

SURDAT 2 – baza danych właściwości fizykochemicznych stopów

SURDAT 2 – database of physicochemical properties of alloys

Streszczenie

Wydana w 2007 r. baza danych lutów bezołowiowych SURDAT zawierała głównie dane dotyczące napięcia powierzchniowego, gęstości oraz objętości molowej kilkunastu układów dwu-, trój- i czteroskładnikowych. Od tego czasu, realizując programy badawcze oraz korzystając z danych fizykochemicznych prezentowanych w publikacjach, autorzy zebrali duży materiał badawczy i opracowali nową wersję bazy SURDAT 2. Baza ta zawiera dane dla ponad pięćdziesięciu wieloskładnikowych stopów. Nowe dane w bazie SURDAT 2 to właściwości elektryczne, mechaniczne i meniskograficzne (zwilżające) lutów bezołowiowych, a także wartości modelowe lepkości i napięcia powierzchniowego, wykresy fazowe i wyniki badań temperatury przemian fazowych metodą analizy termicznej DTA. Ze względu na rozbudowę bazy planowana jest nowa wersja internetowa. Będzie ona również, jak poprzednie, bezpłatna i dostępna pod adresem www.surdat.imim.pl.

Abstract

SURDAT database published in 2007 consists mainly data of the surface tension, density and molar volume for a dozen and twenty binary, ternary and quaternary systems. Basing on experimental studies of own projects and data from the literature authors gathered new data for several dozen of lead-free solder systems and worked out new version of database SURDAT 2. It contains the properties for over fifty binary and multi-component alloys. New data in the SURDAT 2 that are electrical, mechanical and meniscographic (wetting) properties of lead free solders and also modelled values of surface tension and viscosity, phase diagrams, and phase transition temperatures by DTA. Because a gradual development of database authors plans in future to create new internet version of base. It will be also free of charge and available from the website of Institute www.surdat.imim.pl.

Wstęp

Wyniki prowadzonych od wielu lat w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie badań właściwości fizycznych stopów bezołowiowych, zamienników tradycyjnych lutów opartych na stopach eutektycznych Sn-Pb, pozwoliły w 2007 r. opublikować elektroniczną bazę danych SURDAT [1], która jest udostępniona nieodpłatnie na stronie internetowej Instytutu www.imim.pl. Baza SURDAT obejmowała wyniki pomiarów doświadczalnych 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. W latach 2007-2010 badania były kontynuowane w ramach projektu

badawczego (Projekt MSWN 4582/BT08/2007/33), którego celem było m.in. przygotowanie nowej wersji SURDAT 2 [2], rozbudowanej o dane dla nowych układów oraz wyniki badań meniskograficznych takich wielkości, jak: kąt, czas i siła zwilżania oraz napięcie międzyfazowe. Ponadto do bazy danych SURDAT 2 wprowadzono eksperymentalne i modelowe dane lepkości. Obliczenia modelowe przeprowadzono według modeli lepkości Moelwena-Hughesa [3], lidy, Uedy i Mority [4], Seetharamana i Sichiena [5], Kozlova, Romanova i Petrova [6] oraz Kaptaya [7]. Oprócz przedstawionych właściwości lutów bezołowiowych baza zawiera wykresy równowagi fazowej dla układów dwu- i trójskładnikowych, które zostały w większości opracowane w ramach programu COST 531 [8]. Dla wybranych lutów dostępne są także wyniki badań temperatury przemian fazowych metodą analizy termicznej DTA oraz właściwości elektrycznych i mechanicznych. Do bazy SURDAT 2 włączono również bazę NIST (*National Institute of Standards and Technology*, Boulder

Dr inż. Adam Dębski, dr hab. inż. Władysław Gąsior,
prof. PAN – Polska Akademia Nauk, Kraków.

