



IRANIAN FOUNDRYMEN'S
SOCIETY

Founding Research Journal

Production and Characterization of SAC-xAl Lead Free Nanocomposite Solder via Melt-Spinning Technique

Saeid Mohammadyari ¹, Rouhollah Tavakoli ^{2*}

1. M.Sc. Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology.

2. Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology.

Received 4 March 2018
Accepted 11 April 2018

Abstract:

The aim of the present study is to produce Sn base lead-free nanocomposite solders reinforced by nanoparticles with rapid solidification technique and compare their mechanical, electrical and thermal properties with conventional SAC (Sn-3.8Ag-0.7Cu) solder. Therefore, four lead-free soldering alloys Sn-3.8Ag-0.7Cu-XAl (X = 0, 0.25, 0.5, 1) were alloyed using a vacuum arc remelting (VAR) furnace. Then with melt spinning technique ribbons of nanocomposite solders reinforced with Cu₆Sn₅ and Ag₃Sn intermetallic compounds nanoparticle were manufactured. The microstructural, mechanical, electrical and thermal properties of these nanocomposite solders were investigated using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Vickers hardness method, four-point resistance measurement method and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed the uniform distribution of nanoparticles intermetallic compounds Cu₆Sn₅ and Ag₃Sn in the solder matrix and a 30% significant increase of micro-hardness, negligible variation in the specific electrical resistance, and a 3 degrees increase in the melting temperature of the new nanocomposite solder compared to conventional SAC solder.

Keywords:

Solder,
Lead-free,
Nanocomposite,
Rapid solidification,
Melt spinning.

Journal homepage: www.foundingjournal.ir

Please cite this article using:

Mohammadyari S., Tavakoli R., Production and Characterization of SAC-xAl Lead Free Nanocomposite Solder via Melt-Spinning Technique, in Persian, Founding Research Journal, 2018, 1(3) 171-180.
DOI: 10.22034/frj.2018.121022.1032

* Corresponding Author:

Rouhollah Tavakoli, Associate Professor

Address: Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology,
P.O. Box 11365-9466, Azadi Ave, Tehran, Iran. Tel: +98 21 6616 5209.

E-mail: rtavakoli@sharif.ir



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

تولید و مشخصه‌یابی لحیم نرم نانوکامپوزیتی بدون سرب SAC-XAl به روش مذاب ریزی با دیسک میرد

سعید محمدیاری^۱، روح‌ا... توکلی^{۲*}

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف. saeid_mohammadyari@alum.sharif.edu

۲- دانشیار دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف. rtavakoli@sharif.ir (نویسنده مکاتبه کننده)

چکیده:

دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۳

پذیرش: ۱۳۹۷/۰۱/۲۲

هدف از تحقیق حاضر، تولید لحیم‌های نرم نانوکامپوزیتی بدون سرب پایه قلع تقویت شده با نانو ذرات به روش انجماد سریع و مقایسه خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی آنها با لحیم معمولی SAC(Sn-3.8Ag-0.7Cu) است. در این راستا، چهار آلیاژ لحیم نرم بدون سرب ($x=0, 0.25, 0.5, 1$) با استفاده از کوره ذوب مجدد قوس الکتریکی تحت خلاء (VAR) آلیاژسازی شد. سپس توسط تکنیک انجماد سریع مذاب ریزی با دیسک میرد، ریبون‌های لحیم‌های نرم بدون سرب نانوکامپوزیتی تقویت شده با نانو ذرات ترکیبات بین فلزی Ag_3Sn و Cu_6Sn_5 به روش درجا تولید شد. خواص ریزساختاری، مکانیکی، الکتریکی و حرارتی این لحیم‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس، آزمون‌های میکروسختی سنجی، مقاومت سنج پروب ۴ نقطه‌ای و گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC) بررسی شد. نتایج بدست آمده حاکی از توزیع یکنواخت نانو ذرات ترکیبات بین فلزی Ag_3Sn و Cu_6Sn_5 در زمینه لحیم و افزایش قابل توجه ۳۰ درصدی میکروسختی، عدم تغییر مقاومت الکتریکی ویژه و افزایش حداکثر ۳ درجه‌ای دمای ذوب لحیم‌های نانوکامپوزیتی جدید نسبت به لحیم‌های معمولی SAC است.

واژه‌های کلیدی:

لحیم نرم، بدون سرب، نانوکامپوزیت، انجماد سریع، مذاب ریزی.

۱- مقدمه

حرارتی بالاتر نسبت به دیگر لحیم‌های بدون سرب، یک انتخاب جذاب به حساب می‌رود. اخیراً با افزودن نانو ذرات تقویت کننده به زمینه لحیم، گروه جدیدی از لحیم‌ها با عنوان لحیم‌های نانو کامپوزیتی توسعه یافته است [۴،۵]. روش‌های متنوعی از جمله روش‌های اختلاط مکانیکی و روش‌های درجا برای تولید لحیم‌های نانو کامپوزیتی ارائه شده است. روش‌های اختلاط مکانیکی خود شامل اختلاط خمیر لحیم با نانو ذرات تقویت کننده، اختلاط پودر عنصری لحیم با نانو ذرات تقویت کننده، اختلاط پودرهای آلیاژی لحیم با نانو ذرات تقویت کننده و اختلاط آلیاژ لحیم مذاب با نانو ذرات تقویت کننده است. آسان‌ترین راه تولید لحیم‌های نانو کامپوزیتی داخل کردن مکانیکی نانو ذرات تقویت کننده به خمیر لحیم است. Liu و همکارانش [۶] برای تولید لحیم نانوکامپوزیتی ذرات SiC با قطر ۲۰ nm را با خمیر لحیم Sn-3.8Ag-0.7Cu به صورت مکانیکی

لحیم‌کاری یکی از روش‌های ایجاد اتصال است که با استفاده یک فلز مذاب به عنوان پرکننده (فیلر) به سطوح اتصال موجب تشکیل پیوند متالورژیکی بین فیلر و اجزاء اتصال می‌شود. لحیم‌های نرم به لحیم‌هایی گفته می‌شود که نقطه ذوب آنها کمتر از $400^{\circ}C$ باشد [۱].

