

# 凝固方式对 Sn-Bi 钎料组织和性能的影响

Effect of Solidification Mode on Microstructure and

Properties of Sn-Bi Solders

吕晓春<sup>1</sup>, 何 鹏<sup>1</sup>, 张斌斌<sup>2</sup>, 马 鑫<sup>3</sup>, 钱乙余<sup>1</sup>

(1 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室,

哈尔滨 150001; 2 中兴通讯股份有限公司, 广东 深圳 518057;

3 深圳亿钺达工业有限公司, 广东 深圳 518101)

LU Xiaochun<sup>1</sup>, HE Peng<sup>1</sup>, ZHANG Binbin<sup>2</sup>, MA Xin<sup>3</sup>, QIAN Yiyu<sup>1</sup>

(1 State Key Lab of Advanced Welding Production Technology, Harbin

Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2 ZTE Corporation,

Shenzhen 518057, Guangdong, China; 3 Yik Shing Tat Industrial

Co., Ltd., Shenzhen 518101, Guangdong, China)

**摘要:** 采用炉冷、空冷、水冷和液氮冷却方式以及外加磁场的方法研究不同的凝固方式对 Sn-Bi 钎料的冲击韧性和显微组织的影响。研究表明, 快速冷却与旋转磁场均能细化钎料合金的微观组织, 抑制粗大树枝晶的生长, 但快速冷却会造成 Bi 的偏析, 旋转磁场会造成组织不均。同时快速冷却与旋转磁场都会破坏含 Ge 合金的塑性改善机制, 造成含 Ag 合金中 Ag<sub>3</sub>Sn 相粗大, 而旋转磁场的离心力作用还会造成 Ag<sub>3</sub>Sn 相和 Bi 相的宏观偏析。在组织细化以及成分偏析的共同作用下, Sn-57Bi 共晶钎料的冲击韧性随冷却速率的增大呈现先增加后减少的趋势。

**关键词:** Sn-Bi 钎料; 凝固模式; 冲击韧性; 微观组织

**中图分类号:** TG115.28    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2010)10-0089-07

**Abstract:** Effects of different solidification modes, including of furnace cooling, air cooling, water cooling and liquid nitrogen cooling, and magnetic fields on the impact toughness and microstructure of Sn-Bi solders are studied. The results show that fast cooling and rotating magnetic fields were applied for refining the structure of the Sn-Bi solder. Although these technologies can refine the grain size, meanwhile they reduced the plasticity of the solder. For Sn-57Bi alloy fast cooling caused the segregation of Bi, and the rotating magnetic field lead to the structural heterogeneity. Both methods destroyed the strengthening mechanism of adding Ge and lead the Ag<sub>3</sub>Sn phase to become coarse. Furthermore, the centrifugal force of the rotating magnetic of the 43Sn-Bi-3.5Ag caused the increase of segregation. With the cooling rate increases, the toughness of Sn-57Bi eutectic solder increase firstly and then decrease due to the joint actions of structure refinement and segregation.

**Key words:** Sn-Bi solder; solidification mode; impact toughness; microstructure

近几十年来 Sn-Pb 钎料是现代制造业中, 尤其是家用电器、电子通讯及计算机等相关电子行业广泛应用的一种连接材料。然而随着先进器件封装技术的日新月异以及人们对环境污染的担忧, 这种传统的钎料已经不能满足生产和使用的要求。随着近几年各个国家无铅法案的相继颁布, 电子组装业中钎料合金的无铅化已经成为了一个不可逆转的趋势<sup>[1]</sup>。Sn-Bi 系钎料作为 Sn-Pb 钎料的候补者之一拥有诸多优点, 共晶 Sn-Bi 钎料的熔点仅为 139℃, Sn-Bi 系钎料能在 139~232℃宽熔点范围内形成, 其熔点最接近 Sn-37Pb 合

金, 因而其工艺兼容性最好<sup>[2]</sup>; Sn-Bi 系钎料在较宽的温度范围内与 Sn-Pb 有相同的弹性模量, 并且 Bi 的很多物理化学特性与 Pb 相似, Bi 的使用可以降低熔点、减少表面张力, Bi 的加入降低了 Sn 与 Cu 的反应速度, 所以有较好的润湿性<sup>[3]</sup>; Sn-Bi 系钎料含有较低的 Sn 含量, 从而降低了高锡风险(如锡须)<sup>[4]</sup>; 另外世界上 Bi 大量储备在中国, 更奠定了 Sn-Bi 系钎料在取代 Sn-Pb 钎料在中国具有广阔的发展前景。

