] Keene B.J., *Review of Data for the Surface Tension of Pure Metals*, *Int. Mater. Rev.*, **38**, (1993), 157-192.
- *[1993Via1] Vianco P.T., Frear D.R., *Issues in the replacement of lead-bearing solders*, *JOM*, **45**, (1993), 14-19.
- *[1993Via2] Vianco P.T., Frear D.R., *JOM*, **23(7)**, (1993), 14.

- *[1993Vin] Vincent J.H., Richards B.P., *Part2: UK Progress and Preliminary Trials*, *Circuit World*, **19**, (1993), 32-38.
- *[1992Fel] Felton L.E., Raeder C.H., Havasy C.K., Knorr D.B., Pb-free soldering alternatives for fine pitched electronics packaging, in: *Proceedings of the 13th IEEE/CHMT International Symposium on Electronics Manufacturing Technology*, (1992), 300-304.
- [1992Lee] Lee H.-K., Hajra J.P., Frohberg M.G., *Calculations of Surface Tensions in Liquid Ternary Metallic Systems*, *Z. Metallkde*, **83**, (1992), 638 – 643.
- [1992Muk] K. Mukai: *Wetting and Marangoni Effect in Iron and Steelmaking Processes*, *ISIJ Intern.*, 32 (1992) 19 – 25.
- *[1992Via] Vianco P.T., Hosking F.M., Rejent J.A., Wettability analysis of tin-based, lead-free solders, in: *Proceedings of the Technical Program - National Electronic Packaging and Production Conference*, **3**, (1992), 1730-1738.
- *[1990Mas1] Massalski T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams S.E.*, 1990, Editors: Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L., (1990), ASM International.
- *[1995Vil1] Villars P., Prince A., Okamoto H., *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, (1995), ASM International.
- *[1990Pas] Passerone A.P., Ricci F., Sangorgi R., *Influence of oxygen contamination on the surface tension of liquid tin*, *J.Mater.Sci.*, **25**, (1990), 4266-4272.
- [1989Kle] Klein Wassink R. J., *Soldering in Electronics*, Second Edition. Electrochemical Publications, ISBN 0 901150 24 X, (1989).
- *[1989Nog] Nogi K., Oshino K., Ogino K., *Wettability of Solid Oxides by Liquid Pure Metals*, *Mater. Trans. JIM*, **30 No. 2**, (1989), 137-145.

- *[1989Yeu] Yeum K.S., Speiser R., Poirier D.R., *Estimation of the Surface Tension of Binary Liquid Alloys*, Metall. Trans., **20B**, (1989), 693 – 703.
- [1988Che] Chevalier P.Y., *A Thermodynamic Evaluation of the Ag – Sn System*, Termochim. Acta, **136**, (1988), 45 – 54.
- *[1988Dar] Ownby, P.D. and Liu, J., *Surface Energy of Liquid Copper and Its Wetting Behavior on Sapphire Substrates*, J. Adhes Sci. Tech., **2 (4)**, (1988), 255-269.
- *[1988Iid] Iida T. and Guthrie R.I.L., *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1988).
- [1988Kar] Karakaya I., Thompson W.T, *The Pb – Sn (Lead – Tin) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams, **9**, (1988), 144 – 152.
- *[1988Wal1] Walsdorfer H., Arpshofen I.und Predel B., *Viscositat und spezifischer elektrischer Widerstand flussiger Legierungen der Systeme In-Sn und In-Bi*, Z. Metallkde., **79**, (1988), 503-512.
- *[1987Boj] Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M., *Krystalografia, Podręcznik Wspomagany Komputerowo*, PWN, Warszawa 2001, 257.
- [1987Spe] Speiser R., Poirier D.R., Yeum K., *Surface Tension of Binary Liquid Alloys*, Scripta Metall., **21**, (1987), 348 – 375.
- [1986Mos] Moser Z., Gašior W., Sommer F., Schwitzgebel G., Predel B., *Calorimetric and Emf Studies on Liquid Li-Sn Alloys*, Metall.Trans., **17 B**, (1986), 791-796.
- [1986Wea] Weast R.S., Astle M.J., Beyer W.H., *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1985-1986*, CRC Press, Inc.Boca Raton, Florida, ISBN-0-8493-0466-0.
- *[1985Som] Somol V., Berenek M., *Surface Tension Measurements of Liquid Pb- Sn Alloys (in Czech)*, Hutn.Listy, **4**, (1985), 278-280.

- *[1984Pam] Pamies A., Garcia-Cordovilla C., Louis E., *Measurements of Surface Tension of Liquid Aluminium by Means of the Maximum Bubble Pressure Method : the Effect of Surface Oxidation*, Scr. Metall., **18**, (1984), 869-872.
- *[1984Som] V. Somol, M. Beranek, Sb.Vysk.Sk.Chem.-Technol.Praze Anorg.Chem. Technol., **B30**, (1984), 199-205.
- *[1983Bra] Brandes E.A., Smithells Metals Reference Book, Sixth Edition (Editor E.A. Brandes BSc, ARCS, CEng, FIM In association with Fulmer Research Institute Ltd), (1983).
- [1983Koz1] Kozlov L. Y., Romanov L. M., Petrov N. N., *Prognozirovanije Vjaskosti Multikomponentnyh metalicheskikh razplavov*, Izv. Vuzov. Chernaya Metall., **3**, (1983), 7-11.
- [1983Rot1] Rotenberg Y, Boruvka L, Neumann AW J Colloid Interface Sci., *Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces*, **93** (1983) 169 – 183.
- *[1982Sen] Sengiorgi R., Muolo M.L., Passerone A., *Surface Tension and Adsorption in Liquid Silver – Oxygen Alloys*, Acta Metall., **30**, (1982), 1597-1604.
- *[1981Fro1] Froberg M.G. und Özbagi K., *Die Viskosität flüssiger Kupfer-Wismut-Legierungen*, Z. Metallkde., **72**, (1981), 630-636.
- *[1979Lep] Lepinskikh B.M., Doc. VINITI, USSR, **4/5**, (1979), 1813-1879.
- *[1979Zad] Zadumkin S.N., Ibrachimov Ch.I. and Ozniev D.T., *Surface tension and density measurements overcooled Sn, In, Bi, and Pb (in Russian)*, Izv.VUZ, Cvet. Metall., **22**, (1979), 82-85.

- *[1977Bru] Brunet M., Joud J.C., Eustathopoulos N., Desre P., *Surface Tension of Germanium and Silver – Germanium Alloys in the Liquid State*, *J. Less Common Met.*, **51**, (1977), 69-77.
- *[1977Kuc] Kucharski M., *Density and Surface Tension of Sn-Cd Alloys*, *Arch. Hut.*, **22**, (1977), 181-194.
- *[1977Lan] Lang G., Laty P., Joud J.C. and Desre P., *Measurement of the surface tension of some fluid metals with different methods (in German)*, *Z. Metallkd.*, **68**, (1977), 113-115.
- *[1977Par] Paramonov V.A., Karamyshev E.P., Ukhov V.F., *Colloq. on physics and chemistry of surface melts*, In *Fiz. khim. poverkh. rasp*, Tbilisi, Metsniyerba, (1977), 155.
- *[1977Seb1] Sebo P., Gallois B., and Lupis C.H.P., *The Surface Tension of Liquid Silver-Copper Alloys*, *Metall. Trans.*, **8B**, (1977), 691-693.
- *[1976Kas] Kasama A., Iida T., Morita Z., *Temperature Dependence of Surface Tension of Liquid Pure Metals*, *J. Japan Inst. Metals*, **40**, (1976), 1030-1038.
- [1976Mor1] Morita Z., Iida T., Ueda M., *Tetsu-to-Hagane*, **64**, (1976), 629.
- *[1976Nak1] Nakajima H., *Viscosities of Liquid In-, Sn- and Sb-Ag Binary Systems*, *Trans. JIM.*, **17**, (1976), 403-407.
- [1976Sha] Shannon R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, *Acta Cryst.* **A32**, (1976), 751 – 767.
- *[1975Abd] Abdel-Azis A.K., Kirshak H.R., *Surface Tension of Molten Tin and an Estimate of its Critical Temperature*, *Z. Metallkde.*, **66**, (1975), 183-184.