سرب توسط سازمان حفاظت محیط زیست به عنوان یکی از ۱۷ ماده شیمیایی سمی که بزرگترین اثرات جبران ناپذیر را برای انسان‌ها و محیط زیست ایجاد می‌کنند، اعلام شد [۲]. از جولای سال ۲۰۰۶، طبق مصوبه اتحادیه اروپا درباره تجهیزات و قراضه‌های الکترونیکی و منع مواد پرخطر مقرر شد که لحیم مورد استفاده در تجهیزات الکترونیکی فاقد سرب باشد. از این رو لحیم متداول، یعنی لحیم Sn-37Pb دیگر نمی‌توانست مورد استفاده قرار گیرد [۳]. لحیم Sn-3.8Ag-0.7Cu (SAC) به دلیل خواص مکانیکی و

پلاستیک نظیر نورد در حین فرایند تولید استفاده می‌شود. آقای Lee و همکارانش [۱۴] لحیم نانوکامپوزیتی تقویت شده با نانو ذرات Cu_6Sn_5 را با این روش تولید کردند. Shen و همکارانش [۱۵] با ریخته‌گری مذاب آلیاژ لحیم Sn-3.5Ag در قالب مسی آب‌گرد، لحیم نانوکامپوزیتی تولید کردند. Shalaby [۱۶] لحیم‌های نانوکامپوزیتی Sn-0.7Cu-0.5X ($X=\text{In, Cr, Ni}$) را با مذاب ریزی بر روی دیسک مسی دوار با سرعت خطی 30 m/s تولید کرد. وی نشان داد که افزودن عناصر In، Cr و Ni به آلیاژ Sn-0.7Cu و مذاب ریزی آن سبب تشکیل ترکیبات بین‌فلزی In_3Sn ، $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ و NiSn در فاز زمینه Sn (β) شده که نقش موثری در افزایش میکروسختی لحیم یوتکتیک Sn-0.7Cu دارد و همچنین دمای ذوب لحیم نانو کامپوزیتی با افزودن عناصر In، Cr و Ni کاهش می‌یابد. Shalaby و همکارانش [۱۷] برای تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی Sn-9Zn-XAl ($X=1$ to 5) پس از آلیاژسازی از دستگاه مذاب ریزی با دیسک مبرد استفاده کردند. آنها به این نتایج دست یافتند که افزودن مقادیر خیلی کم Al به آلیاژ لحیم Sn-9Zn سبب اصلاح اندازه دانه آن می‌شود و دمای ذوب لحیم نانوکامپوزیتی به واسطه داشتن ۴ درصد وزنی Al کمتر از دمای ذوب آلیاژ لحیم Sn-9Zn است و با افزایش درصد Al در آلیاژ لحیم یوتکتیک Sn-9Zn میزان سختی و مقاومت الکتریکی لحیم‌های نانوکامپوزیتی افزایش می‌یابد.

در پژوهش حاضر، برای اولین بار لحیم‌های نانوکامپوزیتی $\text{Sn-3.8Ag-0.7Cu-XAl}$ ($X=0, 0.25, 0.5, 1$) به روش انجماد سریع درجا از نوع مذاب ریزی با دیسک مبرد تولید شد. پس از تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی خواص میکروساختاری، مکانیکی، حرارتی و الکتریکی آنها مشخصه‌یابی شد و با لحیم‌های معمولی Sn-3.8Ag-0.7Cu مقایسه شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- ساخت آلیاژهای لحیم نرم

برای تولید آلیاژهای لحیم نرم بدون سرب عناصر قلع، نقره، مس و آلومینیم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد استفاده شد. به منظور آلیاژسازی با خلوص بالا و حداقل اکسیداسیون و آلودگی از کوره ذوب مجدد قوس الکتریکی تحت خلاء با

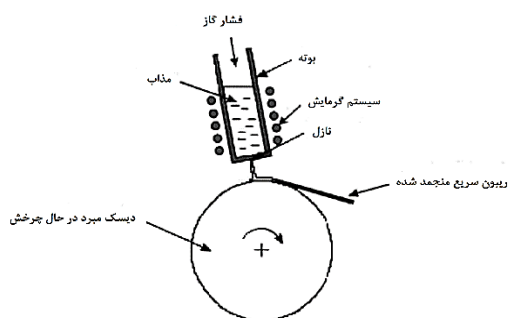
مخلوط کردند. Chuang و همکارانش [۷] برای بهبود خواص لحیم بدون سرب Sn-3.5Ag-0.5Cu به روش اختلاط مکانیکی از نانو ذرات آلومینا استفاده کردند. Tsao و همکارانش [۸] با استفاده از اختلاط مکانیکی نانو ذرات آلومینا با لحیم Sn-3.5Ag-0.5Cu نانوکامپوزیتی تولید کردند. Tai و همکارانش [۹] لحیم نانو کامپوزیتی را با اختلاط مکانیکی خمیر لحیم Sn-0.7Cu و نانو ذرات نقره تولید کردند. یکی دیگر از فرایندهای ساخت این لحیم‌ها اختلاط پودر عنصری لحیم با نانو ذرات تقویت کننده است. Kao و همکارانش [۱۰] برای تولید لحیم‌های نانو کامپوزیتی Sn-Ag-Ni و Sn-Ag-Cu، نانو ذرات Ni_3Sn_4 و Cu_6Sn_5 را با پودرهای خالص قلع و نقره و فلاکس روزین نیمه فعال مخلوط کردند و در دمای اتاق هم‌زدند تا لحیم نانو کامپوزیتی تولید شود. روش مکانیکی سوم، اختلاط پودرهای آلیاژی لحیم با نانو ذرات تقویت کننده است. Shi و همکارانش [۱۱] پودر آلیاژی Sn-0.7Cu را با نانو ذرات تقویت کننده نقره و مس مخلوط کردند. چهارمین روش، اختلاط مکانیکی در تولید لحیم‌های نانو کامپوزیتی، اختلاط آلیاژ لحیم مذاب با نانو ذرات تقویت کننده است.

