

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.12.013

Sb 含量对 Sn-Sb 合金焊料电化学腐蚀行为的影响

郝煜辉¹, 王容岳¹, 袁章福¹, 王存²

(1. 北京科技大学 钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083;
2. 北京奥邦新材料有限公司, 北京 101400)

摘要:为了评估 Sn-Sb 合金焊料的电化学可靠性,以 Sn- x Sb($x=0.5\%$, 3% , 5% , 10% , 质量百分数)合金为工作电极, Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极(SCE, 饱和 KCl 溶液)为参比电极, 中性 5% NaCl 溶液为腐蚀溶液, 采用电化学腐蚀试验方法, 研究了 Sb 含量对 Sn-Sb 合金焊料的电化学腐蚀行为的影响。通过对合金样品的动电位极化曲线和电化学交流阻抗谱(EIS)的分析, 得出 Sn-Sb 合金焊料耐腐蚀性下降的趋势为 Sn-10Sb > Sn-5Sb > Sn-3Sb > Sn-0.5Sb。

关键词: Sn-Sb 合金; NaCl; 电化学腐蚀; 焊料; 耐腐蚀性

中图分类号: TG143.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2020)12-0069-06

Effect of Sb Content on Electrochemical Corrosion Behavior of Sn-Sb Alloy Solder

HAO Yu-hui¹, WANG Rong-yue¹, YUAN Zhang-fu¹, WANG Cun²

(1. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Beijing Aobang Advanced Materials Co., Ltd., Beijing 101400, China)

Abstract: Applying Sn- x Sb ($x=0.5\%$, 3% , 5% , 10% , mass fraction) alloy as working electrode, Pt sheet as counter electrode, saturated calomel electrode (SCE, saturated KCl solution) as reference electrode, and neutral 5% NaCl solution as corrosion solution to evaluate electrochemical reliability of Sn-Sb alloy solder and influence of Sb content on electrochemical corrosion behavior of Sn-Sb alloy solder by electrochemical corrosion test. Through analysis of potential polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of alloy samples, it is concluded that corrosion resistance of Sn-Sb alloy solder decreases as Sn-10Sb > Sn-5Sb > Sn-3Sb > Sn-0.5Sb.

Key words: Sn-Sb alloy; NaCl; electrochemical corrosion; solder; corrosion resistance

Sn-Pb 合金是常见的焊料,广泛应用于电子行业。但 Pb 具有毒性,环境污染严重,Sn-Pb 焊料的使用被严格限制。新型无铅焊料在电子行业的市场需求十分巨大,尤其是用于制造通讯和导航系统的组件和单元^[1-2]。新型无铅焊料不仅要求焊料合金具有良好的电气和热性能,而且还要求机械和电化

学可靠性。在腐蚀溶液(如 NaCl 中性溶液和酸性溶液)中有关无铅焊料腐蚀行为的一些研究^[3-4]指出,焊料成分不同所形成的微观结构差异也会显著影响焊料的腐蚀行为。正如 DIAS 等^[5]最近报道的那样,由于 Sn-Sb 合金具有相容的拉伸性能和润湿性,它们是替代 Sn-Pb 焊料比较合适的候选者之

收稿日期:2020-09-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1738101);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-MP-20-17)

作者简介:郝煜辉(1995-),男,湖北武汉人,硕士研究生;通信作者:袁章福(1963-),男,江西赣州人,教授,博导

一。然而,关于焊接过程中焊料腐蚀可靠性的研究很少,例如焊剂、海水环境以及空气中的水分对焊料可靠性的影响。用于评估耐腐蚀性的常用腐蚀试验方法包括中性盐雾试验、铜盐加速醋酸盐雾(CASS)试验和电化学极化试验。然而,根据腐蚀面积比评估焊料耐腐蚀性的中性盐雾试验和 CASS 试验方法,很多人都进行了这方面的研究,这使得难以客观地量化试验结果。在本研究中,我们通过使用电化学腐蚀试验方法,根据 Sb 含量比较和评价 Sn-Sb 基焊料的腐蚀特性,该方法具有在短时间内定量评价焊料耐腐蚀性的优点^[6]。在此基础上,通过 Sn-Sb 焊料的电化学腐蚀特性,比较和评价了焊料对电子封装行业的适用性。