- *[1974Lan] Lang G., *The Influence of Alloying Elements to The Surface Tension of Liquid Super Purity Aluminum*, Aluminium, **50**, (1974), 731-734.
- [1973Bar] Barin I., Knacke O., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heilderberg, new York, Verlag Stahleisen m.b.H Duesseldorf, 1973.
- *[1973Bri1] Bricard A., Eustathopoulos N., Joud J.C., Desré P., *Tension superficielle de l'alliage liquide Ag-Cu par la méthode de la goutte posée*, C.R.Acad. Sci.Paris., **276C**, (1973), 1613-1616.
- *[1972Ada] Adachi A., Morita Z., Kita Y., Kasama A., *Surface Tension of Liquid Lead – Tin Alloys Measured by the Maximum Bubble – Pressure Method*, Technol.Rep.Osaka Univ., **22**, (1972), 1027-1052.
- [1972Ran] Randles J.E.B., Behr B., *Adsorbition at Fluid Interfaces. I. Surface Tension at the Interface between Binary Liquid Mixtures and its Vapour*, J. Electroanal. Chem., **35**, (1972), 389 – 404.
- *[1972Cra1] Crawley A. F., *Densities and Viscosities of Some Liquid Alloys of Zinc and Cadmium*, Metall. Trans., **3**, (1972), 971-975.
- *[1972Yat] Yatsenko S.P., Kononenko W.I., Schukman A.L., *Experimental studies of the temperature dependence of the surface tension and density of tin, indium, aluminium and gallium*, Teplofiz. Vys. Temp., **10**, (1972), 55-66.
- *[1971Ber] Bernard G., Lupis C.H.P., *The Surface Tension of Liquid Silver Alloys: Part I. Silver – Gold Alloys*, Metall. Trans., **2**, (1971), 555-559.
- *[1971Lan] Lang G., *The Surface Tension of Mercury and Liquid Lead, Tin, and Bismuth*, J.Inst.Metals., **104**, (1971), 300-308.

- *[1971Whi] White D.W.G., *The Surface Tension of Pb, Sn, and Pb – Sn Alloys*, Metall.Trans., **2**, (1971), 3067-3071.
- *[1970Rhe] Rhee S.K., *Wetting of AlN and TiC by Liquid Ag and Liquid Cu*, J. Am. Ceram. Soc., **53**, (1970), 639-641.
- *[1968Thr] Thresh H.R., Crawley A.F., White D.W.G., *The Densities of Liquid Tin, and Tin – Lead Alloys*, Trans. TMS-AIME, **242**, (1968), 819-822.
- [1967Tea] Teatum E., Gschneider K., Waber J., *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behaviour of the Elements in Binary Alloy Systems*, 1962, La-2345 Los Alamos Scientific Laboratory, <http://www.iumsc.indiana.edu/radii.html>.
- *[1965Bud1] Budde J. und Sauerwald F., *Die Viskosität der schmelzflüssigen E- (Entmischungs-) - Systeme Blei-Zink und Wismut-Zink, Ermittlung von Mischungslücken*, Z. Phys.Chem., **230**, (1965), 42-47.
- *[1964Lau] Lauerman I., Sauerwald F., *Measurements of the surface tension of melted metals X. Surface tension measurements of molten metals copper, silver, antimony, copper-tin, copper-antimony and silver-antimony (in German)*, Z. Metallkd., **55 (10)**, (1964), 605-612.
- *[1964Laz] Lazarev V.B., *Experimental Studies of the Surface Tension of Liquid In-Sb Alloys*, Russ.J.Phys. Chem., **38**, (1964), 325-330.
- *[1961Lau] Lauerman I., Metzger G., Sauerwald F., *Surface tensions of molten silver, tin and silver-tin alloys(in German)*, Z. für Phys. Chem., **216**, (1961), 42-49.
- [1961Moe1] Moelwen-Hughes E. A., 1961. Physical Chemistry. Pergamon Pres, Oxford•London•New•York•Paris.

- *[1959Pok] Pokrowski N.L., *Investigations of the surface – active films of the liquid metallic surface (in Russian)*, P.S.Dok.Akad.Nauk SSSR, **128**, (1959), 1228-1231.
- *[1957Hoa] Hoar T.P., Melford D.A., *The Surface Tension of Binary Liquid Mixtures: Lead + Tin and Lead + Ind Alloys*, Trans. Faraday Soc., **53**, (1957), 315-326.
- *[1956Geb1] Gebhardt E., Becker M., Köstlin K., *Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen*, Z. Metallkde., **47(10)**, (1956), 684-687.
- *[1956Mel] Melford D.A., Hoar T.P., *Determination of the Surface Tension of Molten Lead, Tin, and Indium by an Improved Capillary Method*, J. Inst. of Metals, **85**, (1956), 197-205.
- *[1957Geb1] Gebhardt E. und Köstlin K., *Die innere Reibung flüssiger Blei-Zinn- und Blei-Antimon-Legierungen*, Z. Metallkde., **48**, (1957), 636-641.
- *[1956Tay] Taylor J.W., *The Surface Tension of Liquid – Metal Solutions*, Acta Metall., **4**, (1956), 460-468.
- *[1954Geb1] Gebhardt E., Becker M. und Dorner S., *Die innere Reibung flüssiger Aluminium-Zink- Legierungen*, Z. Metallkde., **45**, (1954), 83-85.
- *[1953Geb1] Gebhardt E., Becker M. und Träger E., *Die innere Reibung flüssiger Silber-Zinn-Legierungen*, Z. Metallkde., **44**, (1953), 379-382.
- *[1953Kin] Kingery W.D., Humenik M., *Surface Tension at Elevated Temperatures. I. Furnace and Method for use of the Sessile Drop Method; Surface Tension of Silicon, Iron and Nickel*, J. Phys. Chem., **57**, (1953), 359-363.

- *[1952Geb1] Gebhardt E., Becker M. und Schäfer S., *Die innere Reibung flüssiger Kupfer-Zinn- Legierungen*, Z. Metallkde., **43**, (1952), 292-296.
- *[1951Geb1] Gebhardt E. und Wörwag G., *Die innere Reibung Flussinger Legierungen aus Kupfer-Silber und Gold-Kupfer*, Z. Metallkde., **42**, (1951), 358-361.
- *[1951Geb2] Gebhardt E., Becker M., *Über die innere Reibung flüssiger Gold-Silber-Legierungen*, Z. Metallkde., **42**, (1951), 111-117.
- *[1949Pel] Pelzer E., Berg – und Hüttenmännische. Monatshefte, *Surface tensions of liquid metals and alloys II (in German)*, **94**, (1949), 10-17.
- [1945Gug] Guggenheim E.A., *Statistical Thermodynamics of the Surface of Regular Solutions*, Trans. Faraday Soc., **41**, (1945), 150-156.
- *[1934Bir] Bircumshaw L.L., *Phil. Mag*, **17**, (1934), 181-192.
- [1932But] Butler J.A. V., *The Thermodynamics of the Surfaces of Solutions*, Proceedings of the Royal Society of London series A, **85**, (1932), 348-375.
- *[1929Kra] Krause W., Sauerwald F., Micalke M., *Density measurements at high temperature. About the density of liquid gold and liquid gold-copper and silver- copper alloys (in German)*, **181**, Z. Anorg. Chem., (1929), 347-352.
- *[1928Lib] Libman E.E., *Bull. Ill. Univ. Eng. Exp. Sta.*, **187**, (1928).
- *[1927Dra] Drath G. and Sauerwald F., *Surface tensions of molten metals and alloys II (in German)*, Z. anorg. u. allg. Chem., **162**, (1927), 301-320.
- [1923Gold] Goldschmidt V.M., *Geochemische Verteilungsgesetze der Elementen*, Oslo, 1923: Kristallchemie in Hand Woerterbuch den

Naturwiessensch, Jena, 1934: Smithells Metals Reference Book, sixth edition, London, Boston, Sngapur, Sydney, Wellington, Durban, Toronto, Butterworth and Co (Publishers) Ltd, 1923.

[1922Sug] Sugden, S. *Determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles*, J. Am. Chem. Soc., **121**, (1922), 858-866.

*[1921Hog] Hognes T.R., *The Surface Tension and Density of Liquid Mercury, Cadmium, Zinc, Lead, Tin and Bismuth*, J. Am. Chem. Soc., **43**, (1921), 1621-1628.