Sn-Bi 作为一种理想的低温无铅钎料, 主要用于温度敏感元件的低温钎焊和一些使用温度要求不高的

场合。目前,针对  $\text{Sn-Bi}$  钎料的研究主要集中于通过添加第三元素<sup>[5-7]</sup>或添加相<sup>[8,9]</sup>对其工艺性能、力学性能以及连接可靠性的改善,对于  $\text{Sn-Bi}$  钎料自身由于凝固以及外部条件的不同对合金材料微观组织结构以及力学性能的影响方面尚没有研究报道。然而,凝固条件的改变对于钎料合金组织与性能影响是不容忽视的。因此,本工作重点研究了炉冷、空冷、水冷以及液氮冷却方式以及外加磁场的方法对  $\text{Sn-Bi}$  钎料组织和性能的影响规律,为  $\text{Sn-Bi}$  基钎料的实际应用建立数

据储备和奠定理论基础。

1 实验

1.1 原料及制备

原材料为纯度 99.99% 的  $\text{Sn}$ 、 $\text{Bi}$  铸锭合金。试验采用液氮冷却来实现快速冷却,并同时进行了  $\text{Sn-57Bi}$  钎料的炉冷、空冷和水冷实验以作对比。不同冷却方式所对应的冷却速率如表 1 所示。另外,为改善

表 1 不同冷却方式对应的冷却速率

Table 1 Corresponding to different cooling models of cooling rates

Cooling method	Furnace cooling	Air cooling	Water cooling	Liquid nitrogen cooling
Cooling rate/(K·s <sup>-1</sup> )	1.2×10 <sup>-2</sup>	6.5	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>

$\text{Sn-Bi}$  系钎料的微观组织结构,在钎料的凝固末端加载旋转磁场。外加磁场的旋转速率分别为 600, 1000, 1320r/min, 比较外加磁场对钎料的组织性能产生的影响。

1.2 钎焊界面组织结构分析

将用于显微组织观察的试件镶嵌在  $\text{Al}$  壳内,然后在 200, 400, 600, 800, 1000<sup>#</sup> 和 1500<sup>#</sup> 砂纸上逐级磨光,当试件表面划痕方向一致,间隔均匀时,在抛光机上进行抛光。采用金相显微镜(OLYMPUS GX71)和扫描电镜(HITACHI S-3400N)观察钎料合金和钎焊接头微观组织形貌;采用能谱仪(EDS, TN-4700)和 X 射线衍射仪(XRD, D/max-rb)进行物相分析。

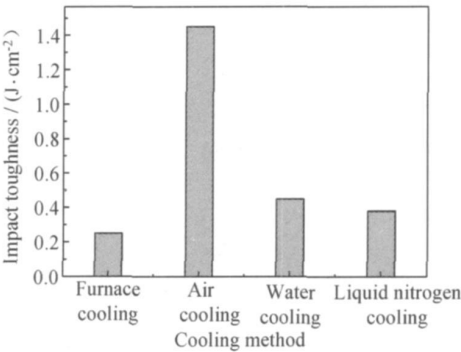


图 1 不同冷却速率下  $\text{Sn-57Bi}$  钎料的冲击韧性  
Fig. 1 Impact toughness of  $\text{Sn-57Bi}$  solder with different cooling rates

2 结果与讨论

2.1 冷却速率对  $\text{Sn-57Bi}$  钎料合金性能影响分析

2.1.1 不同冷却速率对  $\text{Sn-57Bi}$  钎料合金性能的影响

不同冷却速率下  $\text{Sn-57Bi}$  钎料冲击韧性的变化如图 1 所示。钎料的冲击韧性先随冷却速率的增加而上升,但到达一定速度后钎料的冲击韧性会急速下降。在液氮冷却下,钎料的冲击韧性虽然较炉冷时有一定的提高,但较空冷时已明显降低,材料呈现出明显的脆性。这表明钎料合金在快速冷却时,组织结构中可能产生了新的缺陷或者其他组织,从而使其对钎料冲击韧性的破坏作用超过了钎料组织细化的影响。从冲击韧性的变化趋势也可以看出,对于  $\text{Sn-57Bi}$  钎料合金,应当存在一个适当的冷却速率使钎料的冲击韧性超过空冷时所达到的数值,从而获得具有较好的力学性能钎料合金。