Shen و همکارانش [۱۲] لحیم نانو کامپوزیتی از نوع Sn-3.5Ag-2ZrO_2 را با افزودن ۲ درصد وزنی نانو ذرات ZrO_2 به مذاب Sn-3.5Ag تولید کردند. بزرگترین مشکل در تولید این لحیم‌ها، عدم توزیع یکنواخت فاز نانو ذره تقویت کننده در زمینه لحیم و آگلومره شدن نانو ذرات است که منجر شده لحیم‌های تولیدی خواص و کارایی مطلوب خود را نداشته باشند. روش‌های متفاوت دیگر که در تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی استفاده می‌شود، روش‌های درجا هستند که در این روش‌ها، فاز نانو ذره تقویت کننده در حین اعمال فرایند بر روی لحیم به صورت فازهای بین‌فلزی در ابعاد نانو در آن ایجاد می‌شود. در این روش‌ها، برای تولید لحیم نانو کامپوزیتی از نانو ذرات تقویت کننده خارجی استفاده نمی‌شود. از این رو، مشکل عدم توزیع یکنواخت فاز نانو ذره تقویت کننده در زمینه لحیم و آگلومره شدن نانو ذرات تا حدود بسیار زیادی برطرف شده است. تا اکنون دو نوع روش درجا تغییر شکل پلاستیک و روش درجا با استفاده از فرایند انجماد سریع برای تولید لحیم‌های نانو کامپوزیتی توسعه یافته است و جزئیات کمی از این روش‌ها در مقالات اشاره شده است [۱۳]. در روش درجا، تغییر شکل پلاستیک از تکنیک‌های تغییرشکل

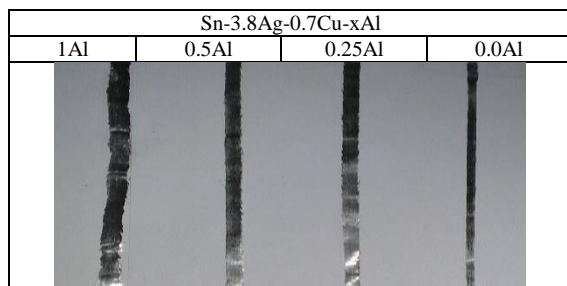
۲-۲- تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی به روش درجا انجماد سریع

پس از تولید شمش‌های آلیاژهای لحیم به منظور تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی به روش درجا انجماد سریع از دستگاه مذاب ریسی با دیسک مبرد مسی استفاده شد. در هر بار مذاب ریسی مقادیر ۵gr از هر آلیاژ درون بوته دستگاه قرار داده می‌شد سپس با استفاده از پمپ خلاء روتاری و دیفیوژنی محفظه دستگاه خلاء می‌شد و سپس با روشن کردن سیستم چرخش دیسک و منبع تغذیه دستگاه بر اثر پدیده القای الکترومغناطیس حاصل از جریان متناوب $70A-0$ و ولتاژ حداکثر $3 \times 380V$ نمونه‌ها درون نازل کوارتزی ذوب شده و به محض ذوب شدن با تزریق گاز آرگون با فشار ۴۰۰ میلی بار مذاب بر روی دیسک مبرد مسی دوار با سرعت خطی $17-22m/s$ با قطر ۲۰cm تزریق می‌شد، در نهایت آلیاژهای لحیم مذاب به شکل ریبون (نوار) پیوسته با ابعاد مناسب تولید شدند. شمایی از این فرایند مذاب ریسی در شکل (۳) نشان داده شده است.

نوارهای نانوکامپوزیتی همه‌ی آلیاژهای لحیم نرم بدون سرب $Sn-3.8Ag-0.7Cu-xAl$ ($X=0, 0.25, 0.5, 1$) تولید شده با دستگاه مذاب ریسی با دیسک مبرد در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۳- شمایی از فرایند مذاب ریسی با دیسک مبرد در تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی در این پژوهش



شکل ۴- لحیم‌های نانوکامپوزیتی $SAC-xAl$ تولید شده به روش درجا مذاب ریسی با دیسک مبرد مسی

میزان خلاء 10^{-5} Torr استفاده شد، که تصویری از این کوره در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- کوره ذوب مجدد قوس الکتریکی تحت خلاء استفاده شده در این پژوهش.



شکل ۲- شمش‌های آلیاژی لحیم نرم SAC-xAl تولید شده با کوره ذوب مجدد قوس الکتریکی تحت خلاء.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی شمش‌های تولید شده.

علامت اختصاری	ترکیب لحیم
SAC	Sn-3.8Ag-0.7Cu
SAC-0.25 %wt Al	Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.25Al
SAC-0.5 %wt Al	Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.5Al
SAC-1 %wt Al	Sn-3.8Ag-0.7Cu-1Al

به منظور تولید شمش‌های آلیاژی لحیم نرم متناسب با ترکیب شیمیایی جدول (۱)، ابتدا مقادیری از فلزات Al، Cu و Ag توسط ترازوی دیجیتال با دقت چهار رقم اعشار وزن شد، سپس جهت ذوب و آلیاژسازی در کوره VAR قرار داده شد.

به منظور یکنواخت شدن ترکیب شیمیایی شمش‌های آلیاژی، چهار مرتبه ذوب مجدد شده و در نهایت شمش‌های آلیاژی لحیم نرم با ترکیب شیمیایی مدنظر به شکل استوانه‌هایی با ارتفاع ۵۰mm و قطر ۹mm و وزن ۲۰gr تولید شد، که تصویری از این شمش‌ها در شکل (۲) نشان داده شده است.

در میان این چهار لحیم نانو کامپوزیتی، لحیم‌های SAC و SAC-0.25Al دارای نانو ذرات فاز ترکیبات بین‌فلزی Cu_6Sn_5 ، Ag_3Sn و فاز زمینه لحیم $\text{Sn}(\beta)$ است و لحیم‌های SAC-05Al و SAC-1Al دارای نانو ذرات فاز ترکیبات بین فلزی Cu_6Sn_5 و فاز زمینه لحیم $\text{Sn}(\beta)$ است. با افزایش درصد آلومینیم افزوده شده به آلیاژ لحیم نرم SAC از ۰/۲۵ درصد وزنی بیشتر و مذاب ریزی آن، نانو ذرات ترکیبات بین فلزی Ag_3Sn در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوهای پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود. همچنین اندازه ترکیبات بین فلزی Cu_6Sn_5 کاهش یافته است. از آنجا که در این پژوهش تمام پارامترهای موثر در تولید چهار لحیم نانو کامپوزیتی تولید شده به روش مذاب ریزی به جز درصد آلومینیم، ترکیب شیمیایی یکسان در نظر گرفته شده است. همچنین تحقیق مشابهی در زمینه تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی SAC-XAl به روش مذاب ریزی صورت نگرفته است نمی‌توان در مورد علت عدم تشکیل ترکیب بین فلزی Ag_3Sn و کاهش رشد ترکیبات بین فلزی Cu_6Sn_5 با افزایش درصد آلومینیم به آلیاژ لحیم از ۰/۲۵ درصد وزنی بیشتر با قاطعیت نظر داد، اما به نظر می‌رسد با افزایش درصد آلومینیم افزوده شده به آلیاژ لحیم نرم SAC از ۰/۲۵ درصد وزنی بیشتر و مذاب ریزی آن به طور همزمان، اکتیویته و ضریب نفوذ اتم‌های قلع کاهش یافته است. که این باعث کاهش رشد ترکیبات بین فلزی Cu_6Sn_5 و عدم تشکیل ترکیبات بین فلزی Ag_3Sn شده است. در تحقیقی که توسط Li و همکارانش [۱۸] انجام شد، آنها با افزودن ۱ درصد وزنی آلومینیم به لحیم‌های معمولی Sn-3.5Ag ، 100Sn و SAC مشاهده کردند که رشد ترکیبات بین فلزی Cu_6Sn_5 تشکیل شده در فصل مشترک لحیم و زیر لایه مسی به دلیل کاهش اکتیویته و ضریب نفوذ اتم‌های قلع کاهش بسیار شدیدی می‌یابد. همچنین در تحقیقی که توسط بوزنبرگ و همکارانش [۱۹] در بررسی اثر افزایش درصد Al در لحیم معمولی Sn-3.5Ag-0.95Cu انجام شد. افزایش درصد Al در این لحیم تا ۰/۲۵ وزنی تاثیری بر روی تشکیل نشدن ترکیب بین فلزی Ag_3Sn نداشت چرا که در الگوی پراش پرتو ایکس آن مشابه با الگوهای پراش پرتو ایکس لحیم‌های نانو کامپوزیتی SAC و SAC-0.25Al پیک‌های پراش فاز Ag_3Sn مشاهده می‌شدند.