[1915Sch] Schrödinger E., Ann. Physik, **46**, (1915), 413.

[1869Dup] Dupré A., *Theorie Mechnique de la Chaleur*, Paris, (1869), 207.

[1805You] Young T., Phil. Trans. Roy. Soc. London 95, (1805), 65; reprinted with additions in Works of Dr. Young (Peacock, ed.) London, **1**, (1855), 418.

8. Najważniejsze abstrakty z publikacji

W rozdziale tym są przedstawione abstrakty najważniejszych publikacji, które zostały wykorzystane do przygotowania bazy danych SURDAT 2.

[2011Mos1] Moser Z., Fima P., Bukat K., Sitek J., Pstruś J., Gąsior W., Kościelski M., Gancarz T., *Investigation of the effect of indium addition on wettability of Sn-Ag-Cu solders*, *Soldering @Surface Mount Technology* (in print).

Abstract

Purpose – The purpose of this work is to investigate the influence of In additions on the wetting properties of the Sn_{2.86}Ag_{0.40}Cu (in wt.%) eutectic-based alloys on a copper substrate in the presence of the flux. Four independent methods, namely wetting balance (WB), sessile drop (SD), maximum bubble pressure (MBP) and dilatometric method are applied for contact angle, surface tension and interfacial tension, wetting force and wetting time, and density measurements. The main goal of these investigations is to gather results that enable to find correlations between the results of wetting balance and sessile drop method in relation to contact angles.

Design/methodology/approach – The authors applied the WB method for the wetting measurements at 250°C in air atmosphere in the presence of the

flux. SD measurements were conducted at the same temperature in the presence of the same flux, but in Ar atmosphere, while the MBP and dilatometric measurements were conducted in Ar+H₂ atmosphere. The density data from dilatometric method were used for surface tension determination with MBP as well as surface tension and interfacial determination with WB method, and the surface tension data from these two methods were compared. WB data were used to calculate contact angles and the obtained indirect data were compared with the results of direct SD measurements of the contact angle.

Findings – As the authors had expected, a higher In content in the alloy resulted in lower contact angle on copper, and the wetting balance results agree well with the results of sessile drop experiments. It was confirmed that in liquid In-Sn and alloys containing In and Sn (Ag-In-Sn, Sn-Ag-Cu-In, Sn-Zn-In) the improvement of wettability is indicated only by the increase of contact angle with increasing In content.

Research limitations/implications – It is suggested that further studies are necessary for the confirmation of the practical application, but they should be directed to the soldering of high indium alloys on PCBs with different finishes and the quality of solder joint performance.

Practical implications – Taking into account contact angle data, from WB and SD method the best results of SAC-In alloy on copper were obtained for the alloy of the highest In content. It was found, that the contact angles from SD after 4 s are higher (non-equilibrium conditions) than the values calculated from WB method after 3 s. Contrary, contact angles from SD after 10 min (equilibrium conditions) are lower than those from WB after 3 s. The comparison suggests, that the contact angles from WB are situated within the data from SD, showing the same lowering tendency with

increasing content of In, and they may be well accepted for practical purposes. On the other hand, sample of the solder in SD method after prolonged time to get equilibrium contact angle, may be used to study interfacial phenomena with Cu substrate.

Originality/value – The WB and the SD method were used for contact angle determination of a wide range of solder compositions under the same temperature and flux conditions. Also the surface tension for these alloys was determined with two independent methods, i.e., MBP and WB method. The obtained results allowed to draw conclusions regarding correlation between the output of different methods and the conditions under which a comparison of results can be made. It is supposed that these observation apply to many other alloy systems.

[2010Buk1] Bukat K., Moser Z., Sitek J., Gasiór W., Kościelski M., Pstruś J., *Investigations of Sn-Zn-Bi solders. Part I. Surface tension, interfacial tension and density measurements of the Sn-Zn-7Bi solders*, *Soldering @ Surface Mount Technology*, 22 No.3, (2010), 10 – 16.

Abstract

Purpose – The purpose of Part I is to investigate the influence of Bi additions on the surface tension, the interfacial tension and the density of the SnZn7Bi alloys (Bi =1 and 3 % by mass) as a continuation of similar previous studies on Bi and Sb additions to the binary Sn-Zn. The main aim of Part I is to indicate that the lowering of the surface tensions and interfacial tension is not sufficient for the practical application. However, the knowledge of the interfacial tension between the soldering flux and the solder is necessary to convert the wetting force into the contact angle. It will be documented in Part II.

Design/methodology/approach – The authors applied the maximum bubble method for the surface tension and the Miyazaki method for the surface tension and the interfacial tension, using the density values from the dilatometric technique. The experimental surface tension results are compared with the Butler's thermodynamic modeling and are discussed by means of the analysis of variance (ANOVA).

Findings – On the basis of the previous studies on the Sn-Zn-Bi-Sb alloys, the addition of Bi to SnZn7 slightly decreases the surface tension measured in Ar + H₂ atmosphere, similarly to the Butler's modeling results. Also, a similar slight decrease of the surface tension from the Miyazaki method measured in air and in nitrogen is observed, as well as a more significant

lowering of the interfacial tension with the use of a flux in nitrogen. There is also a slight influence of the temperature on the numerical values of the surface tensions and the interfacial tension. In the ANOVA, taking into account the Bi content, the temperature of measurements, the atmosphere and the flux, the used flux was shown as the most important, and, to a lesser extent, the atmosphere as well.

Research limitations/implications – It is intended (the purpose of Part II) to verify the positive influence of Bi additions in the SnZn7 alloys on the surface tensions and the interfacial tension by the contact angles from the interaction with the Cu substrate on PCBs with different lead-free finishes.

Practical implications – It is suggested that further studies on more efficient fluxes are necessary for the practical application being in agreement with the ANOVA and the literature information.

Originality/value – A slight improvement of the wettability with the use of Bi additions in the SnZn7Bi alloys in the course of various experimental techniques was proven, similarly to various references. The obtained results will enlarge the SURDAT database of the lead-free soldering materials.

[2010Buk2] Bukat K ., Sitek J., Kościelski M., Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., *Investigations of Sn-Zn-Bi solders. Part II. Wetting measurements of the Sn-Zn-7Bi solders on copper and on PCB with lead-free finishes by using the wetting balance method*, *Soldering @Surface Mount Technology*, 22 No.4, (2010), 13 – 19.

Abstract

Purpose – The purpose of this Part II is to investigate the influence of Bi additions on the wetting properties of the SnZn7Bi alloys (Bi =1 and 3 % by mass) on a copper substrate and PCBs with lead-free finishes (SnCu, Sn_{imm}, Ni/Au, OSP) in the presence of fluxes. The practical aspect of the obtained results is the main goal of these investigations.

Design/methodology/approach – The authors applied the wetting balance method for the wetting measurements at 230 and 250°C in nitrogen and air atmospheres in the presence of the ORM0 or ROL0 type fluxes. The PCBs were investigated in the state “as received” and after accelerated aging. The ANOVA analysis was performed in order to explain how the main factors of the experiments (the Bi content in the alloy (1 or 3 %), the test temperature and the test atmosphere) influence the wetting ability of SnZn7Bi on Cu substrate.

Findings – As the authors had expected, a higher temperature and a higher Bi content in the alloy favored the wetting process of the copper substrate in the presence of the ORM0 type flux in a nitrogen atmosphere. These results were confirmed by the ANOVA analysis. We obtained also very good results of the SnZn7Bi3 alloy's wettability on “tin coatings” on the PCBs (SnCu and Sn_{imm}) in the state “as received” and after aging, alike, in the

presence of the ORM0 type flux, for all the applied testing conditions (in both temperatures and N₂ and air atmospheres). The less active flux (ROL0) causes a worsening of the alloy's wettability properties; however, the PCB with SnCu and Sn_{imm.} finishes keep their wettability, even after aging, still on a very good or good level, respectively.

Research limitations/implications – It is suggested that further studies are necessary for the confirmation of the practical application, but they should be limited to the soldering of SnZnBi₃ on PCBs with “tin coating” and the quality of solder joint performance.

Practical implications – The best results of SnZn₇Bi₃ wetting on the PCBs with “tin coatings” (SnCu and Sn_{imm.}) at 230 and 250°C and nitrogen and air atmospheres suggest a possibility of a practical usage of the tin-zinc-bismuth alloys for soldering in electronics using the ORM0 type flux and the even less active ROL0 type flux, which are currently applied in the industry lead-free soldering processes.