2.1.2 不同冷却速率对  $\text{Sn-57Bi}$  钎料合金微观组织的影响

不同冷却速率下,  $\text{Sn-57Bi}$  钎料合金的显微组织如图 2 所示。从形貌上看,随着冷却速率的加大,共晶结构逐渐变的不规则。如图 2(a) 所示在炉冷时,冷却速率较慢,结晶温度区间停留时间较长,原子在结晶时进行了充分的运动,晶粒进行了充分的生长,  $\text{Sn}$  与  $\text{Bi}$  十分均匀的以层片状隔行分布,层片大小均衡,平直度好。而采用空冷时,如图 2(b) 所示钎料仍保持共晶层片相隔的特征,但层片大小不均匀,出现了少量的先共晶相,平直度变坏,单片长度减小。随着冷却速率的继续加大,当采用水冷与液氮冷却时,如图 2(c), (d) 所示,  $\text{Sn}$  基先析出相变得十分粗大,同时在液氮冷却时可以发现较大块的  $\text{Bi}$  的偏析相,微观组织显得十分不均匀。表 2 为不同冷却条件下钎料中的元素构成,随着冷却速率的加大,  $\text{Sn}$  相中固溶的  $\text{Bi}$  增多,而  $\text{Bi}$  相中也有了少量的  $\text{Sn}$ ,这使得钎料成分向亚共晶方向偏转。

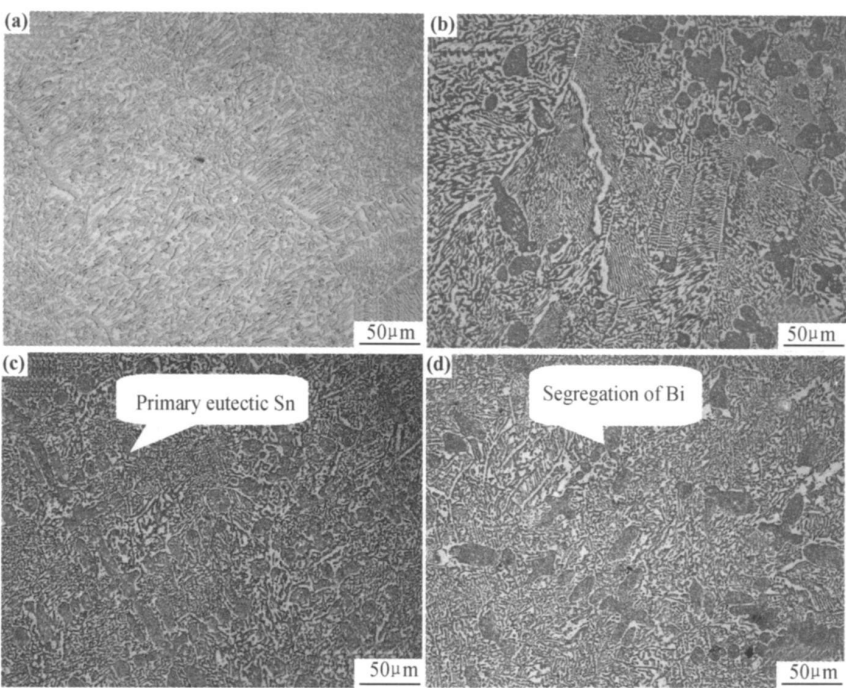


图 2 不同冷却方式下 Sn-57Bi 钎料显微组织  
(a) 炉冷; (b) 空冷; (c) 水冷; (d) 液氮冷却

Fig. 2 Microstructure of Sn-57Bi solder after different cooling methods  
(a) furnace cooling; (b) air cooling; (c) water cooling; (d) liquid nitrogen cooling

表 2 不同冷却速率下钎料中的成分(质量分数/ %)

Com position	Sn based phase			Bi based phase		
	Furnace	Air	Liquid nitrogen	Furnace	Air	Liquid nitrogen
	cooling	cooling	cooling	cooling	cooling	cooling
Sn	96.54	95.34	90.23	0	1.17	4.68
Bi	3.46	4.66	9.77	100	98.83	95.32

## 2.2 快速冷却对 Sn-Bi 系钎料合金性能的影响及分析

### 2.2.1 快速冷却对 43Sn-Bi-X 钎料合金力学性能的影响

快速冷却对 43Sn-Bi-X 钎料合金力学性能的影响结果如表 3 所示,从表 3 可见,加入合金元素的钎料在

快速冷却下,其冲击韧性与 Sn-Bi 共晶钎料一样有明显下降,同时屈服强度也有较大的下降。但是,加 Ge 合金在快速冷却时,其性能无论冲击韧性和屈服应力下降幅度都较加 Ag 合金要小。这可能与两者在钎料微观组织中的存在形式有关。