۲-۳- مشخصه‌یابی خواص لحیم‌های نانوکامپوزیتی تولید

شده به روش درجا انجماد سریع مذاب ریزی

پس از تولید ریون‌های لحیم‌های نرم نانوکامپوزیتی مدنظر، برای مطالعات میکروساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. همچنین از دستگاه XRD مدل X'Pert PRO MPD با لامپ تولید اشعه ایکس (Cu-K α) با طول موج ۱.۵۴۲Å برای تحلیل فازی استفاده شد. برای تعیین میکروسختی لحیم‌های نانوکامپوزیتی تولید شده، پس از مانت سرد کردن آنها از دستگاه میکروسختی سنج ویکرز تحت بار ۲۵ گرم و زمان بارگذاری ۱۵ ثانیه استفاده شد.

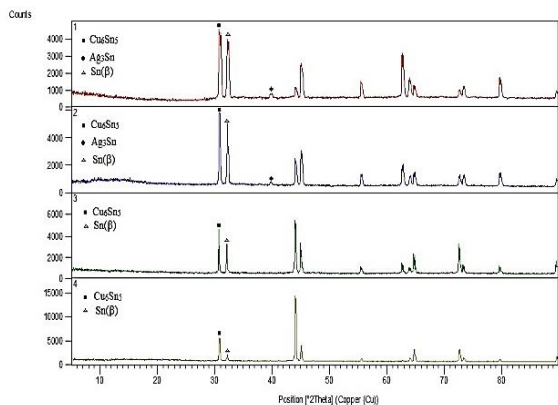
مقاومت الکتریکی ویژه لحیم‌های نانوکامپوزیتی تولید شده به روش مذاب ریزی با بهره‌گیری از روش پروب ۴ نقطه‌ای محاسبه شد. در این آزمون، ریون‌های لحیم نانوکامپوزیتی پس از تمیزکاری سطحی تحت جریان ۱A قرار گرفتند و میزان افت ولتاژ در طول نمونه، اندازه‌گیری شد.

از دستگاه گرماسنجی افتراقی مدل TGA/DSC1 ساخت شرکت Mettler Toledo برای مشخص کردن نحوه تغییرات احتمالی نقطه ذوب لحیم‌های نانوکامپوزیتی تولید شده به روش درجا انجماد سریع و مذاب ریزی با دیسک مبرد استفاده شد. قسمت‌هایی از ریون‌های لحیم نانوکامپوزیتی به وزن ۵۸mg آماده‌سازی شد و در داخل بوتله‌های آلومینایی بسیار کوچک تحت اتمسفر محافظ گاز نیتروژن با فشار ۷۵ml/min با نرخ گرمایش ۱۰°C/min تا دمای ۲۵۰°C تحت حرارت قرار گرفتند.

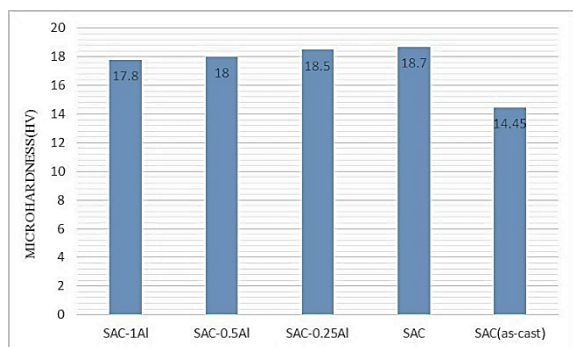
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریز ساختار

در شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و در شکل (۶) الگوهای پراش پرتو ایکس XRD برای لحیم‌های نرم نانوکامپوزیتی (X=0,0.25,0.5,1) SAC-XAl تولید شده به روش درجا انجماد سریع با تکنیک مذاب ریزی با دیسک مبرد مسی نشان داده شده است. براساس این نتایج، هر چهار آلیاژ لحیم همان‌طور که انتظار می‌رفت، دارای نانو ذرات ترکیبات بین‌فلزی هستند که نقش ذرات تقویت کننده را ایفا می‌کنند، که به واسطه سرعت انجماد بالا و نفوذ کوتاه برد عناصر آلیاژی و کوتاه بودن زمان رشد در ابعاد نانومتری در ریزساختار ایجاد شده‌اند.



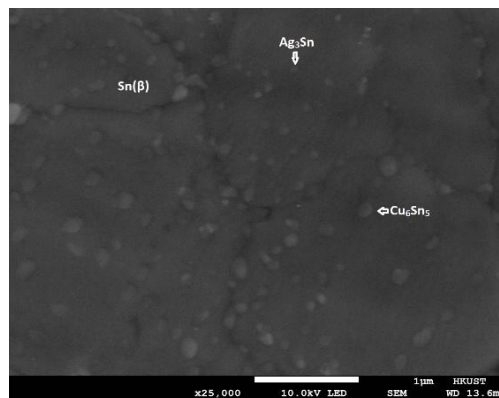
شکل ۶- الگوهای پراش پرتو ایکس لحیم‌های نانوکامپوزیتی: (۱) SAC، (۲) SAC-0.25Al، (۳) SAC-0.5Al، (۴) SAC-1Al



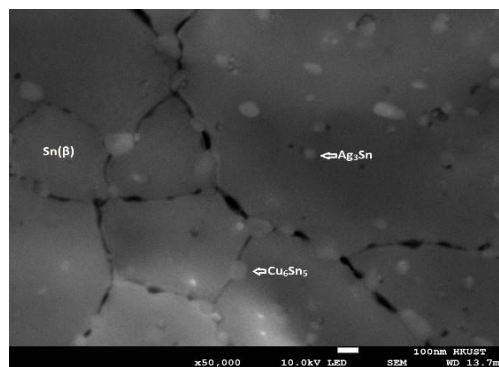
شکل ۷- نتایج حاصل از آزمون میکروسختی سنجی لحیم‌های نانوکامپوزیتی SAC-xAl و مقایسه آنها با لحیم معمولی SAC.