Colorado, USA), jako efekt współpracy nawiązanej z T. Sievertem. Ponadto została ona uzupełniona nowymi danymi dla materiałów lutowniczych na podstawie eutektyki Sn-Zn, a także wynikami badań dla lutów wysokotemperaturowych, które uzyskano w wyniku realizacji programu COST MP0602 – HISOLD – *Advanced Solder Materials for High Temperature Applications* oraz dla stopów z układu Bi-In-Sn-Zn (Decyzja Nr 4572/B/T02/2009/37, Projekt Nr N N507 457237), w których badano przemiany fazowe oraz modelowano napięcie powierzchniowe i lepkość ciekłych stopów. Podobnie jak wersja pierwotna, baza SURDAT 2 będzie udostępniona bezpłatnie na stronie internetowej www.imim.pl.

Baza danych SURDAT 2

Nowe właściwości fizykochemiczne oraz nowe elementy składowe, których nie było w bazie opublikowanej w 2007 r. [1], zostały pogrubione na schemacie możliwości bazy SURDAT 2 przedstawionym na rysunku 1.

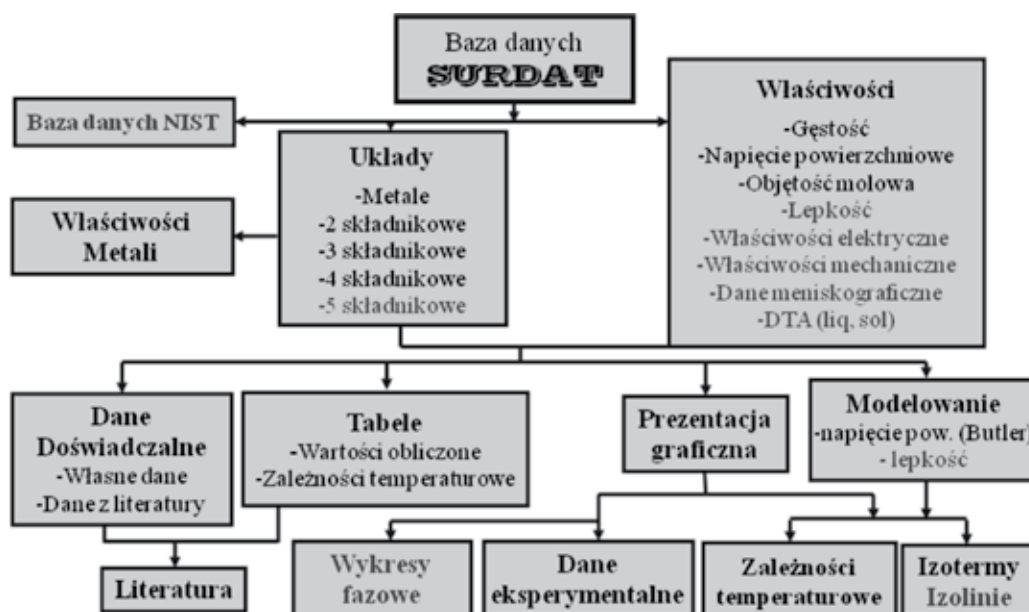
Baza danych SURDAT 2 zawiera dane dotyczące: gęstości, napięcia powierzchniowego, objętości molowej, lepkości, właściwości elektrycznych, właściwości mechanicznych, charakterystyki meniskograficznej, DTA (liq, sol) oraz wykresów fazowych dla metali i stopów przedstawionych w tablicy I. Dane te odnoszą się do 10 pierwiastków metalicznych, 29 układów dwuskładnikowych, 20 trójskładnikowych, 6 czteroskładnikowych oraz jednego układu pięcioskładnikowego. Pogrubiono nowe układy, które były niedostępne w bazie SURDAT opublikowanej w 2007 r. [1].

W przypadku właściwości elektrycznych z bazy można uzyskać informacje na temat rezystancji i oporu właściwego.

Spośród właściwości mechanicznych w bazie dostępne są dane dla właściwości takich jak: twardość, wytrzymałość na ścinanie, wytrzymałość na rozciąganie i moduł Younga.