表 3 不同冷却速率下 Sn-Bi 钎料的力学性能

Com position	Average impact toughness/( J • cm <sup>-2</sup> )		Yield strength/ M Pa	
	Air cooling	Liquid nitrogen cooling	Air cooling	Liquid nitrogen cooling
Sn-57Bi	1.4521	0.3424	56.93	52.95
43Sn-Bi-3.5Ag	1.7346	0.5060	57.91	54.06
43Sn-Bi-1Ge	1.7257	0.9124	57.44	67.18

### 2.2.2 快速冷却对 43Sn-Bi-X 钎料合金微观组织的影响

液氮冷却下,43Sn-Bi-1Ge 与 43Sn-Bi-3.5Ag 钎料

的微观组织如图 3 所示。从图 3 看出,随着冷却速率的增大,含 Ge 钎料中,先共晶 Sn 的数量有所减少,形状大小也较空冷时小,共晶层片结构增多。这是由于

冷却速率的加大,使得先共晶 Sn 的生长受到限制,无法得到充分的生长,同时其容纳的 Bi 的数量减少,更多的 Bi 以共晶层片状析出。其中含 Ge 钎料合金中没有出现较多的 Bi 偏析相,再次证明 Ge 的存在可以调高 Bi 在 Sn 中的固溶度,从而减少了 Bi 的析出。而这也正是在快速冷却下,43SnBi1Ge 钎料合金冲击韧性优于 Sn57Bi 钎料的原因之一。而从图 3(b) 中可以看出,在快速冷却下,含 Ag 钎料合金微观组织出现了比较明显的细化,同时如 Sn57Bi 合金快冷时的情况,在基体中出现了比空冷时更大的、数量更多的

Sn 先共晶相,但是由于 Bi 的含量稍小,所以并没有出现如 SnBi 共晶钎料那么多的偏析 Bi。钎料中新生成相  $Ag_3Sn$  显著长大,而且平直度较高。这表明该化合物在先于基体相析出,且由于其熔点较高在进入液氮前就已经得到充分生长,故其生长时受到的阻碍较小。而  $Ag_3Sn$  相的过分长大将极大损害钎料的冲击韧性,从而将抵消快冷时,组织细化所带来的塑韧性的上升。但由于同时 Bi 的偏析相较共晶时小,所以此时钎料的冲击韧性虽然下降,但较纯共晶钎料稍高。

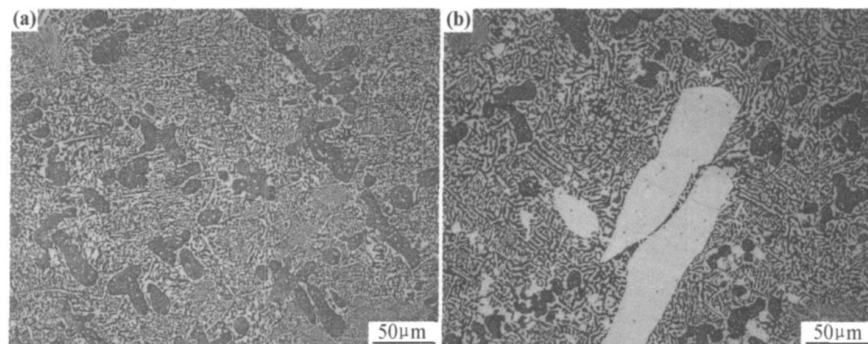


图 3 快速冷却下 43SnBiX 钎料合金显微组织 (a) 43SnBi1Ge; (b) 43SnBi3.5Ag

Fig. 3 Microstructure of 43SnBiX solder after rapid cooling (a) 43SnBi1Ge; (b) 43SnBi3.5Ag

## 2.3 旋转磁场对 SnBi 系钎料合金性能影响及分析

### 2.3.1 旋转速率对 Sn57Bi 钎料合金冲击韧性的影响

不同转速下 Sn-57Bi 钎料合金的冲击韧性如下图 4 所示。从图 4 可以看出随着转速的提高,钎料的冲击韧性先升高后逐渐下降。在上述参数中,以转速为 1000r/min 时,冲击韧性最好。但是,此时的冲击韧性值仅为通常空冷时的 50% 左右,钎料合金的塑韧性有所降低。此外需要注意的是,在冲击试验中发现,在凝固末端加载过旋转磁场的合金,其进行冲击试验时,数据的重复性明显提高,这表明钎料合金的组织均匀度提高。