Originality/value – The wetting balance method combined with the analysis of variance (ANOVA) was used as the quickest way to determine the wettability properties of SnZn₇Bi on the Cu substrate. A wettability measurement of the SnZn₇Bi and SnZn₇Bi alloys with different lead-free finishes, in different experimental conditions, was also performed.

[2010Fim2] Fima P., Gašior W., Sypień A., Moser Z., *Wetting of Cu by Bi–Ag based alloys with Sn and Zn additions*, *J Mater Sci.*, **45** (2010) 4339–4344.

Abstract

Contact angles on copper substrate of Bi–Ag–Sn and Bi–Ag–Zn ternary alloys containing 3, 6, and 9 at.% of Sn and Zn, respectively, were studied with the sessile drop method. Wetting tests were carried out at 573 and 603 K with or without the use of a flux. Without the flux, the examined alloys do not wet copper, i.e., the observed contact angles are higher than 90°. However, in the presence of the flux wetting of copper is observed. In the case of alloys with Sn, the contact angles decrease with increasing content of Sn, while in the case of alloys with Zn no such tendency is observed. Solidified solder–substrate couples were cross-sectioned and examined with scanning electron microscopy coupled with electron dispersive X-ray analysis.

[2009Seb1] Sebo P., Moser Z., Svec P., Janickovic D., Dobrocka E., Gašior W., Pstruś J., *Effect of indium on the microstructure of the interface between Sn3.13Ag0.74CuIn solder and Cu substrate*, *J. Alloys Compd.*, **480**, (2009), 409-415.

Abstract

Influence of indium in Sn3.13Ag0.74Cu solder containing 4, 15, 30, 50 and 75 at.% In on the microstructure at the solder/Cu interface after wetting at 523K for 1800 s was studied. The scanning electron microscopy (SEM) combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), standard and spatially resolved X-ray diffraction (XRD) techniques were used to determine the phases present at the solder/Cu interface. It was found that for In concentration up to 30 at.% the interface is formed by Cu₆Sn₅ phase. For higher In content (50 and 75 at.% In) interface consists of copper rich Cu₄₁Sn₁₁ phase.

[2009Mos1] Moser Z., Sebo P., Gašior W., Svec P., Pstruś J., *Effect of indium on wettability of Sn-Ag-Cu solders. Experiment vs. modeling, Part I*, Int. Calphad, 33, (2009), 63-68.

Abstract

The density and surface tension measurements of the Sn_{3.13}Ag_{0.74}Cu liquid alloys with 2, 3, 4, 15, 30, 50 and 75 at.% In additions were conducted in the temperature range from 431 K up to 1209 K by dilatometric technique and the maximum bubble pressure method, respectively. The results obtained in both techniques exhibited 2%-3% scattering of experimental errors, similarly to the previously investigated In-Sn and Sn-Ag-In systems. This was due to the very similar surface tension and density values of pure indium and tin. The experimental surface tensions were compared with calculated ones using data of the constituent systems, (a) by means of thermodynamic method of Butler, and (b) by the temperature and concentration relation of the surface tension. The improvement of wettability in liquid alloys containing different In additions was confirmed with a sessile drop method in the temperature interval 523 K-593 K up to 1800 s. The wetting angles decreased with temperature and increasing In concentrations in the solders from ~ 37 for the solder without In at 523 K down to ~ 22 for the solder with 75 at.% In at 593 K. In the following Part II, the structure investigations of the interface between relevant solder and Cu substrate of the same liquid solders after contact angle measurements will be carried out.

[2009Mos2] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., Kaban I., Hoyer W.,
Thermophysical Properties of Liquid In–Sn Alloys, *Int. J. Thermophys.*, **30**, (2009), 1811-1822.

Abstract

The surface tension of liquid In–Sn alloys was measured with three experimental techniques carried out in a protective atmosphere of a mixture of argon and hydrogen: tensiometric (in Chemnitz), and maximum bubble pressure and sessile drop (in Kraków). Attempts were undertaken to confirm the correlation of surface tension with electrical conductivity and viscosity and to compare them with literature data. The lack of such correlation or a weak one was observed, probably due to a slight negative departure of thermodynamic properties of liquid In–Sn alloys from ideal behavior. Both resistivity and viscosity correlated with the existence of In-rich β and Sn-rich γ phases of the In–Sn phase diagram. The mutual correlations of thermodynamic and physical properties, structure, and the type of phase diagram were confirmed previously for Li–Sn and Mg–Sn systems with evident negative thermodynamic departures from ideal behavior and with the occurrence of intermetallic compounds (IMCs) in the phase diagrams. Due to nearly the same values of surface tension and density of pure In and Sn, the concentration dependence on the surface tension and density was practically unchanged within an extensive range of temperatures in studies on Pb-free solders of binary and multicomponent alloys containing both metals. Thus, the beneficial influence of In on the wettability of In–Sn alloys was observed solely by the lowering of the contact angle.

[2008Buk1] Bukat K., J. Sitek, R. Kisiel, Z. Moser, W. Gąsior, Kościelski M., Pstruś J., *Evaluation of the influence of Bi and Sb additions to Sn-Ag-Cu and Sn-Zn alloys on their surface tension and wetting properties using analysis of variance – ANOVA*, *Soldering @ Surface Mount Technology*, 20, (2008), 9-19.

Abstract

Purpose - The purpose of this paper is a comparable evaluation of the influence of a particular element (Bi and Sb) added to Sn-Ag-Cu and Sn-Zn alloys on their surface and interfacial tensions, as well as the wetting properties on the Cu substrate expressed by the wetting angle.

Design/methodology/approach - The authors applied the U orthogonal Taguchi array to carry out the experiments and discussed the results using analysis of variance (ANOVA).

Findings - It was expected, on the base of previous studies, the decrease of the surface and interfacial tensions and thus improving wettability after the Bi and Sb addition to Sn-Ag-Cu and Sn-Zn alloys. Unfortunately, the obtained results on the quinary Sn-Ag-Cu-Bi-Sb alloys and the quaternary Sn-Zn-Bi-Sb alloys do not confirm these trends. The performed analyses suggest that the compositions of the quinary Sn-Ag-Cu-Bi-Sb alloys, as well as the quaternary Sn-Zn-Bi-Sb alloys, do not have optimal compositions for practical application. The Cu, Bi and Sb elements in the case of the Sn-Ag-Cu-Bi-Sb alloys and the Zn, Bi and Sb elements in the case of the Sn-Zn-Bi-Sb alloys show mutual interaction and, in consequence, there is no correlation between the tendency of the surface and interfacial tensions changes and the wettings of the Cu substrate.

Research limitations/implications - It is suggested that further studies are necessary for the purpose of the practical application, but they should be limited mainly to the Sn-Ag-Cu-Bi and the Sn-Zn-Bi alloys with the optimal compositions.

Practical implications - The performed analysis suggests that none of the investigated compositions of the quinary Sn-Ag-Cu-Bi-Sb alloys, as well as the quaternary Sn-Zn-Bi-Sb alloys, have the optimal compositions for practical application.

Originality/value - The quickest way to determine which element of the alloy composition influences the surface tension and the wetting properties, and how, is to apply orthogonal analysis. After choosing the orthogonal array, the experiments were performed and analysis of variance (ANOVA) was used to perform the quantifiable analysis of the measured and calculated results of surface and interfacial tensions, as well as the wetting properties on the Cu substrate.

[2008Buk2] Bukat K., Moser Z., Gąsior W., Sitek J., Kościelski M., Pstruś J., *Trends in wettability studies, of Pb-free solders. Basic and application. Part II. Relation between surface tension, interfacial tension and wettability of lead-free of Sn-Zn*, *Archs. Metall. and Mater.*, **53**, (2008), 1065-1074.