SURDAT [1] będzie działał po uruchomieniu programu instalacyjnego, pobranego razem z bazą ze strony www.imim.pl, we wskazanym katalogu na komputerze, a uaktywnienie bazy nastąpi po uruchomieniu programu SURDAT 2.exe. Pojawi się wówczas pierwsze okno wyboru, w zmienionej szacie graficznej, z oknem wyboru metali lub układów dwu- i wieloskładnikowych, których właściwości są zamieszczone w bazie w postaci tabel bądź wykresów. Kolejne kroki, zmierzające do wyświetlenia zamierzonej właściwości, są sugerowane przez program wyświetleniem odpowiednich okien akcji, które zawierają zestawy poleceń wskazujących kolejne etapy działania bazy.

W kolejnych częściach pracy zaprezentowane zostaną niektóre z właściwości fizykochemicznych bezołowiowych stopów lutowniczych, które zostały dodane do bazy SURDAT 2. Przechodząc po uruchomieniu bazy przez początkowe okna wyboru, można dojść do właściwości elektrycznych i mechanicznych stopów od dwu- do pięcioskładnikowych SnAgCuBiSb, które przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Zestawione w formie wykresów słupkowych rezystancje (rys. 2) dla różnych dodatków miedzi, bizmutu i antymonu do eutektyki dwuskładnikowej Sn-Ag pozwalają na analizę ich wpływu na rezystancję w odniesieniu do stopu wyjściowego (Sn-Ag)_{eut}. Podobny sposób prezentacji właściwości mechanicznych daje możliwość analogicznej analizy jak w przypadku rezystancji, z tym że dla wytrzymałości omawianych stopów na ścinanie (rys. 3). Dostępne w bazie inne wykresy dotyczą innych stężeń bizmutu i antymonu, dostarczając zainteresowanemu pełną analizę wpływu tych dodatków do eutektyki Sn-Ag na określone właściwości.

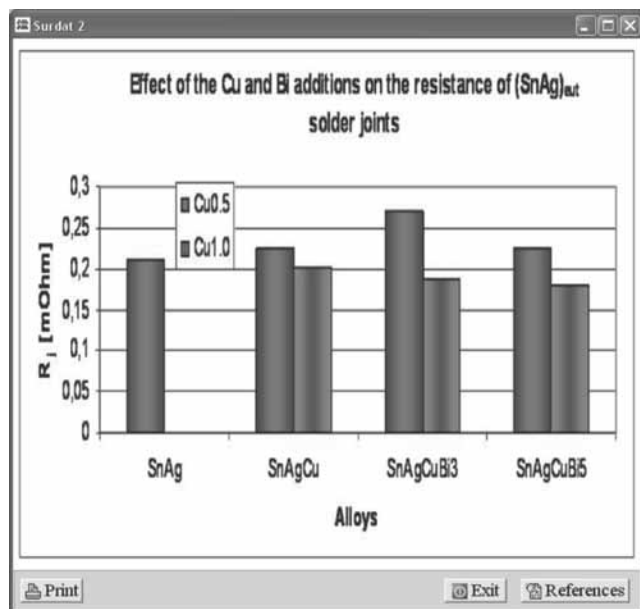


Rys. 1. Schemat możliwości bazy SURDAT 2

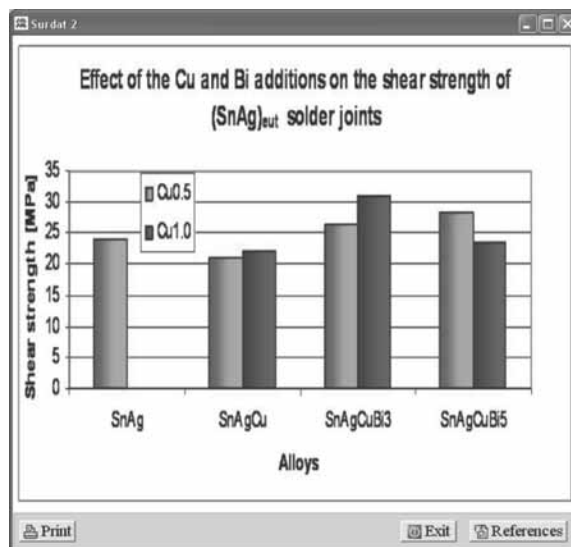
Fig. 1. Operation scheme of the SURDAT 2 database