۳-۲- ارزیابی سختی لحیم‌های نرم نانوکامپوزیتی
 نتایج آزمون میکروسختی سنجی بر روی لحیم‌های نرم نانوکامپوزیتی (SAC-xAl (X=0,0.25,0.5,1) تولید شده به روش درجا انجماد سریع از نوع مذاب ریسی با دیسک مبرد به صورت مقایسه ای با آلیاژی لحیم نرم معمولی SAC در شکل (۷) ارائه شده است. با مذاب ریسی آلیاژ لحیم یوتکتیکی SAC و تولید لحیم نانوکامپوزیتی SAC میزان سختی آن از ۱۴/۴۵ ویکرز به ۱۸/۷ ویکرز افزایش می‌یابد، همچنین با افزودن آلومینیم به این آلیاژ لحیم نرم تا ۱ درصد وزنی و مذاب ریسی آن، کماکان میکروسختی لحیم‌های نانوکامپوزیتی تولید شده SAC-xAl نسبت به لحیم ریختگی معمولی SAC حداکثر ۲۸ درصد بیشتر است.

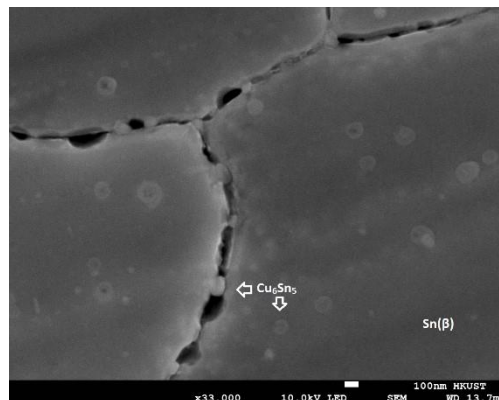
دلیل افزایش قابل توجه میکروسختی لحیم‌های نانوکامپوزیتی تولید شده به روش مذاب ریسی SAC-xAl (x=0, 0.25, 0.5, 1) نسبت به لحیم‌های ریختگی معمولی SAC، حضور نانو ذرات ترکیبات بین‌فلزی Cu₆Sn₅ و Ag₃Sn است که حین فرایند انجماد سریع در دستگاه



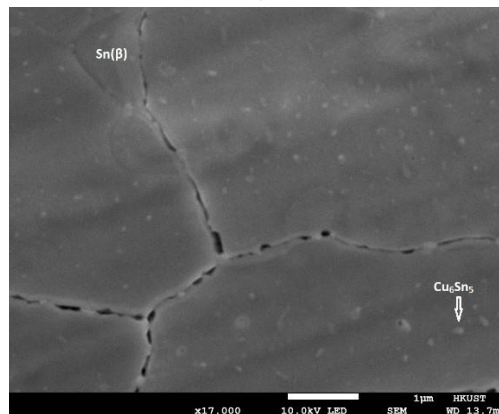
الف



ب



پ



ت

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لحیم‌های نانوکامپوزیتی: الف) SAC، ب) SAC-0.25Al، پ) SAC-0.5Al و ت) SAC-1Al

الکتریکی ویژه (ρ) با روش پروب ۴ نقطه‌ای مورد استفاده قرار گرفت، در جدول (۲) ارائه شده است. مقاومت الکتریکی ویژه لحیم‌های نانوکامپوزیتی SAC-XAl تولید شده به روش مذاب ریسی و لحیم‌های معمولی SAC و Sn-37Pb به صورت مقایسه‌ای در جدول (۳) نشان داده شده است.

جدول ۲- ابعاد لحیم‌های نانوکامپوزیتی (X=0,0.25,0.5,1) SAC-XAl برای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی ویژه.

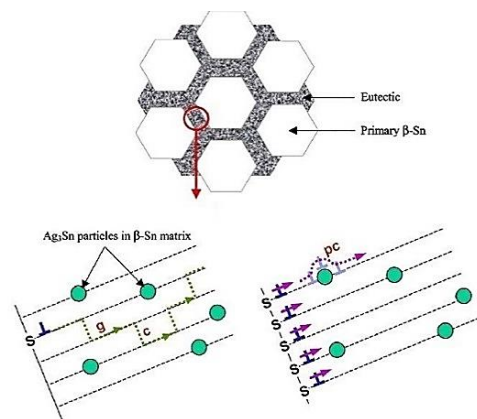
لحیم	عرض (mm)	طول (mm)	ضخامت (μm)
SAC	۲/۵	۵۰	۴۹
SAC-0.25Al	۵	۵۰	۳۲
SAC-0.5Al	۴/۵	۵۰	۳۵
SAC-1Al	۶	۵۰	۳۹

جدول ۳- مقاومت الکتریکی ویژه لحیم‌های نانوکامپوزیتی مذاب ریسی شده (X=0,0.25,0.5,1) SAC-XAl و لحیم‌های معمولی.