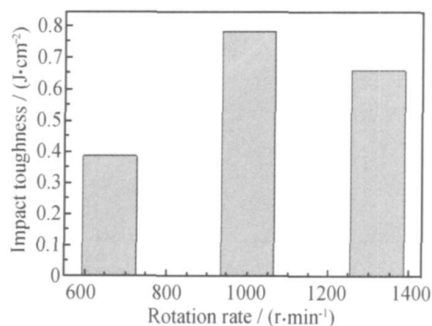


图 4 不同转速下 Sn57Bi 钎料合金的冲击韧性

Fig. 4 Impact toughness of Sn57Bi solder with different rotation rates

### 2.3.2 旋转速率对 43SnBiX 钎料合金力学性能的影响

基于旋转磁场能够使组织均匀化,对加入合金元素 Ge, Ag 的 SnBi 系钎料合金也进行了在凝固末端加载旋转磁场进行搅拌的实验。基于上述研究,在 1000r/min 下对于组织的冲击韧性减小幅度最低,故选择旋转磁场转速为 1000r/min。结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,加入合金元素后,钎料在旋转磁场的作用下凝固,平均冲击韧性较空冷时有较大幅度的下降。值得注意的是,与冷却时相似,成分为 43SnBi1Ge 的钎料冲击韧性下降幅度较 43SnBi3.5Ag 要小。同时从屈服应力的变化趋势来看,在旋转磁场下凝固时,钎料的屈服强度都有所提高,其中以 43SnBi1Ge 的提高幅度最大。

### 2.3.3 旋转磁场对 SnBi 系钎料合金微观组织的影响

不同转速下,Sn57Bi 共晶钎料的金相组织变化如图 5 所示。从 5 可以看出,旋转磁场的加载,无论转速如何,都能使钎料合金的组织细化,而且其细化程度较液氮冷却高,这是由于旋转磁场的液态合金冲刷型壁,靠近型壁的枝晶被冲击、熔断、脱落,对枝晶生长有一定的减缓作用,但同时脱落的枝晶又作为合金液体的结晶晶核,促进了合金的凝固。因此,随着旋转速率

表 4 旋转速率 1000r/min 时 Sr-Bi 钎料力学的性能  
Table 4 Mechanical properties of Sr-Bi solder at a 1000r/min rotation rate

Com position	Average impact toughness/( J • cm <sup>-2</sup> )		Yield strength/ M Pa	
	Air cooling	Rotation magnetic field	Air cooling	Rotation magnetic field
Sr-57Bi	1.4521	0.7825	56.93	57.05
43Sr-Bi-3.5Ag	1.7346	0.4536	57.91	58.44
43Sr-Bi-1Ge	1.7257	0.6350	57.44	62.30