Tablica I. Metale i stopy zawarte w bazie danych SURDAT 2
Table I. Metals and alloys in the SURDAT 2 database

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
Sn	Ag-In	Bi-Sn	(Sn-Ag) _{eut} +Cu	(Sn-Ag) _{eut} +Sb	
	In-Sn	Ag-Bi	Ag-Bi-In	Ag-Cu-In	
In	Sb-Sn	Sn-Zn	Ag-Sn-Zn	Ag-Bi-In	
	Ag-Sb	Cu-Sn	Al-Sn-Zn	Au-In-Sn	
Ag	Cu-Sb		Au-Sn-Zn	Bi-Cu-Sn	
	Ag-Au	Ag-Cu	Bi-In-Sn	Bi-Sb-Sn	
Bi	Al-In	Al-Sn	Bi-Sn-Zn	Cu-Sn-Ti	
	Al-Zn	Au-Cu	Cu-Sn-Zn	Ga-In-Sn	
Sb	Au-In	Au-Sn	In-Sb-Sn	In-Sn-Zn	
	Bi-Cu	Bi-In			
Cu	Bi-Zn	Cu-In			
	Cu-Ti	Ga-In			
Zn	Ga-Sn	In-Sb			
	In-Zn	Sn-Ti			



Rys. 2. Wpływ Cu i Bi na rezystancję układu SnAg_{eut}
Fig. 2. Effect of Cu and Bi on SnAg_{eut} resistance



Rys. 3. Wpływ Cu i Bi na wytrzymałość na ścinanie stopów na osnowie SnAg_{eut}
Fig. 3. Effect of Cu and Bi on the shear strength of alloys on base of SnAg_{eut}

Wyniki badań meniskograficznych, charakteryzujących właściwości zwilżające lutów, to kolejne nowe informacje w bazie SURDAT 2 (rys. 4). Właściwości te są bardzo istotne ze względów technologicznych, gdyż dostarczają informacji w odniesieniu do konkretnej konfiguracji materiał lutowany-topnik-lut i dotyczą tak istotnych wielkości jak kąt, czas i siła zwilżania, napięcie powierzchniowe i międzyfazowe w odniesieniu do konkretnej temperatury oraz atmosfery ochronnej lub powietrza. Informacje podane na rysunku 4 zawierającym wyniki badań meniskograficznych uzupełnione są odnośnikami do pozycji literaturowych, z jakich zostały zaczerpnięte.

Wykresy równowagi fazowej zapożyczone z bazy COST 531 w znacznej części dotyczą stopów dwuskładnikowych oraz trójskładnikowych. Przy czym dla tych ostatnich ograniczają się do powierzchni likwidusu (rys. 5). W przyszłości autorzy mają zamiar zamieścić w bazie również niektóre przekroje izotermiczne ważne z punktu widzenia procesu lutowania oraz wykresy krzepnięcia nierównowagowego wyznaczone metodami numerycznymi.

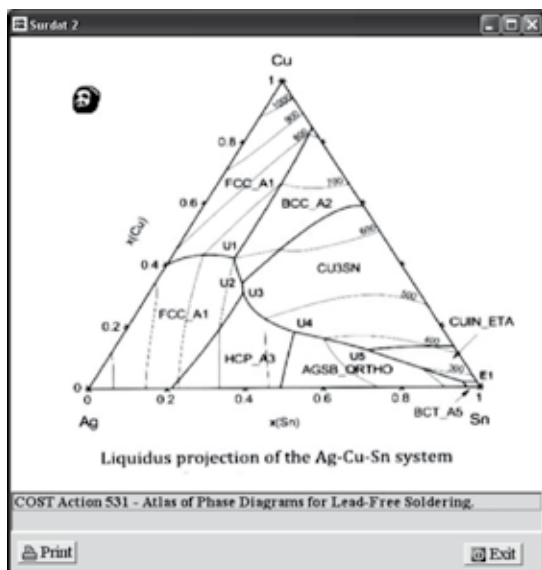
Równoległe z badaniami właściwości zwilżających oraz fizykochemicznych prowadzono w IMIM PAN badania temperatury topnienia i krzepnięcia stopów bezołowiowych metodą analizy termicznej DTA.