Abstract

The surface tension of a molten alloy plays an important role in determining the wetting behavior of solders. The systematic measurements of surface tension by the maximum bubble pressure method, in Ar + H₂ atmosphere, were performed at the Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences in Krakow (IMIM PAS). In parallel, the surface tension and interfacial tension were measured by the Miyazaki method, using wetting balance technique, in air and in N₂ atmospheres, at the Tele and Radio Research Institute (ITR) in Warsaw. Both of these methods were used for a comparative analysis of the Sn-Zn and Sn-Zn-Bi-Sb alloys manufactured by Institute of Non-Ferrous Metal in Gliwice (INMET INM). The authors would like to know how the addition of Bi and Sb elements to the eutectic Sn-Zn alloy influences the changes of the surface tension and wettability on copper substrate. It has been found that addition of Bi and Sb to the Sn-Zn alloy decreases surface tension. A more evident decreasing tendency of surface tension was noted in wetting balance(meniscographic) measurements, especially of an interfacial tension measured in presence of a flux. The results of the surface tension from both methods are comparable. Strong interaction between Bi and Sb elements in the Sn-Zn-Bi-Sb alloys was demonstrated by variance analysis (ANOVA). The wettability results of investigated zinc alloys on Cu substrate were unexpected: the better

wettability of eutectic Sn-Zn alloy than this modified by addition of Bi and Sb Sn-Zn was obtained. It appeared therefore that modified Sn-Zn-Bi-Sb solders were useless for soldering from technological point of view. So, the next wettability investigation will concentrate on new Sn-Zn-Bi alloy compositions with small amount of Zn. The surface tension of this alloy is not known.

[2008Mos1] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., Dębski A., *Wettability Studies of Pb-Free Soldering Materials*, *Int. J. Thermophys.*, **29**, (2008), 1974-1986.

Abstract

The surface tension of liquid In–Sn alloys was measured with three experimental techniques carried out in a protective atmosphere of a mixture of argon and hydrogen: tensiometric (in Chemnitz), and maximum bubble pressure and sessile drop (in Kraków). Attempts were undertaken to confirm the correlation of surface tension with electrical conductivity and viscosity and to compare them with literature data. The lack of such correlation or a weak one was observed, probably due to a slight negative departure of thermodynamic properties of liquid In–Sn alloys from ideal behavior. Both resistivity and viscosity correlated with the existence of In-rich β and Sn-rich γ phases of the In–Sn phase diagram. The mutual correlations of thermodynamic and physical properties, structure, and the type of phase diagram were confirmed previously for Li–Sn and Mg–Sn systems with evident negative thermodynamic departures from ideal behavior and with the occurrence of intermetallic compounds (IMCs) in the phase diagrams. Due to nearly the same values of surface tension and density of pure In and Sn, the concentration dependence on the surface tension and density was practically unchanged within an extensive range of temperatures in studies on Pb-free solders of binary and multicomponent alloys containing both metals. Thus, the beneficial influence of In on the wettability of In–Sn alloys was observed solely by the lowering of the contact angle.

[2008Mos2] Moser Z., Gašior W., Bukat K., Pstruś J., Sitek J., *Trends in wettability studies of Pb-free solders. Basic and application. Part I. Surface tension and density measurements of Sn-Zn and Sn-Zn-Bi-Sb alloys. Experiment vs. modeling*, *Archs. Metall. and Mater.*, **53**, (2008), 1055-1063.

Abstract

Surface tension and density measurements by maximum bubble pressure and dilatometric techniques were carried out in 1 extensive range of temperature on liquid alloys close to binary eutectic Sn-Zn composition with small Bi and Sb additions. It is been found that the addition of Bi and Sb decreases the surface tension and density. The values of the surface tension were so calculated by the Butler model using ADAM1S database from Tohoku University and this of COST 531 program for excess Gibbs energies of liquid components. For modeling, surface tension and density of pure components from SURDAT database ere accepted . Calculated surface tension is close to experimental results. Values at 523 K were compared with results om meniscographic/wetting balance studies undertaken in cooperation with industrial institutes in the frame of net-work: advanced soldering materials" financed by Polish sources 2006/2007.

The main aim of these joint studies combining basic research with application is to search for substitute materials of traditional solders based on Sn-Pb eutectics and to propose the metric of wettability suitable for different Pb-free materials.

[2008Seb1] Šebo P. Švec P., Janičkovič D., Moser Z., *Identification of phases in Sn-Ag-Cu-In solder on Cu substrate interface*, *Kovove Mater.* **46**, (2008), 235–238.

Abstract

Determination of the phases arising at the interface between lead-free Sn_{3.5}Ag_{0.4}Cu_{29.5}In solder and copper substrate after wetting of copper at 280 °C for 1800 s is presented. Compared are results obtained with methods of scanning electron microscopy (SEM) equipped with EDX analyzer, X-ray diffraction and X-scan X-ray diffraction method. Standard X-ray diffraction profile shows the existence of four phases In_{0.2}Sn_{0.8}, Cu₆Sn₅, In₃Sn and Ag₃Sn. X-scan X-ray diffraction profile shows the presence of two phases at the interface In_{0.2}Sn_{0.8} and Cu₆Sn₅ and adjacent phase to the copper substrate is In_{0.2}Sn_{0.8} phase. Comparison of both methods is discussed.

[2007Mos1] Moser Z., Gašior W., Bukat K., Pstruś J., Kisiel R., Sitek J., Ishida K. and Ohnuma I., *Pb-Free Solders: Part III. Wettability Testing of Sn-Ag-Cu-Bi Alloys with Sb Additions*, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 28 (No 5), (2007), 433-438.

Abstract

Maximum bubble pressure, dilatometric, and meniscographic methods were used in the investigations of the surface tensions, densities, wetting times, wetting forces, contact angles, and solder-flux interfacial tensions of liquid Sn-Ag-Cu-Bi alloys with various additions of Sb. Density and surface tension measurements were conducted in the temperature range 230 to 900 °C. Surface tensions at 250 °C were measured in air and under a protective atmosphere of Ar-H₂ and were combined with data from meniscographic studies done under air or with a protective flux. Meniscographic data with a nonwetted Teflon substrate provided data on solder-flux interfacial tensions, and meniscographic data with a Cu substrate allowed determinations of wetting times, wetting forces, and calculations of contact angles. Additions of Sb to quaternary Sn-Ag-Cu-Bi alloys improve wettability, move the parameters closer to those of traditional solders, and affirm, as found in previous studies of Bi additions to the Sn-Ag-Cu near-eutectic compositions, that interfacial tensions and contact angles are the two parameters most important as a metric of wettability. However, in contrast to results found in studies of quaternary Sn-Ag-Cu-Bi alloys, the changes in quinary Sn-Ag-Cu-Bi-Sb alloys of interfacial tensions and contact angles do not correlate with decreasing wetting time and increasing wetting force.

[2006Mos1] Moser Z., Gasior W., Bukat K., Pstruś J., Kisiel R., Ohnuma I., Ishida K., *Pb – free solders - Wettability Testing of Sn-Ag-Cu Alloys with Bi Additions. Part I*, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 27 (No 2), (2006), 1-6.

Abstract

Maximum bubble pressure, dilatometric, and meniscographic methods were used in the investigations of the surface tension, density, wetting time, wetting force, contact angle, and interfacial tension of liquid alloys of Sn-Ag-Cu eutectic composition with various additions of Bi. Density and surface tension measurements were conducted in the temperature range 250-900 °C. Surface tensions at 250 °C measured under a protective atmosphere of Ar-H₂ were combined with data from meniscographic studies done under air or with a protective flux. The meniscographic data with a nonwetted teflon substrate provided data on interfacial tension (solder-flux), surface tension in air, and meniscographic data with a Cu substrate allowed determinations of wetting time, wetting force, and calculation of contact angle. The calculated wetting angles from meniscographic studies for binary Sn-Ag eutectic and two ternary Sn-Ag-Cu alloys were verified by separate measurements by the sessile drop method under a protective atmosphere with a Cu substrate. Additions of Bi to both ternary alloys improve the wettability and move the parameters somewhat closer to those of traditional Sn-Pb solders.

[2006Mos2] Moser Z., Gasior W., Pstruś J., Ohnuma I., Ishida K.,
Influence of Sb additions on surface tension and density.
Experiment vs. Modeling. Z. Metallkd., 97 No. 4, (2006), 365-370.

Abstract

Surface tension and density measurements by the maximum bubble pressure and dilatometric techniques were carried out in an extensive range of temperature on liquid alloys close to the ternary eutectic Sn_{3.3}Ag_{0.76}Cu with different Sb content. It has been found that the addition of Sb to Sn, Sn-Sb, to binary eutectic Sn-Ag and to Sn_{3.3}Ag_{0.76}Cu decreases the surface tension and density. The values of the surface tension calculated by the Butler model and by the method based on the binary alloys surface tension data with the ternary and quaternary correction factors were compared with the experimental results. The best agreement between the measured and the calculated values was observed for the model comprising the binary data with the correction factors.