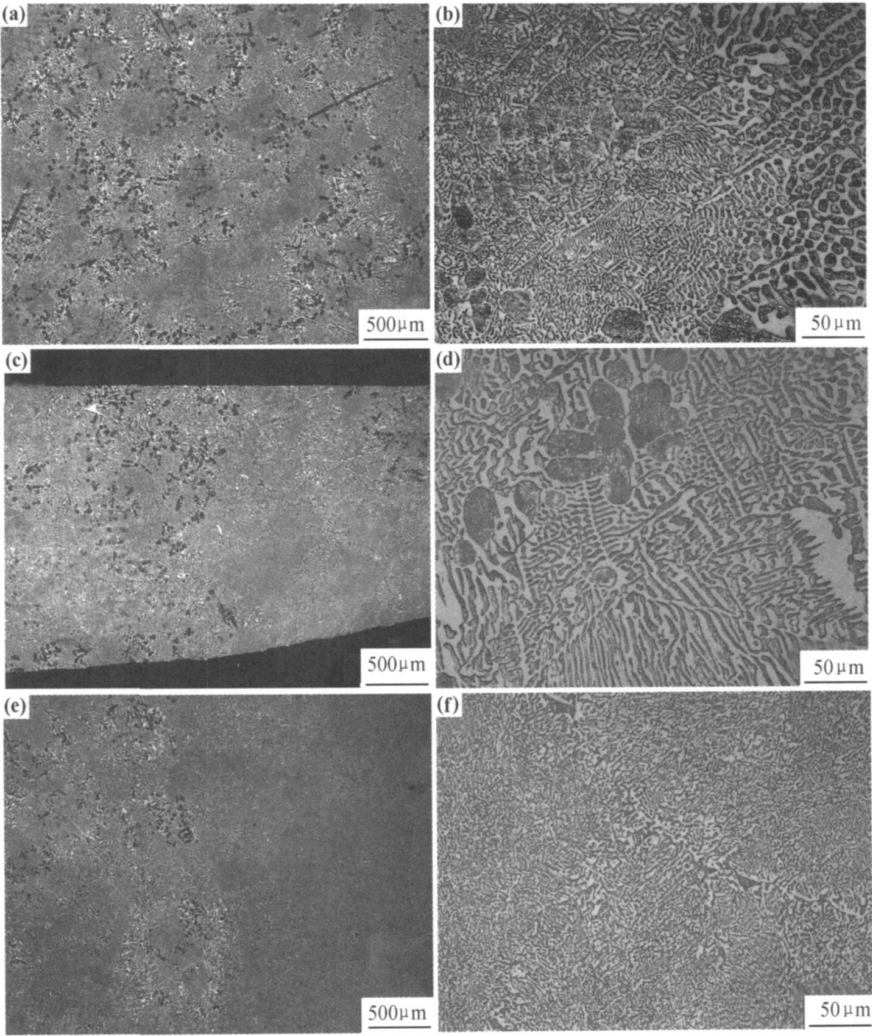


图 5 不同旋转速率下 Sr-57Bi 的微观组织

(a) 660r/min(低倍); (b) 660r/min(高倍); (c) 1000r/min(低倍);  
(d) 1000r/min(高倍); (e) 1320r/min(低倍); (f) 1320r/min(高倍)

Fig. 5 Microstructure of Sr-57Bi solder after different rotation rates

(a) 660r/min( low magnification ); (b) 660r/min( high magnification ); (c) 1000r/min( low magnification );  
(d) 1000r/min( high magnification ); (e) 1320r/min( low magnification ); (f) 1320r/min( high magnification )

的加快,熔体运动加强,钎料合金的细化程度显著提高。此外,旋转磁场的搅拌作用能够提高金属在凝固时的过冷度,也将为钎料合金的细化提供条件。

随着旋转速率的增加,枝晶相几乎消失。在转速为 660r/min 还可以看到大的树枝状晶体,但当转速达到 1320r/min 时钎料合金中先析出相已经明显减小,

同时形状趋向于圆形。这是由于钎料合金在凝固过程中所生成的枝晶形态被熔体的流动所打断所致。随着旋转速率的提高,合金微观组织中的先析出相逐渐向中心部分移动,在转速为 1320r/min 时,边缘部分大的析出相数量明显小于内部。而且边缘部分晶粒细化程度明显大于中心部分,这表明旋转磁场的作用并不是

均匀的,存在集肤效应。在边缘地带,受集肤效应的影响,其所受到的磁场的作用力远远大于内部,同时晶体转动速度较快,切割碰撞频率升高,从而细化度提高,同时钎料合金的成分更加均匀,所以出现先共晶相的概率也降低。随着旋转速率的提高,合金中 Bi 的偏析相逐渐减少。在转速为 660r/min 时,在每一个细化的共晶微团周围存在大量的偏析 Bi,但随着转速的提高,细化区域增大, Bi 偏析相数量减少,尺寸也明显缩小。这表明,旋转磁场能够有效消除成分偏析。

需要注意的,虽然旋转磁场的搅拌作用能够使组织细化,共晶层片间距缩小,但是其并没有破碎以网络形式存在的 Bi 相,相反由于旋转磁场使钎料合金的成分均匀化,将会促使网络状 Bi 的生成,而这将极大地影响到钎料的塑韧性。同时在旋转磁场的搅拌作用下,钎料组织细化相与粗大相交错,组织不均匀性增大,因而钎料的组织虽然细小,但是塑韧性仍然下降的重要原因。而在三种旋转参数下,冲击韧性的变化,也可以从图 5 中找到答案,在图 5(a)中,钎料的组织虽然已经出现细化,但是在各细化群边缘存在大量的偏析相,故严重影响了钎料的性能。而当转速逐渐提高,偏析逐渐减少,先共晶相形状逐渐趋向于圆形,钎料的冲击韧性稍有提高。但当转速进一步提高时,偏析虽几乎消失,但先共晶 Sn 也将逐渐变小消失,整个微观组织将向完全的  $\text{Sn-Bi}$  共晶组织转化,当 Bi 以网络形式遍布整个组织时,钎料中位错等的运动将会严重受限,钎料的塑韧性再度下滑。