لحیم	مقاومت الکتریکی ویژه ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Sn-37Pb	۱۴/۵
SAC(as-cast)	۱۳/۲۰
SAC(Melt-Spun)	۱۳/۱۷
SAC-0.25 %wt Al (Melt-Spun)	۱۳/۲۵
SAC-0.5 %wt Al (Melt-Spun)	۱۳/۲۱
SAC-1 %wt Al (Melt-Spun)	۱۳/۲۷

با توجه به مقاومت الکتریکی ویژه لحیم‌های نانو کامپوزیتی تولید شده در این پژوهش، می‌توان به این مهم دست یافت که افزودن Al به لحیم SAC و افزایش درصد وزنی آن تا ۱ درصد وزنی و تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی SAC و SAC-XAl، تاثیر محسوسی در مقاومت الکتریکی لحیم یوتکتیک معمولی SAC ایجاد نمی‌کند. در تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی، عیب اصلی روش‌های اختلاط مکانیکی، نظیر اختلاط مکانیکی پودرهای لحیم با نانوذرات تقویت کننده، تشکیل حفرات و تخلخل‌های ذاتی است که در تحقیقات زیادی به آن اشاره شده است [۲۲، ۲۳]. از آنجا که تخلخل و حفرات به عنوان مناطق غیررسانا در جریان الکترونی عمل کرده و باعث کاهش قابل توجه هدایت الکتریکی لحیم‌ها و به تبع، افزایش مقاومت الکتریکی آنها می‌شود. از طرفی، افزودن نانوذرات تقویت کننده خارجی به لحیم باعث

مذاب ریسی به واسطه سرعت انجماد بالا و زمان بسیار کم برای نفوذ عناصر آلیاژی به صورت یکنواخت و کروی در زمینه لحیم تشکیل شده‌اند. این نانو ذرات، باعث محدود شدن تغییر فرم موضعی زمینه لحیم می‌شوند. از طرفی طبق تحقیقی که توسط Chromic و همکارانش [۲۰] انجام شد، میکروسختی ترکیبات بین فلزی تشکیل شده در لحیم معمولی SAC نظیر Cu_6Sn_5 و Ag_3Sn به ترتیب ۴۰ و ۱۸ برابر میکروسختی زمینه لحیم یعنی فاز $\text{Sn}(\beta)$ است. بنابراین این ترکیبات بین فلزی به عنوان فازهای تقویت کننده در لحیم به حساب می‌آیند و مقدار و توزیع این فازها نقش زیادی در میکروسختی لحیم‌ها بخصوص لحیم‌های نانوکامپوزیتی مذاب ریسی شده دارند. این نانو ذرات با مورفولوژی کروی و با توزیع بسیار همگن که در میکروساختار لحیم دارند مانع موثر برای حرکت نابجایی‌ها و حرکت مرز دانه ای قلمداد می‌شوند. در طرح شماتیکی شکل (۸) که توسط Dutta و همکارانش [۲۱] برای لحیم Sn-3.5Ag سریع منجمد شده، ارائه شد، محدود شدن حرکت نابجایی‌ها در زمینه لحیم توسط نانو ذرات ترکیبات بین فلزی Ag_3Sn نشان داده شده است، که سبب افزایش مقاومت به خزش و میکروسختی لحیم شده است.



شکل ۸- طرح شماتیکی از محدود شدن حرکت نابجایی‌ها به واسطه نانو ذرات ترکیبات بین فلزی Ag_3Sn در لحیم یوتکتیکی Sn-3.5Ag سریع منجمد شده [۲۱].

۳-۳- مقاومت الکتریکی ویژه لحیم‌های نانو کامپوزیتی مقاومت الکتریکی ویژه لحیم‌ها یکی از مهمترین خواص آنها در برقراری یک اتصال الکترونیکی است. ابعاد لحیم‌های نانوکامپوزیتی SAC-XAl تولید شده به روش درجا انجماد سریع از نوع مذاب ریسی که برای اندازه‌گیری مقاومت

جدول ۴- مقایسه دمای ذوب لحیم‌های نانوکامپوزیتی مذاب ریسی شده با SAC-XAl (X=0,0.25,0.5,1) با لحیم‌های معمولی.

لحیم	نقطه ذوب (°C)
Sn-37Pb	۱۸۳
SAC(as-cast)	۲۱۷
SAC(Melt-Spun)	۲۱۶/۱۸
SAC-0.25 %wt Al (Melt-Spun)	۲۱۸/۵۲
SAC-0.5 %wt Al (Melt-Spun)	۲۲۰/۳۶
SAC-1 %wt Al (Melt-Spun)	۲۱۹/۲۱

نیز به حساب می‌آید چرا که حداکثر دمای کاری که سیستم‌های الکترونیکی می‌توانند در آن دما کار کنند را تعیین کرده و از طرفی حداقل دمای لحیم‌کاری نیز به آن وابسته است. دمای ذوب الگوهای آنالیز گرماسنجی افتراقی چهار لحیم نانوکامپوزیتی تولید شده در این پژوهش و دمای ذوب لحیم‌های معمولی در جدول (۴) نشان داده شده است. در شکل (۹)، منحنی‌های بدست آمده از آزمون گرماسنجی افتراقی برای لحیم‌های نرم نانوکامپوزیتی SAC-xAl (x=0,0.25,0.5,1) نشان داده شده است.

همان‌طور که در جدول (۴) نیز مشاهده می‌شود، دمای ذوب لحیم نرم نانوکامپوزیتی SAC تولید شده به روش مذاب ریسی $216/18^{\circ}\text{C}$ است که کاهش $0/182^{\circ}\text{C}$ را نسبت به دمای ذوب لحیم ریخته‌گی معمولی SAC نشان می‌دهد. این درحالی است که دمای ذوب لحیم‌های نانوکامپوزیتی SAC تقویت شده با نانو ذرات خارجی-که معمولاً سرامیکی هستند- به دلیل حل شدن موضعی نانو ذرات در زمینه لحیم، چند درجه بیشتر از لحیم ریخته‌گی معمولی SAC است. اما دلیل کاهش دمای ذوب لحیم SAC طی فرایند انجماد سریع مذاب ریسی، ایجاد ساختار نانوکریستالی فازهای ترکیبات بین‌فلزی در زمینه لحیم به واسطه سرعت جوانه‌زنی بالا، سرعت رشد کم و زمان کم برای نفوذ اتم‌ها است. اتم‌های سطحی یک بلور یا کریستال معمولاً از عدد همسایگی یا عدد کوئوردیناسیونی پایینی برخوردار هستند و این اتم‌ها نیروی پیوند ضعیف‌تری نسبت به اتم‌های داخلی کریستال دارند. در نتیجه با افزایش تعداد اتم‌های سطحی کریستال در یک نمونه آلیاژی کریستالی به واسطه ایجاد ساختار نانوکریستالی، متوسط جابجایی اتم‌ها افزایش یافته و در نتیجه باعث شده ذوب زودتر اتفاق افتاده و دمای ذوب طبق معیار لیندرمن، اندکی کاهش یابد. معیار لیندرمن [۱۳] بیان می‌کند، هنگامی که متوسط جابجایی

افزایش جزئی مقاومت الکتریکی لحیم‌های نانوکامپوزیتی طبق رابطه (۱) می‌شود.