[2006Ohn] Ohnuma I., Ishida K., Moser Z., Gasior W., Bukat K., Pstruś J., Kisiel R., Sitek J., *Pb – free solders. Application of ADAMIS data base in modeling of Sn – Ag – Cu alloys with Bi additions. Part II. J. Phase Equilib. Diffus.*, 27 No 3, (2006), 245-254.

Abstract

The ADAMIS data base was used for calculation of the surface tension of the quaternary Sn – Ag – Cu – Bi liquid alloys by the Butler model. The obtained data were compared with those from the maximum bubble pressure measurements from Part 1. The same thermodynamic data base was next applied for the calculation of various phase equilibria. It was established that the Bi addition to the ternary Sn – Ag – Cu alloys (Sn – 2.6Ag – 0.46Cu and Sn – 3.13Ag – 0.74Cu in at.% (Sn – 2.56Ag – 0.26 Cu and Sn – 2.86Ag – 0.40Cu in mass %) causes lowering of the melting temperature and the surface tension to make the tested alloys closer to traditional Sn – Pb solders. The simulation of the solidification by the Scheil's model showed that the alloys with the higher Bi concentration are characterized by the lifting-off failure because of the segregation of Bi at the solder/substrate boundary. Thus, in modeling of new Pb - free solders, a compromise among various properties should be taken into consideration.

[2005Kis] Kisiel R., Gašior W., Moser Z., Pstruś J., Bukat K., Sitek J., *Electrical and Mechanical Studies of the Sn-Ag-Cu-Bi and Sn-Ag-Cu-Bi-Sb Lead Free Soldering Materials*, *Archs. Metall. and Mater.*, **50**, (2005), 1065-1071.

Abstract

The electrical resistivity and the tensile strength of two near ternary eutectic Sn-Ag-Cu and four solder alloys close to ternary eutectic Sn-Ag-Cu with different Bi contents as well as eight Sn-Ag-Cu-Bi with different Sb contents in the form of wires were investigated. The four-probe technique was used for electrical parameter measurements. Equipment of the author's own construction for the tensile strength measurement was applied. It was found that the additions of Bi and Sb to Sn-Ag-Cu near eutectic alloys increase the resistivity and the tensile strength and that the resistivity of the Sn-Ag-Cu-Bi and Sn-Ag-Cu-Bi-Sb alloys is comparable with those of Pb-Sn solders for the bismuth and antimony content of about 3 atomic percent.

[2004Gas1] Gašior W., Moser Z., Pstruś J., Bukat K., Kisiel R., Sitek J.,
(Sn-Ag)_{eut} + Cu Soldering Materials, Part 1: Wettability Studies, J. Phase Equilib. Diffus., 24 (2004), 115-121.

Abstract

The maximum bubble pressure, dilatometric, and meniscographic methods were used in investigations of the surface tension, density, wetting time, wetting force, contact angles, and interfacial tension of liquid (Sn-Ag)_{eut} and two (Sn-Ag)_{eut} + Cu alloys (Cu at.% = 0.46 and 0.74). The density and surface tension measurements were conducted in the temperature range from 230 to 950 °C, and the meniscographic investigations were carried out at 252 °C. The resultant values of surface tension were compared with those calculated from Butler's model based on optimized thermodynamic parameters and our data from earlier investigations. In an earlier study, experimental data for all investigated compositions (Cu at. % = 1.08 to 6.5) exhibit an increase in the surface tension with increasing temperature, while both ternary alloys of this study show a slight lowering tendency in comparison to (Sn-Ag)_{eut}. A more evident decreasing tendency of surface tension and interfacial tension was noted in meniscographic measurements, noting that data of interfacial tension are always lower than surface tension due to the role of the flux. Eight different fluxes were tested to select the lowest interfacial tension for the (Sn-Ag)_{eut}. ROLI (3% solids), which is the alcoholic solution of organic compounds and rosin activated by halogens, was recommended. In (Sn-Ag)_{eut} + Cu Soldering Materials, Part II: Electrical and Mechanical Studies, for the same (Sn-Ag)_{eut} and (Sn-Ag)_{eut} + Cu alloys (Cu at. % = 0.46 and 0.74), the electrical resistance and strength measurements will be presented in parallel with printed-circuit boards in wave soldering at 260 °C.

[2004Gas2] Gašior W., Moser Z., Pstruś J., Ishida K., Ohnuma I.,
Surface Tension and Density Measurements of Sn-Ag-Sb Liquid Alloys and Phase Diagram Calculations of the Sn-Ag-Sb Ternary System, Mater. Trans., 45, (2004), 652-660.

Abstract

The maximum bubble pressure method has been used to measure the surface tension of pure antimony and the surface tension and density (dilatometric method) of Sn-3.8at%Ag eutectic base alloys with 0.03, 0.06 and 0.09 mol fraction of antimony at a temperature range from 550 to 1200K. The linear dependencies of surface tension and density on temperature were observed and they were described by straight-line equations. Moreover, experimental determination of phase diagram and thermodynamic calculations in the Sn-Ag-Sb system were performed and the resulting optimized thermodynamic parameters were used for modeling of the surface tension. In addition, a non-equilibrium solidification process using the Scheil model was simulated and compared with the equilibrium solidification behavior of a Sn-Ag-Sb alloy.

[2004Gas3] Gasior W., Moser Z., Pstruś J., *SnAgCu+Sb Measurements of the Surface Tension and Density of Tin Based Sn-Ag-Cu-Sb Liquid Alloys*, *Archs. Metall. and Mater.*, **49**, (2004), 155-167.

Abstract

The maximum bubble pressure method for the determination of the surface tension and dilatometric technique for density measurements were applied in the studies of liquid quaternary Sn-Ag-Cu-Sb alloys close to the ternary eutectic (Sn-Ag-Cu). The investigations of the density were conducted in the temperature range from 513 K to 1186 K and those of the surface tension from 513 K to 1177 K. The experiments were carried out for the liquid alloy of composition close to the ternary eutectic (Sn_{3.3}Ag_{0.76}Cu) and for four quaternary liquid alloys (Sn-3.3Ag-0.76Cu) + Sb alloys ($X_{sb} = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ mol fractions). It has been found that both surface tension and density show linear dependence on temperature. The relations describing the dependence of the surface tension and density on concentration were determined. The surface tension, density and molar volume isotherms calculated at 673 K and 1273 K have shown that the antimony addition to the ternary alloy (Sn-3.3Ag-0.76Cu) decreases the surface tension and the density while increase of the molar volume is observed. The maximal decrease of surface tension is slightly higher than 50 mN/m and that for density is about $0.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$. The observed increase of molar volume is about 2.5 cm^3 at the maximal Sb addition equal to 0.12 mole fraction.

[2004Kis] Kisiel R., Gašior W., Moser Z., Pstruś J., Bukat K., Sitek J.,
*(Sn-Ag)_{eut} + Cu Soldering Materials, Part II: Electrical and
Mechanical Studies, J. Phase Equilib. Diffus., 24 (2004), 122-124.*

Abstract

Electrical (solder resistivity and solder joint resistance) and mechanical (tensile strength and shear strength of solder joints) parameters of the binary eutectic Sn-Ag and two alloys close to the ternary eutectic Sn-Ag-Cu composition were investigated. The four-probe technique was used for the measurement of electrical parameters. Special equipment was constructed for the tensile strength measurements and also for determination of the shear strengths of solder joints between a typical circuit component and a Cu contact on a printed circuit board (PCB). It was found that electrical and mechanical properties of the three alloys studied are comparable to data in the literature for traditional Pb-Sn solders. A joint resistance below 0.3 mΩ ($\Omega = \text{ohm}$) and shear strength of above 20 MPa were found for an individual solder joint between a circuit component (in the current study a "jumper" resistor) and a copper surface on a PCB.

[2003Gas1] Gašior W., Moser Z., Pstruś J., Krzyżak B., Fitzner K.,
Surface Tension and Thermodynamic Properties of the Liquid Ag-Bi Solutions, *J. Phase Equilib.*, **24**, (2003), 40-49.