旋转磁场对添加合金元素的  $\text{Sn-Bi}$  系钎料微观组织的影响如图 6 所示。可以观察到,在加 Ge 合金中,虽然先共晶 Sn 的尺寸由于金属液的流动而变小,但是其数目,大小与加 Ag 合金和  $\text{Sn-57Bi}$  共晶合金相比,仍较多较大。需要注意的是,在加 Ge 合金中,先共晶 Sn 出现团簇现象,即大量小的近乎圆形的先共晶相聚集成团,这加大了组织的不均匀性,同时,在先共晶 Sn 附近往往存在较粗的共晶组织,这也加大了组织的不均匀性。在先共晶相变小并分布不均的情况下,Ge 的强化机制失效,因此加 Ge 合金的塑韧性下降明显,并稍弱于相同转速下  $\text{Sn-57Bi}$  共晶钎料。而加 Ag 合金在加载旋转磁场凝固后,虽然共晶层片间距缩小明显,但  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  的长径比显著增大,与液氮冷却时相似,该相的显著增长将极大地影响钎料的塑韧性,从而造成钎料塑韧性的显著下降。该相的长大原因与快冷时相似,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  在旋转磁场加载之前就已经开始析出长大,但由于旋转磁场强烈的搅拌作用,其形状较液氮时显得更为细长,这极大地损害了钎料的塑韧性。而且,基于  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  密度较大,在离心力的作用下,它在边缘分布较多。此外由于中心处搅拌作用较弱,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  在该处的分布也较多,且由于该相的充分长大,消耗了大量的 Sn,故在该相处常常有四方的 Bi 晶粒出现。这造成了钎料合金在宏观上新的偏析,同时其也存在与加 Ge 合金相似现象,即细化不均,粗大的共晶组织与细小的共晶层片交错分布,影响了组织的均匀性同时也降低了钎料的塑韧性。

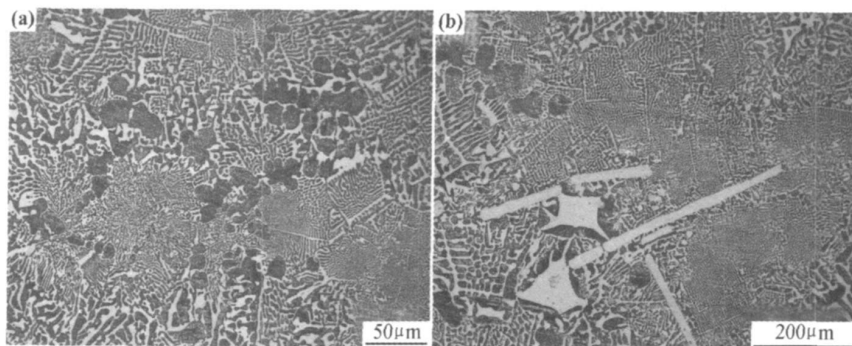


图 6 旋转速率为 1000r/min 时  $\text{Sn-Bi-X}$  钎料合金显微组织 (a) 43Sn-Bi-1Ge; (b) 43Sn-Bi-3.5Ag

Fig.6 Microstructure of  $\text{Sn-Bi-X}$  solder at a 1000r/min rotation rate (a) 43Sn-Bi-1Ge; (b) 43Sn-Bi-3.5Ag

### 3 结论

(1)  $\text{Sn-57Bi}$  共晶钎料的冲击韧性随冷却速率的增大呈现先增加后减少的趋势。在快速冷却时钎料偏析相增多,其尺寸增大,组织虽然细化但组织均匀性下降。但从钎料塑韧性的变化趋势来看,存在一个合适

的冷却速率使合金的冲击韧性达到最大值。

(2) 在快速冷却下, 43Sn-Bi-1Ge 和 43Sn-Bi-3.5Ag 的冲击韧性和屈服强度都较空冷时有较大幅度下降。但 Ge 的加入扩大了 Bi 在 Sn 中的固溶量,组织中出现的 Bi 的偏析相较少,塑韧性下降幅度稍小;而加 Ag 合金中,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  在空冷时明显长大,其长度的增大是影响钎料冲击韧性的主要因素。

(3) Sn-57Bi 钎料合金在不同转速旋转磁场作用下的冲击韧性和微观组织的变化表明: 旋转磁场能够细化共晶组织, 抑制粗大树枝晶的生长, 同时旋转频率加快, 组织的细化程度加深, 偏析现象减少, 成分均匀性提高, 在一定条件下, 存在一合适旋转频率, 对组织的改善效果最好。但旋转磁场的搅拌作用分布不均, 在边缘的细化效果好。此外, 旋转磁场并没有对网络状的 Bi 进行有效的冲击, 对网络状的 Bi 的生成有促进作用, 从而降低了钎料合金的塑韧性。

#### 参考文献

- [1] TU K N, GUSAK A M, LI M. Physics and materials challenges for leadfree solders[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(3): 1335– 1353.
- [2] 李元山. 低熔点无铅焊料 Sn-Bi 的研制与无铅焊接工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学博士论文, 2007. 5– 8.
- [3] 徐骏, 胡强, 林刚, 等. Sn-Bi 系列低温无铅焊料及其发展趋势[J]. 电子工艺技术, 2009, 30(1): 1– 4.
- [4] 鲜飞. 无铅焊料的新发展[J]. 电子与封装, 2006, 6(4): 6– 9.
- [5] KIM Y S, KIM K S, HWANG C W. Effects of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn-Zn-Bi alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352: 237–

245.