Uzyskane dane eksperymentalne wzbogaciły bazę SURDAT 2 i prezentowane są w niej w formie tabeli zawierającej kilkadziesiąt stopów (rys. 6) na podstawie eutektyki lub stopów bliskoeutektycznych: cyna-cynk, cyna-srebro lub cyna-srebro-miedź oraz wyniki badań zrealizowanych dla układu Bi-In-Sn-Zn (Decyzja Nr 4572/B/T02/2009/37, Projekt Nr N N507 457237).

Dane te są okresowo uzupełniane o nowe wyniki, które są publikowane lub uzyskiwane w wyniku realizacji projektów badawczych lub prac statutowych prowadzonych w IMIM PAN.

Oprócz badań eksperymentalnych lepkości ciekłych stopów, naukowa literatura światowa dostarcza informacji o możliwości modelowania tej właściwości w oparciu o dane doświadczalne dla składników oraz właściwości termodynamicznych fazy ciekłej. Baza SURDAT 2 stwarza możliwość skonfrontowania eksperymentu z modelowaniem, gdyż została wyposażona w umiejętność obliczania lepkości z wykorzystaniem różnych modeli, a także porównania ich z wartościami uzyskanymi z literatury oraz własnych pomiarów. Taki wariant prezentowany jest na rysunku 7, gdzie oprócz danych modelowych

Rys. 4. Wyniki badań meniskograficznych stopów Ag-Cu-Sn
Fig. 4. Meniscographic results for Ag-Cu-Sn alloys



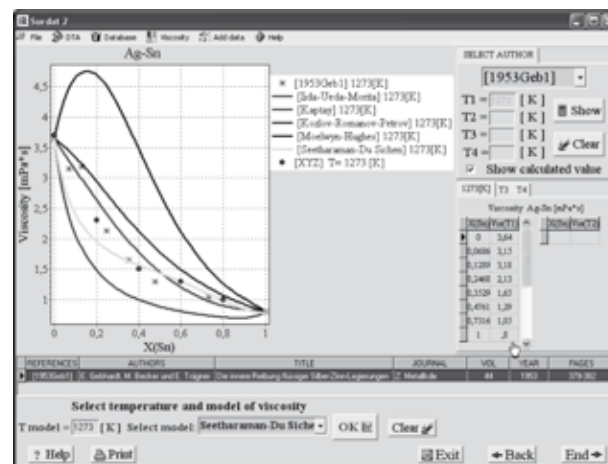
Rys. 5. Projektcja powierzchni likwidusu w układzie Ag-Cu-Sn [8]
Fig. 5. Liquidus surface projection in Ag-Cu-Sn [8]

(linie ciągłe), dla porównania pokazane zostały wyniki badań Gebhardta [9] oraz hipotetyczne własne dane pomiarowe oznaczone jako [XYZ].

Realizując program badawczy projektu *Równowagi fazowe w układzie Bi-In-Sn-Zn* (Decyzja Nr 4572/B/T02/2009/37, Projekt Nr N N507 457237), zmodyfikowano programy komputerowe do modelowania napięcia powierzchniowego lepkości wieloskładnikowych stopów, a następnie w oparciu o opracowany zestaw danych termodynamicznych przeprowadzono obliczenia izoterm lepkości i napięcia powierzchniowego tych stopów. Wyniki obliczeń w formie wykresów izolunii wprowadzono do bazy SURDAT 2 i są prezentowane na rysunkach 8 i 9.