1 试验部分

1.1 材料制备

以商业纯锡、Sn-5Sb、Sn-10Sb 粉料为原料,制备 Sn- x Sb(x 为质量分数,数值为 0.5%,3%,5%,10%,以下省略成分单位%符号)合金。在熔化之前,先将每个元素按规定的比例称重,使用压样机将配好的粉料压制成小圆柱体,装入石英管中,放到 WK-II型真空感应熔炼翻转浇铸炉中,抽真空后进行熔炼加工,将熔融的金属倒入特制的模具中,待冷却后成型。采用线切割将金属样品切割成 15 mm×15 mm×1 mm 的长方体试样。

电化学测量用试样尺寸为 15 mm×15 mm×1 mm,采用目数 240 目到 7 000 目的碳化硅砂纸对工作面进行手动打磨,用蒸馏水冲洗,最后使用超声波清洗机将样品清洗干净并干燥,以进行电化学腐蚀试验。

1.2 电化学测量

采用传统的三电极结构进行电化学测量,其中 Sn- x Sb 合金为工作电极,Pt 片为对电极,饱和甘汞电极(SCE,饱和 KCl 溶液)为参比电极。5% NaCl 溶液放置在设定温度为室温(20 °C±2 °C)的水浴锅中,NaCl 溶液是由分析纯化学试剂和蒸馏水制备而成。硅胶涂覆好的合金样品暴露在溶液中的电极工作表面约为 1.0 cm²,并与 5% NaCl 溶液接触。电化学阻抗谱(EIS)和线性极化测试使用 CHI760E 电化学工作站进行。

在极化测试和 EIS 测试之前,进行了 30 min 的 OCP 试验,以确保工作表面达到相对稳定的状态。EIS 曲线是在开路电位下,频率范围 10⁵~10⁻¹ Hz,外加正弦扰动为 10 mV rms(均方根)电位下获得

的。在 EIS 测试之后,通过以 0.001 mV/s 的扫描速率,在-1.6~-0.3 V 内,获得了开路电位(OCP)下的动电位极化曲线。腐蚀电流密度(i_{corr})是根据 Tafel 的推论,利用阴极和阳极分支通过电位动力学极化曲线估算的。在等效电路的基础上,使用 ZSimpWin 软件对 EIS 结果进行分析,比较拟合数据和试验数据,得到相应的腐蚀参数。