- [6] TAKAO H, HASEGAWA H. Influence of alloy composition on fillet-lifting phenomenon in tin binary alloys[J]. Journal of Electronic Materials, 2001, 30(5): 513– 520.
- [7] SALAM F A, KHALEK A M A, NAD A R H. Effect of silver addition on the creep parameters of Sn-7wt.% Bi alloy during transformation[J]. Materials Characterization, 2008, 59: 9– 17.
- [8] NAIS M L, WEI B J, GUPTA M. Improving the performance of lead free solder reinforced with multiwalled carbon nanotubes[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 423: 166– 169.
- [9] LEE A, SUBRAMANIAN K N. Development of nanocomposite lead free electronic solders[J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(11): 1399– 1407.

基金项目: 国家自然科学基金(50975062)

收稿日期: 2010-06-20; 修订日期: 2010-07-16

作者简介: 吕晓春(1978—), 男, 博士研究生, 主要从事无铅纳米复合钎料的制备及可靠性研究, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市哈尔滨工业大学材料学院 512 室(150001), E-mail: lvxiaochun@163.com

通讯作者: 何鹏(1972—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为新材料、异种材料的连接, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市哈尔滨工业大学材料学院 824 室(150001), E-mail: hithepeng@hit.edu.cn

(上接第 88 页)

纳米粒子会熔融, 形成微米壳体包覆纳米粒子结构。综合考虑, 选择功率较低的 A 组工艺, 其流动性及松装密度也均满足喷涂要求。

### 3 结论

(1) 造粒时, 在一定范围内, 固含量越高, 粉末的流动性及松装密度性能越好, 但过高的固含量反而会影响造粒效果; 在固含量一定的情况下, 黏结剂含量适中的浆料造粒后团聚体粉末的流动性更好。

(2) 在升温速率  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  保温 30min, 随炉冷却的热处理工艺下, 各团聚体粉末性能均有所改善, 但是松装密度仍无法满足喷涂要求。

(3) 对  $a_2$  固含量、 $b_1$  黏结剂含量的浆料造粒后的粉末进行等离子化处理, 各组试样性能均满足喷涂要求。综合比较, 最佳工艺为电流 300A, 电压 40V。

#### 参考文献

- [1] 张亮. 纳米  $\text{ZrO}_2$  厚涂层制备、结构与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.

- [2] 陈煌, 林新华, 丁传贤, 等. 热喷涂纳米陶瓷涂层研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2): 235– 239.
- [3] 李天雷, 李春福, 姜放, 等. 热喷涂技术研究现状及发展趋势[J]. 天然气与石油, 2007, 25(2): 25– 27.
- [4] 张雄飞, 王成峰. 电化学合成氧化锆纳米粉体[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(3): 389– 392.
- [5] 陈爱东. 共沉淀法制备四方相钇稳定氧化锆粉末的研究[J]. 琼州大学学报, 2005, 12(2): 19– 21.
- [6] 范增为, 喻善军, 王瑞生. 纳米氧化锆粉体的制备[J]. 陶瓷, 2007, (4): 29– 32.
- [7] 祝宝军, 陶颖, 邱玉婷, 等. 水热法合成的纳米氧化锆结构[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008, 13(2): 111– 114.
- [8] 周晓艳, 周迎春, 张启俭, 等. 纳米级二氧化锆粉体的制备及表征[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 14– 15.
- [9] 田玉明, 黄平, 冷叔炎, 等. 沉淀法的研究及其应用现状[J]. 材料导报, 2000, 14(2): 47– 48.
- [10] 胡长均. 纳米结构  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  喂料及热障涂层的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.

收稿日期: 2010-06-20; 修订日期: 2010-07-15

作者简介: 黄威(1987—), 男, 硕士, 主要从事热喷涂粉末的制备与涂层性能的研究, 联系地址: 北京航空航天大学新主楼 B210 室(100083), E-mail: huangyangwei@163.com