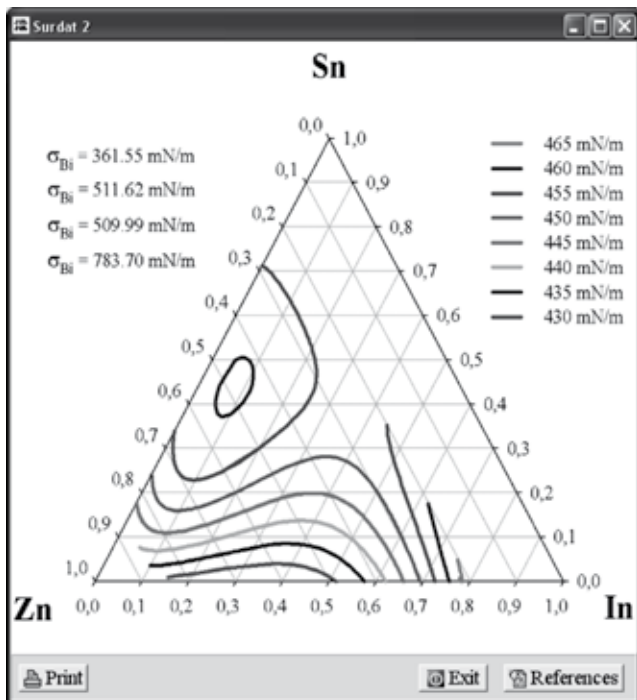
Rys. 6. Wyniki badań metodą analizy termicznej DTA temperatury topnienia i krzepnięcia bezołowiowych stopów lutowicznych dwu-, trój-, cztero- i pięcioskładnikowych

Fig. 6. Results of liquidus and solidus temperature by thermal analysis DTA of binary, ternary, quaternary and quinary lead-free solders alloys



Rys. 7. Izoterm lepkości obliczone z różnych modeli [4+8] porównane z wybranymi danymi literaturowymi [9] oraz z wprowadzonymi własnymi danymi [XYZ] w temperaturze 1273 K

Fig. 7. Viscosity isotherms calculated from different models [4+8], compared with selected literature data [9] and with the introduced own data [XYZ] at 1273 K

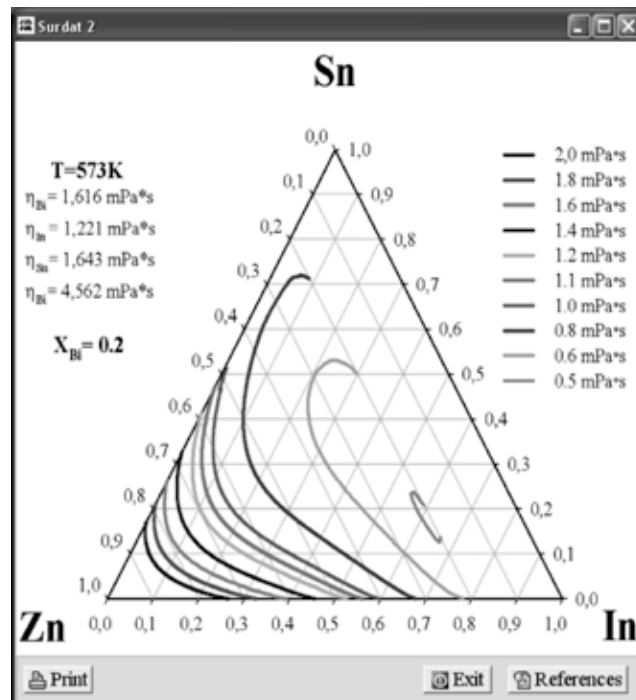


Rys. 8. Izolinie napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Bi-In-Sn-Zn w T = 573 K

Fig. 8. Isolines of surface tension of Bi-In-Sn-Zn liquid alloys at T = 573 K

Nowa szata graficzna monografii i program instalacyjny bazy SURDAT 2 [2] przedstawiono na rysunku 10.

Monografia ta, w porównaniu do poprzedniej [1], zawiera kilka nowych rozdziałów dotyczących np. modeli



Rys. 9. Izolinie lepkości ciekłych stopów Bi-In-Sn-Zn w T = 573 K

Fig. 9. Isolines of viscosity of liquid Bi-In-Sn-Zn alloys at T = 573 K

lepkości czy teorii zwilżania oraz kilka nowych opracowanych równań opisujących zależność napięcia powierzchniowego od temperatury i stężenia składników dla wybranych dwu- i trójskładnikowych stopów bezolowiowych.