1.3 微观结构表征

采用扫描电子显微镜(SEM)的二次电子(SE)和背散射电子(BSE)模式观察 Sn- x Sb 合金样品形貌,通过能谱仪(EDS)确定腐蚀产物的组成。

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱

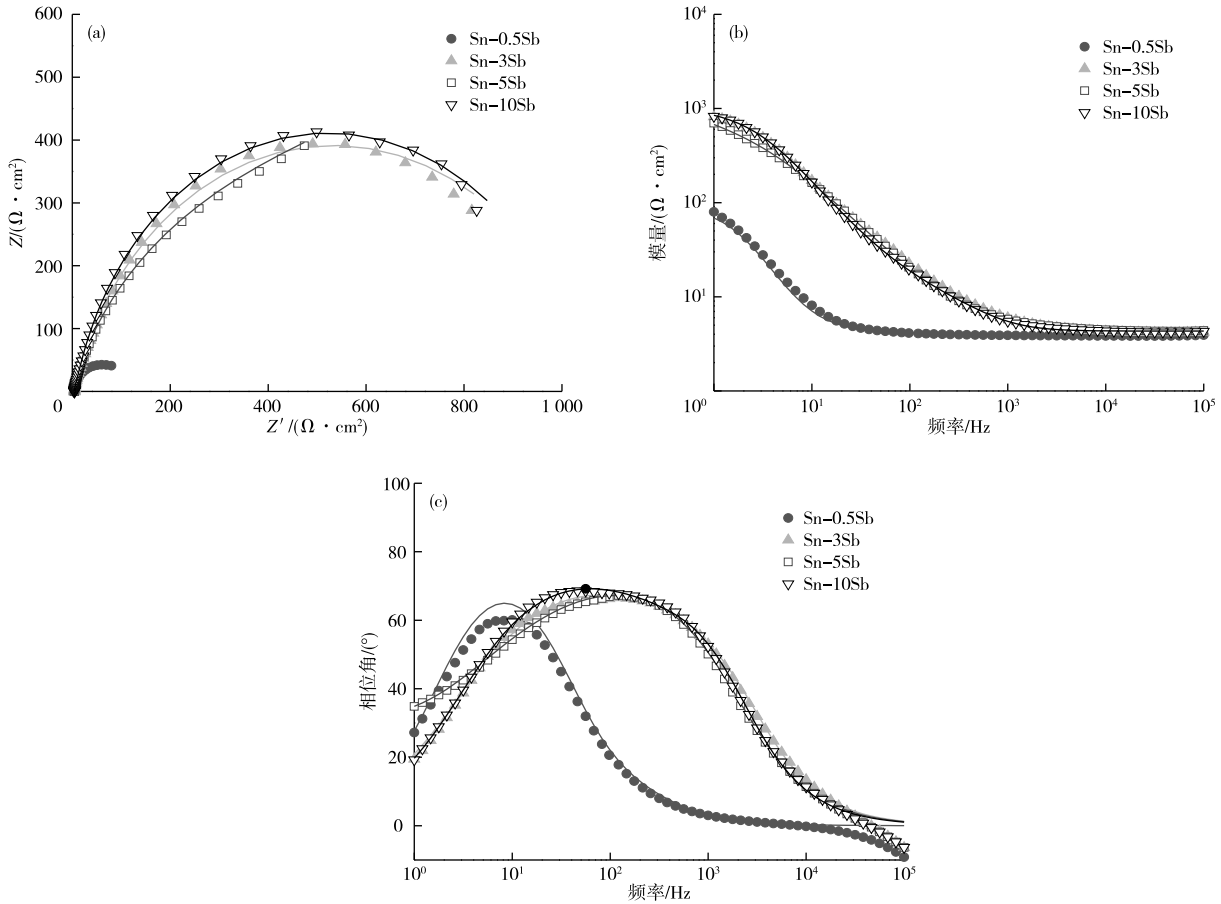
图 1 为 Sn- x Sb($x=0.5,3,5,10$)合金在 5% NaCl 溶液中开路电位下的 Nyquist 图和 Bode 图。从图 1a 可以观察到,每个 Nyquist 图是由一个抑制电容半弧组成,Sn-0.5Sb 合金样品的电容弧半径最小,Sn-10Sb 合金样品的电容弧半径最大,结果表明,Sn-0.5Sb 样品腐蚀敏感性更高,该成分合金的抗腐蚀性能最差,Sn-10Sb 合金样品的耐腐蚀性更强。其中含 Sb 的 Sn- x Sb 合金中 Sb 含量越高,电容弧半径越大,说明 Sn- x Sb 合金的耐腐蚀性与电容弧半径相关联。分析极化和 EIS 测试结果,发现 Sn-10Sb 样品的耐腐蚀性在两种测试中都是最好的。值得注意的是,在对图 1a 中的样品进行拟合(实线)时,具有一阶常数的等效电路无法解决低频问题,而忽略了区分 Sn-Sb 合金中腐蚀行为的部分。换句话说,排除低于 10¹ Hz 的频率,这将表明所有五种合金实际上具有相同的腐蚀行为,这正是本工作的核心贡献。

此外,分析 Bode Z 图(图 1b),可以得出结论,Sn- x Sb 合金在低频下提供了最大的阻抗模量(|Z|),并且在 10⁴~10⁵ Hz 频率内,可以得到较高的溶液电阻(R_{sol}),并且不同成分合金的|Z|值差别不大,Sn-5Sb 和 Sn-10Sb 的|Z|值基本一样。在低频范围内,对于含 Sb 的 Sn- x Sb 合金来说,Sn-10Sb 具有最大的|Z|值,与它的最大电容半圆一致。在低频下,可以获得与电荷转移电阻(R_2)有关的数据,此外,应注意,具有最低阻抗模量的样品为 Sn-0.5Sb,与 Sn-5Sb 和 Sn-10Sb 样品相比,腐蚀敏感性更高。我们注意到这些现象与极化测量的结果是一致的。从图形上看,这些值在 10⁻¹~10² Hz 的频率内,这表明电解质与样品之间发生了反应。在 Bode 相图中(图 1c),对

于所有测试的样品,都可以观察到相似的最大相位角(θ_{max}), Sn-10Sb 约为 69° , Sn-5Sb 约为 68° , Sn-3Sb 约为 68° , Sn-0.5Sb 约为 61° 。

从图 1 的上述分析可以得出,耐电化学腐蚀性可能与存在于 β -Sn 基质中的金属间化合物(IMC)

有关,因为 Sn-10Sb 样品是唯一经检查的微观结构中具有 Sb_2Sn_3 IMC 的样品,后者显然是在 Sn-10Sb 的 SEM 图像中观察到^[5],结合 Sn-Sb 相图和图 2 进行分析,在 Sn-10Sb 合金中有 Sb_2Sn_3 IMC 的存在。