$$V_T = V_{pl} + V_r + V_p \quad (1)$$

در این رابطه V_T کسر حجمی مراکز پراش دهنده و منحرف کننده الکترون است که افزایش مقدار آن باعث افزایش مقاومت الکتریکی لحیم می‌شود V_{pl} و V_r ، V_p به ترتیب کسر حجمی حفرات، ذرات تقویت کننده خارجی و مناطق پلاستیک اطراف ذرات تقویت کننده است که V_{pl} خود از رابطه (۲) محاسبه می‌شود [۲۴].

$$V_{pl} = V_r \cdot (\alpha^3 - 1) \quad (2)$$

که α به اندازه و شکل ذرات تقویت کننده و نوع زمینه بستگی دارد. پس با توجه به این رابطه، افزایش درصد نانو ذرات تقویت کننده خارجی که در روش‌های اختلاط مکانیکی تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی استفاده می‌شود سبب افزایش V_{pl} و به تبع آن، افزایش V_T و مقاومت الکتریکی لحیم‌های نانوکامپوزیتی می‌شود. در تحقیقی که توسط باباقرانی و همکارانش انجام شد [۲۲]، افزودن نانوذرات اکسید قلع تا ۱ درصد وزنی به لحیم Sn-3.5Ag، مقاومت الکتریکی آن را به اندازه قابل توجهی افزایش می‌دهد. همچنین افزودن نانو ذرات فولرن به لحیم SAC و افزایش درصد وزنی آن باعث افزایش مقاومت الکتریکی لحیم نانوکامپوزیتی SAC می‌شود [۲۳]. اما در فرایند تولید لحیم‌های نانوکامپوزیتی SAC-xAl به روش مذاب ریسی با دیسک میرد نه مشکل تشکیل حفرات ذاتی (حفراتی که حین فرایندهای اختلاط مکانیکی در لحیم نانوکامپوزیتی ایجاد می‌شوند) و نه حضور نانو ذرات تقویت کننده خارجی وجود دارد. بنابراین مقاومت الکتریکی ویژه و به صورت کلی خواص الکتریکی لحیم نرم SAC با نانوکامپوزیت‌سازی به روش درجا مذاب ریسی و افزودن Al تا ۱ درصد وزنی تحت تاثیر قرار نگرفته و همچنان در محدوده مطلوبی قرار دارد.

۳-۳- تحولات حرارتی و نقطه ذوب لحیم‌های نانوکامپوزیتی

نقطه ذوب به عنوان یکی از ویژگی‌های بسیار مهم لحیم‌ها اثرات قابل توجهی بر قابلیت اطمینان اتصالات ایجاد شده در صنایع الکترونیک دارد. دمای ذوب یک مشخصه بحرانی

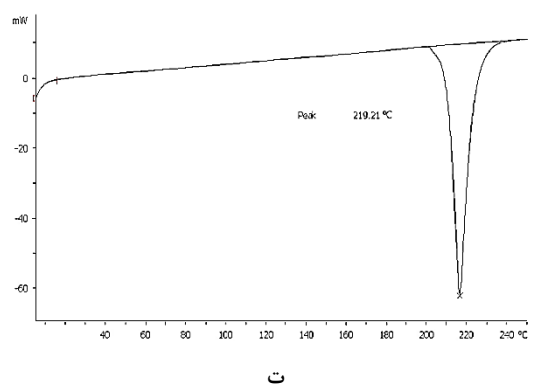
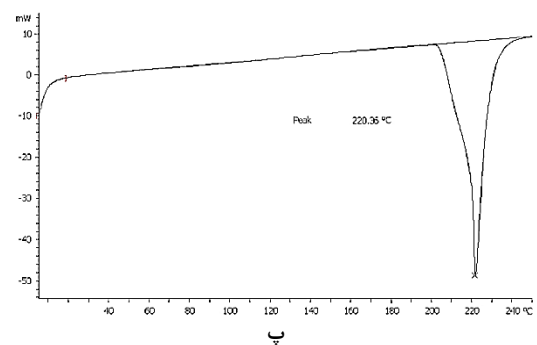
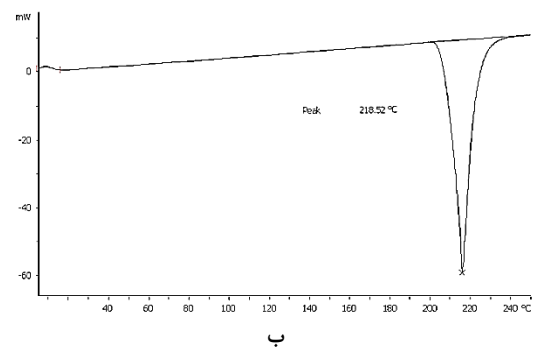
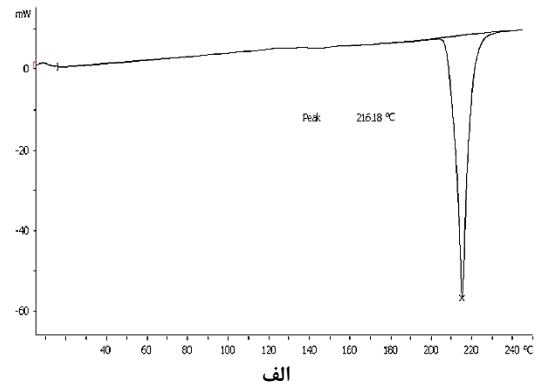
درجا انجماد سریع از نوع مذاب ریسی، دمای ذوب لحیم‌های SAC-xAl با افزایش مقدار آلومینیم تا ۱ درصد وزنی از $216/18^{\circ}\text{C}$ به $219/21^{\circ}\text{C}$ افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش این است که افزودن آلومینیم به آلیاژ لحیم نرم یوتکتیک Sn-3.8-Ag-0.7Cu سبب فاصله گرفتن از نقطه یوتکتیک سه‌تایی در دمای $T_{\text{eutectic}} = 217^{\circ}\text{C}$ می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- در لحیم‌های نرم نانوکامپوزیتی SAC-xAl نانو ذرات ترکیبات بین‌فلزی Cu_6Sn_5 و Ag_3Sn به واسطه سرعت جوانه‌زنی بالا، سرعت رشد کم و زمان کم برای نفوذ عناصر آلیاژی نقره، مس و آلومینیم به صورت درجا و با توزیع یکنواخت در زمینه لحیم ایجاد می‌شوند.
- ۲- با افزایش درصد وزنی آلومینیم اضافه شده به لحیم معمولی، SAC از ۰/۲۵ درصد وزنی بیشتر و مذاب ریسی آن، رشد ترکیبات بین‌فلزی Cu_6Sn_5 کاهش یافته و ترکیبات بین‌فلزی Ag_3Sn تشکیل نمی‌شود.
- ۳- میکروسختی لحیم‌های نانوکامپوزیتی SAC تولید شده به روش مذاب ریسی ۳۰ درصد بیشتر از لحیم ریختگی معمولی SAC است. که دلیل آن این است که نانو ذرات ترکیبات بین‌فلزی Cu_6Sn_5 و Ag_3Sn تشکیل و توزیع شده در زمینه لحیم نانو کامپوزیتی مانعی بر سر راه حرکت نابجایی‌ها ایجاد کرده و منجر به محدود شدن تغییر فرم موضعی لحیم می‌شود.
- ۴- مقاومت الکتریکی ویژه لحیم‌های نانوکامپوزیتی SAC-xAl تولید شده به روش انجماد سریع به روش مذاب ریسی با لحیم ریختگی معمولی SAC برابر است.
- ۵- دمای ذوب لحیم نرم یوتکتیکی SAC طی فرایند مذاب ریسی و تولید لحیم نانو کامپوزیتی SAC به میزان $219/21^{\circ}\text{C}$ کاهش می‌یابد، که این کاهش طبق معیار لیندرمن قابل توجیه است.