Abstract

With the maximum bubble pressure method, the density and surface tension were measured for five Ag-Bi liquid alloys ($X_m = 0.05, 0.15, 0.25, 0.5,$ and 0.75), as well as for pure silver. The experiments were performed in the temperature range 544-1443 K. Linear dependences of both density and surface tension versus temperature were observed, and therefore the experimental data were described by linear equations. The density dependence on concentration and temperature was derived using a polynomial method. A similar dependence of surface tension on temperature and concentration is presented. Next, the Gibbs energy of formation of solid Bi_2O_3 as well as activities of Bi in liquid Ag-Bi alloys, were determined by a solid-state electromotive force (emf) technique using the following galvanic cells: $\text{Ni}, \text{NiO}, \text{Pt}/\text{O}^{-2}/\text{W}, \text{Ag}_x\text{Bi}_{(1-x)}, \text{Bi}_2\text{O}_{3(s)}$. The Gibbs energy of formation of solid Bi_2O_3 from pure elements was derived: $\Delta G_{f(\alpha-\text{Bi}_2\text{O}_3)}^0 = -598\,148 + 309.27T$ [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$] and $\Delta G_{f(\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3)}^0 = -548\,009 + 258.94T$ [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]; the temperature and the heat of the $\alpha \rightarrow \delta$ transformation for this solid oxide were calculated as 996 K and $50.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Activities of Bi in the liquid alloys were determined in the temperature range from 860-1075 K, for five Ag-Bi alloys ($X_{\text{Ag}} = 0.2, 0.35, 0.5, 0.65, 0.8$), and a Redlich-Kister polynomial expansion was used to describe the thermodynamic properties of the liquid phase. Using Thermo-Calc software, the Ag-Bi phase diagram was calculated. Finally, thermodynamic data were used to predict surface tension behavior in the Ag-Bi binary system.

[2003Gas2] Gašior W., Moser Z., Pstruś J., *Density and Surface Tension of Sb-Sn Liquid Alloys. Experiment vs. Modeling*, *J. Phase Equilib.*, **24**, (2003), 504-510.

Abstract

Through the application of the maximum bubble pressure and dilatometric methods, density and surface tension were investigated. The experiments were conducted in the temperature range from $583 \text{ K} \leq T \leq 1257 \text{ K}$. The surface tension was measured for pure antimony and for six liquid Sb-Sn alloys (mole fractions $X_{\text{Sn}} = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9,$ and 0.935 mm²) and measurements of the density were only for alloys. It has been observed that both surface tension and density show linear dependence on temperature. The temperature-concentration relations were of both surface tension and density determined with minimization procedures. The surface tension isotherms calculated at 873 K and 1273 K show slight negative deviations from linearity changes, but the observed maximal differences did not exceed $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. The surface tension calculated from Butler's model was higher than the experimental value for most concentrations and also showed curvilinear temperature dependence. The experimental densities and the molar volumes of the Sb-Sn liquid alloys conform very closely to ideal behavior with differences comparable to the experimental errors.

[2002Liu] Liu X.J., Inohana Y., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Moser Z., Gašior W., Pstruś J., *Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria and Surface Tension of the Ag-Sn-In System*, *J. Electron. Mater.*, **31**, (2002), 1139-1151.

Abstract

The phase equilibria of the Sn-Ag-In system were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) and metallography. The isothermal sections at 180-600 °C, as well as some vertical sections were determined. Thermodynamic assessment of this system was also carried out based on the experimental data of thermodynamic properties and phase equilibria using the CALPHAD method, in which the Gibbs energies of the liquid, fcc and hcp phases are described by the subregular solution model and those of compounds are represented by the sublattice model. The thermodynamic parameters for describing the phase equilibria were optimized, and reasonable agreement between the calculated and experimental results was obtained.

The maximum bubble - pressure and dilatometric method have been used in measurements of the surface tension and density of the binary In-Sn and the ternary $(\text{Sn}-3.8\text{Ag})_{\text{eut}}+\text{In}$ (5 and 10% at.) liquid alloys, respectively. The experiments were performed in the temperature range from 160 °C to 930 °C. The experimental data of the surface tension were compared with those obtained by the thermodynamic calculation of the Butler model.

[2002Mos] Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., Księżarek S., *Surface Tension and Density of the (Ag-Sn)_{eut}+Cu liquid Alloys*, *J. Electron. Mater.*, **31**, (2002), 1225-1229.

Abstract

The maximum bubble-pressure method has been used to measure the surface tension and density of liquid alloys (Ag-Sn)_{eut} + Cu ($X_{Cu} = 0.005, 0.020, 0.0375, \text{ and } 0.065$ (mole fraction)). The surface tension and density measurements were carried out in the temperature ranges of 262-942°C and 264-937°C, respectively. The linear dependencies of surface tensions and densities on temperature were observed, and they were described by straight-line equations. It has been found that the additions of Cu to the Ag-Sn eutectic alloy increase the surface tension. Experimental data of the surface tension were compared with those from modeling based on Butler method, using the optimized-thermodynamic parameters from the literature, and a slight tendency contrary to the experimental results was observed.

[2001Gas1] Gašior W., Moser Z., Pstruś J., Kucharski M., *Viscosity of the Pb-Sn Liquid Alloys*, *Archs. Metall.*, **46** (1), (2001), 23-32.

Abstract

The capillary method was used in the measurements of the viscosity of the lead-tin liquid alloys. The experiments were performed for the lead, tin and five lead-tin alloys of the concentration 0.1, 0.261 (eutectic), 0.5, 0.7 and 0.9 mole fraction of lead and between 521 K and 871 K. The experimental data on viscosity of pure components and liquid Pb-Sn alloys were described by the exponential equation $\eta = A \exp(E/RT)$. The dependence of viscosity on temperature and concentration was modeled by the K u c h a r s k i' method considered in the calculations the activity coefficients, the partial molar volume of components and the molar volume of liquid alloys. Obtained isotherms of viscosity at 623 K and 823 K have shown nearly linear changes with the concentration and a reasonable agreement with the experimental data. The observed differences when compared with data from the literature do not exceed 15%.

[2001Gas2] Gašior W., Moser Z., Pstruś J., *Surface Tension and Density of the Pb-Sn Liquid Alloys*, *J.Phase Equilib.*, **22**, (2001), 20-25.

Abstract

The maximum bubble pressure and the dilatometric method were used respectively in measurements of surface tension and density of Pb-Sn liquid alloys. The experiments were carried out in the temperature range from 573 K to 1200 K for the pure Pb, pure Sn and 7 alloys of the composition 0.1, 0.2, 0.26, 0.36, 0.5, 0.7 and 0.9 mole fraction of Pb. A straight-line dependence on temperature was observed and fitted by the method of least squares both for the densities and the surface tension. The calculated density isotherm at 673 K showed a positive deviation from the linearity over the entire range of composition, and the same tendency was seen at 1173 K for compositions higher than $X_{\text{Pb}}=0.26$. At the lower concentration of Pb a nearly linear character of isotherm was noted. In the case of the surface tension, both at the lowest and the highest temperatures (673 K, 1173 K), the deviation from linearity with composition was negative, but deviation decreased with increasing temperature. The isotherms of the compositional dependence of surface tension calculated from the Butler model exhibit good agreement with the experimental data.

[2001Mos1] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., *Density and surface tension of the Ag-Sn liquid alloys*, *J. Phase Equilib.*, **22**, (2001), 254-258.

Abstract

The maximum bubble pressure method has been used to measure the surface tension of pure tin and seven binary alloys with concentrations of 15,30,40, 60, 75,87.8, and 96.2 at.% Sn. Measurements were performed at the temperature range from 500 to about 1400 K depending on the composition of the investigated alloy. Densities of the Ag-Sn alloys were measured dilatometrically. The linear dependencies of densities and surface tensions on temperature were observed, and they are described by a straight-line equation.

Experimental data of the surface tensions were compared with calculations using Butler's model, which assumes an equilibrium between the bulk phase and the monolayer surface phase. Excess Gibbs energies of silver and tin necessary in calculations were taken from the optimized thermodynamic parameters reported recently from Tohoku University. It is shown that the calculated surface tension data from the optimized thermodynamic parameters of the liquid phase of the Ag-Sn are in good agreement with the experimental results.