Rys. 10. Baza danych SURDAT 2 – monografia wraz z programem instalacyjnym [2]

Fig. 10. SURDAT 2 database - monograph together with the installation program [2]



Wnioski

Zgromadzony w IMIM PAN bogaty materiał eksperymentalny posłużył do opracowania dwóch kolejnych wersji bazy danych stopów bezołowiowych SURDAT oraz SURDAT 2.

Do bazy SURDAT 2 wprowadzono wyniki badań, uzyskane podczas wcześniejszych badań prowadzonych we współpracy z polskimi instytutami badawczymi (ITR, IMN).

Opracowano oprogramowanie do modelowania napięcia powierzchniowego i lepkości dwu- i wieloskładnikowych stopów z wykorzystaniem ich właściwości termodynamicznych oraz fizycznych metali.

Zaproponowano własne nowe modele, które pozwalają uzyskać lepszą korelację z wartościami eksperymentalnymi, w porównaniu z wyznaczonymi zależnościami przedstawionymi w literaturze [9].

Wprowadzona do bazy SURDAT 2 baza NIST (National Institute of Standards and Technology z Boulder Colorado, USA) właściwości termofizycznych i mechanicznych wzbogaca bazę o dodatkowe właściwości lutów bezołowiowych.

Podobnie jak pierwsza wersja bazy danych lutów bezołowiowych SURDAT, nowa baza SURDAT 2 będzie udostępniona bezpłatnie na stronie internetowej IMIM PAN www.imim.pl.

Prace poszerzające bazę o nowe stopy oraz właściwości i modelowanie są cały czas kontynuowane i zmagają się do wydania w języku angielskim trzeciej edycji książkowej i elektronicznej.

Autorzy planują w przyszłości odejście od tworzenia bazy jako aplikacji desktopowej i utworzenie nowej bazy SURDAT, która będzie bezpłatną aplikacją internetową podobnie jak utworzona w 2012 roku termodynamiczna baza danych stopów Entall [10].

Pomimo wieloletnich badań różnych bezołowiowych stopów lutowniczych, które prowadzone są w wielu ośrodkach badawczych na świecie, nie udało się znaleźć zamiennika dla tradycyjnych lutów cynowo-ołowiowych, który miałby zbliżone do nich właściwości lutownicze.

Literatura

- [1] Moser Z., Gašior W., Dębski A., Pstruś J., SURDAT Database of Lead-free Soldering Materials, Institute of Metallurgy and Materials Science, PAS, 2007, ISBN 83-60768-01-3, OREKOP, Kraków, 2007.
- [2] Moser Z., Gašior W., Dębski A., Pstruś J., SURDAT 2 Baza danych właściwości fizykochemicznych wybranych lutów, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, 2012, ISBN 978-83-60768-04-4, Eikon Plus, Kraków, 2012.
- [3] Moelwen-Hughes E. A., Physical Chemistry. Pergamon Pres, Oxford•London•New•York•Paris, 1961.
- [4] Morita Z., Iida T., Ueda M., Tetsu-to-Hagane, 64, 1976, 629.
- [5] Seetharaman S., Sichen D., Metall. Mater. Trans., 25B, 1994, 589.
- [6] Kozlov L. Y., Romanov L. M., Petrov N. N., Izv. Vuzov. Chernaya Metall., 3, 1983, 7.
- [7] Kaptay G., Proc. of microCAD 2003, Int. Conf. Section: Metallurgy, Univ. of Miskolc, Hungary, 2003, 23.
- [8] COST Action 531 – Atlas of Phase Diagrams for Lead – Free Soldering, ISBN 978-80-86292-28-1.
- [9] Gebhardt E., Becker M. und Trägner E., Z. Metallkde, 44, 1953, 379.
- [10] Dębski A., Arch. Metall. Mater., 2013 (przyjęta do druku).

Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za finansowanie projektu „Rozwijanie bazy SURDAT o pomiary lepkości i ocenę zwilżalności Cu lutami bezołowiowymi, Projekt MSWN 4582/BT08/2007/33 oraz projektu „Równowagi fazowe w układzie Bi-In-Sn-Zn”, Decyzja Nr 4572/B/T02/2009/37, Projekt Nr N N507 457237, które przyczyniły się do powstania i wzbogacenia bazy danych SURDAT 2.