مراجع

- [1] Sona M., Prabhu K.N., Review on microstructure evolution in Sn-Ag-Cu solders and its effect on mechanical integrity of solder joints, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(9)3149–3169.
- [2] 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, Journal of Alloys and Compounds, 2004, 385(1–2) 119–125.



شکل ۹- الگوهای بدست آمده از آزمون گرماسنجی افتراقی برای لحیم‌های نانوکامپوزیتی: الف) SAC، ب) SAC-0.25Al، پ) SAC-0.5Al، ت) SAC-1Al

اتم‌ها در شبکه از کسر مشخصی از فاصله بین اتمی فراتر رود، ذوب اتفاق می‌افتد. با توجه به الگوهای بدست آمده از آزمون گرماسنجی افتراقی برای لحیم‌های نانوکامپوزیتی تولید شده به روش

- [19] Boesenberg A.J., Anderson I.E., Haringa J.L., Development of Sn-Ag-Cu-X solders for electronic assembly by micro-alloying with Al, *Journal of Electronic Materials*, 2012, 41(7)1868-1881.
- [20] Chromik R.R., Vinci R.P., Allen S. L., Notis M.R., Measuring the mechanical properties of Pb-free solder and Sn-based intermetallics by nanoindentation, *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 2003, 55(6)66-69.
- [21] Dutta I., Park C., Choi S., Impression creep characterization of rapidly cooled Sn-3.5Ag solders, *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 379(1-2) 401-410.
- [22] Babaghorbani P., Nai S.M.L., Gupta M., Reinforcements at nanometer length scale and the electrical resistivity of lead-free solders, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478(1-2)458-461.
- [23] Chen G., Wu F., Liu C., Chan Y.C., Effect of fullerene-C60 & C70 on the microstructure and properties of 96.5Sn-3Ag-0.5Cu solder, *Electronic Components & Technology Conference*, 2015, 1262-1267.
- [24] Nai S.M.L., Wei J., Gupta M., Effect of carbon nanotubes on the shear Strength and electrical resistivity of a lead-free solder, *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(4)515-522.
- [3] Ma H., Suhling J.C., A review of mechanical properties of lead-free solders for electronic packaging, *Journal of Materials Science*, 2009, 44(5)1141-1158.
- [4] Mhd-Noor E.E., Singh A., Review on the effect of alloying element and nanoparticle additions on the properties of Sn-Ag-Cu solder alloys, *Soldering & Surface Mount Technology*, 2014, 26(3)147-161.
- [5] Mhd Noor E.E., Mhd Nasir N. F., Idris S.R.A., A review: lead free solder and its wettability properties, *Soldering & Surface Mount Technology*, 2016, 28(3)125-132.
- [6] Liu P., Yao P., Liu J., Effect of SiC nanoparticle additions on microstructure and microhardness of Sn-Ag-Cu solder alloy, *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(6)874-879.
- [7] Chuang T.H., Wu M.W., Chang S.Y., Ping S.F., Tsao L.C., Strengthening mechanism of nano- Al_2O_3 particles reinforced Sn3.5Ag0.5Cu lead-free solder, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2011, 22(8)1021-1027.
- [8] Tsao L.C., Wu R. W., Cheng T.H., Fan K.H., Chen R. S., Effects of nano- Al_2O_3 particles on microstructure and mechanical properties of Sn3.5Ag0.5Cu composite solder ball grid array joints on Sn/Cu pads, *Materials & Design*, 2013, 50, 774-781.
- [9] Tai F., et al., Processing and creep properties of Sn-Cu composite solders with small amounts of nanosized Ag reinforcement additions, *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(11)1357-1362.
- [10] Kao S.T., Lin Y.C., Duh J.G., Controlling intermetallic compound growth in SnAgCu/Ni-P solder joints by nanosized Cu6Sn5 addition, *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(3) 486-493.
- [11] Shi Y. et al., Creep properties of composite solders reinforced with nano- and microsized particles, *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(4)507-514.
- [12] Shen J., Liu Y.C., Han Y.J., Tian Y.M., Gao H.X., Strengthening effects of ZrO_2 nanoparticles on the microstructure and microhardness of Sn-3.5Ag lead-free solder, *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(8)1672-1679.
- [13] Shen J., Chan Y.C., Research advances in nano-composite solders, *Microelectronics Reliability*, 2009, 49(3) 223-234.
- [14] Lee J. H., Park D. J., Heo J.N., Lee Y. H., Shin D. H., Kim Y.S., Reflow characteristics of Sn-Ag matrix in-situ composite solders, *Scripta Materialia*, 2000, 42(8)827-831.
- [15] Shen J., Liu Y.C., Gao H.X., In situ nanoparticle-reinforced lead-free Sn-Ag composite prepared by rapid solidification, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18, 463-468.
- [16] Shalaby R.M., Indium, chromium and nickel-modified eutectic Sn-0.7 wt% Cu lead-free solder rapidly solidified from molten state, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(9)6625-6632.
- [17] Shalaby R. M., et al, Effect of aluminum content on structure, transport and mechanical properties of Sn-Zn eutectic lead free solder alloy rapidly solidified from melt, *Journal of Advances in Physics*, 2015, 10(1)2641-2648.
- [18] Li J.F., Agyakwa P.A., Johnson C.M., Effect of trace Al on growth rates of intermetallic compound layers between Sn-based solders and Cu substrate, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 545, 70-79.