[2001Mos2] Moser Z., Gašior W., Pstruś J., Zakulski W., Ohnuma I., Liu X.J., Inohana Y., Ishida K., *Density and surface tension of the Ag-In liquid alloys*, *J. Electron. Mater.*, **30**, (2001), 1120-1128.

Abstract

The phase boundaries of the Ag-In binary system were determined by the diffusion couple method, differential scanning calorimetry (DSC) and metallographic techniques. The results show that the region of the ζ (hcp) phase is narrower than that reported previously. Thermodynamic calculation of the Ag-In system is presented by taking into account the experimental results obtained by the present and previous works, including the data on the phase equilibria and thermochemical properties. The Gibbs energies of liquid and solid solution phases are described on the basis of the sub-regular solution model, and that of the intermetallic compounds are based on the two-sublattices model. A consistent set of thermodynamic parameters has been optimized for describing the Gibbs energy of each phase, which leads to a good fit between calculated and experimental results. The maximum bubble pressure method has been used to measure the surface tension and densities of liquid In, Ag, and five binary alloys in the temperature range from 227°C to about 1170°C. On the basis of the thermodynamic parameters of the liquid phase obtained by the present optimization, the surface tensions are calculated using Butler's model. It is shown that the calculated values of the surface tensions are in fair agreement with the experimental data.

[2001Mos3] Moser Z., Gąsior W., Pstruś J., *Surface tension measurements of the Sn-Bi and Sn-Bi-Ag liquid alloys*, *J. Electron. Mater.*, **30**, (2001), 1104-1111.

Abstract

The maximum bubble pressure method has been used to measure the surface tension of pure Bi, surface tension and density of liquid binary Bi-Sn alloys ($X_{\text{Bi}} = 0.2, 0.4, 0.6, \text{ and } 0.8$ molar fractions) at the temperature range from about 500 K to 1150 K. Similarly, there were investigated ternary alloys adding to the eutectic (3.8 at.% Ag-Sn) 0.03, 0.06, 0.09, and 0.12 molar fractions of Bi. The linear dependencies of densities and surface tensions on temperature were observed and they were described by straight-line equations. It has been confirmed that the additions of Bi to liquid Sn and to the eutectic alloy (3.8 at. % Ag-Sn) markedly reduce the surface tension. Experimental data of the surface tension of liquid Bi-Sn were compared with modeling based on Butler's method and a reasonable agreement was observed.

Autorzy:

Zbigniew Moser[†], Prof. dr hab., pracował w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk (IMIM PAN) od momentu powstania. W latach 1999-2003 były jego dyrektorem. Działalność naukowa Profesora skoncentrowana była na badaniach korelacji właściwości termodynamicznych z właściwościami fizycznymi, strukturą i charakterem wykresu fazowego ciekłych stopów. Współpracował z instytutami naukowymi i badawczymi zagranicznymi i krajowymi oraz wyższymi uczelniami w kraju. Tematyka badań obejmowała pomiary właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych lądów bezołowiowych (COST 531, sieć naukowa ELFNET oraz Associated Phase Diagram and Thermodynamics Committee). Jest autorem lub współautorem ponad 220 publikacji w wiodących czasopismach wydawanych w kraju i zagranicą oraz materiałach konferencyjnych. Był redaktorem naczelnym polskiego czasopisma Archives of Metallurgy and Materials notowanego na liście Institute of Scientific Information, członkiem zespołów redakcyjnych Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Materials Transactions oraz Journal of Mining and Metallurgy. W roku 2011 został powołany na członka czynnego Polskiej Akademii Umiejętności. Przez wiele lat był członkiem Komitetu Metalurgii Polskiej Akademii Nauk.

Władysław Gąsior, dr hab. inż., profesor PAN jest zatrudniony w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk. Aktualnie pełni funkcje Z-cy Dyrektora ds. Naukowych oraz kierownika Pracowni Teorii Procesów Metalurgicznych. Specjalizuje się w badaniach właściwości termodynamicznych i fizycznych stopów oraz w modelowaniu napięcia powierzchniowego i lepkości. Opracował model mono-atomowej warstwy powierzchniowej dobrze korelujący napięcie powierzchniowe z nadmiarową energią swobodną Gibbsa. Jest autorem i współautorem ponad 140 publikacji oraz ponad 60 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych. Uczestniczył w badaniach realizowanych w ramach programów badawczych międzynarodowych akcji COST 531, COST 535 oraz COST MP 0601. Jest recenzentem artykułów publikowanych w czasopismach z listy Institute of Scientific Information, członkiem Komisji Nauk Technicznych Polskiej Akademii Umiejętności, Komitetu Narodowego ds. Współpracy z Komitetem Danych dla Nauki i Techniki ICSU (CODATA) oraz Komitetu Narodowego ds. Współpracy z Międzynarodową Komisją Wykresów Fazowych (APDIC). Członek Zespołu Ekspertów Zewnętrznych ds. Analiz Delphi Narodowego Programu Foresight Polska 2020 oraz współrealizator szeregu projektów badawczych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Współautor pierwszego wydania książki SURDAT database of lead - free soldering materials oraz komputerowej bazy danych o tym samym tytule.

Adam Dębski mgr inż. jest zatrudniony w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk na stanowisku asystenta. Jest autorem i współautorem 39 publikacji w tym 13 prac w recenzowanych czasopismach naukowych (pozycje ujęte przez Journal Citation Reports). Jego głównymi zainteresowaniami naukowymi są: fazy międzymetaliczne, kalorymetria, właściwości fizykochemiczne lądów bezołowiowych.

Janusz Pstruś dr inż. jest zatrudniony w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk na stanowisku adiunkta. Jest autorem i współautorem 66 publikacji w tym 36 prac w recenzowanych czasopismach naukowych (pozycje ujęte przez Journal Citation Reports). Jego głównymi zainteresowaniami naukowymi są: zwilżalność i napięcie powierzchniowe metali i stopów, właściwości fizykochemiczne ciekłych metali i stopionych soli, właściwości lądów bezołowiowych oraz modelowanie właściwości fizycznych.

Recenzenci:

Jan Wypartowicz, dr hab. inż., profesor Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na Wydziale Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej. Do roku 1999 był pracownikiem Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk, gdzie pełnił również funkcje zastępcy dyrektora. Prowadzone przez niego badania dotyczą pomiarów oraz modelowania właściwości termodynamicznych stopów miedzi oraz stopów metali z III-V grupy układu okresowego a także zagadnień związanych z metalurgią żelaza takich jak: problemy powierzchniowe w stalownictwie, termodynamika wtrąceń tlenkowych w stali, równowaga i kinetyka reakcji pomiędzy fazą gazową i metaliczną. Jest autorem ponad 90 publikacji w czasopismach naukowych i materiałach konferencyjnych. Prowadzi wykłady z chemii fizycznej i teorii procesów metalurgicznych.

Mariusz Holtzer, prof. dr hab., pracuje na stanowisku profesora zwyczajnego na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Jest Absolwentem Uniwersytetu Jagiellońskiego (Wydział Matematyczno-Fizyczno-Chemiczny, kierunek chemia, 1972 r.). Stopień doktora uzyskał w 1977 roku na Wydziale Metalurgii AGH, a dr habilitowanego na Wydziale Odlewnictwa AGH w 1992 roku. Tytuł profesora nauk technicznych otrzymał w 2001 roku. Obecnie jest zastępcą kierownika Katedry Inżynierii Procesów Odlewniczych.

Główne obszary działalności naukowej to: fizykochemia procesów odlewniczych i metalurgicznych, technologie energo- i materiałoszczędne oraz zagadnienia związane z ograniczeniem wpływu przemysłu na środowisko i zarządzaniem środowiskowym z uwzględnieniem najlepszych dostępnych technik (BAT). W swoim dorobku ma 5 monografii, 6 skryptów uczelnianych, 3 podręczniki oraz liczne artykuły w czasopismach krajowych i zagranicznych. Jest współtwórcą 15 patentów i zgłoszeń patentowych. Członek licznych organizacji i stowarzyszeń naukowych (m.in. American Chemical Society, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Stowarzyszenie Techniczne Odlewników Polskich, Polskie Towarzystwo Materiałoznawcze, Komitet Metalurgii PAN) oraz kolegów redakcyjnych (Metalurgia (Croatia), Przegląd Odlewnictwa, Archives of Foundry Engineering).

ISBN 978-83-60768-04-4