(a) Nyquist 图; (b) Bode Z 图(模量与频率); (c) Bode 相图(相位角与频率)

图 1 Sn-xSb ($x=0.5, 3, 5, 10$) 合金样品在开路电位下的电化学阻抗谱
 Fig. 1 Electrochemical impedance spectroscopy of Sn-xSb ($x=0.5, 3, 5, 10$) alloy samples at open circuit potential

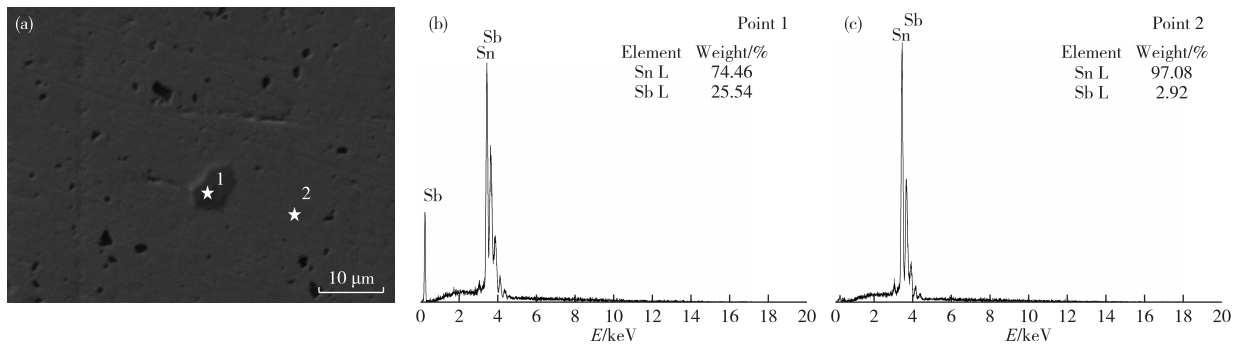


图 2 Sn-10Sb 合金样品的显微组织及 EDS 分析
 Fig. 2 Microstructure and EDS analysis of Sn-10Sb alloy sample

2.2 等效电路分析

为了获得相关的电化学参数,选择图3所示的等效电路图来拟合获得的阻抗结果。从图1可以看出,在大多数频率下,试验数据与等效电路模拟得到的数据吻合得很好,即试验点和拟合曲线(分别表示为散射符号和实线)之间有很好的 consistency,这表明所选等效电路是合适的。图3显示了本试验所采用的等效电路(ECS),在本研究中被用来拟合试验点。表1总结了拟合的EIS结果。拟合优度用迭代次数和吻合度值进行评估,在所有情况下,迭代次数都是2~4次,吻合度值的理论值均在 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 。在等效电路中, R_{sol} 表示溶液电阻。如图3所示,实际系统不是理想的电容器,因此,在等效电路中使用了恒定相位元件(Q)而不是纯电容来更准确地拟合阻抗特性。通常,恒相元素(Q)与电极的表面活性、不均匀性、粗糙度、表面物质吸附状态和电极孔隙率有关。低频元件 R_1 和 Q_1 代表腐蚀产物和钝化膜的电阻值和电容值, R_2 和 Q_2 代表合金与腐蚀产物界面间电双层的电荷转移电阻和电容, W 代表描述电荷物质界面扩散的 Warburg 阻抗^[7]。

从表1可以看出,与其他样品相比,Sn-0.5Sb样品的金属界面的 Q 、 R_2 值最高,分别为 $3.748 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ 和 $82.22 \Omega/\text{cm}^2$,表现出较高的腐蚀趋势。与Sn-0.5Sb、Sn-3Sb、Sn-5Sb样品相

比,归因于Sn-10Sb样品的 Q 、 R_2 值较低,分别为 $7.142 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ 和 $1.018 \Omega/\text{cm}^2$,显示出更高的耐腐蚀性。Sn-3Sb、Sn-5Sb样品的耐腐蚀性处于二者之间。分析与 C (电容)、 R_1 值对应的电解质界面,将各成分合金样品的 C 和 R_1 结果进行比较时可以发现,由于这些参数与材料表面形成的腐蚀产物有关,因此在金属表面形成的薄膜氧化层显示出较低的耐腐蚀性(R_1)。对比Sn-3Sb,Sn-0.5Sb样品 C 值增加了42.5倍,对比Sn-10Sb,Sn-0.5Sb样品 C 值则增加了34.4倍。对比Sn-3Sb,Sn-10Sb样品 R_1 增长了0.7倍,对比Sn-0.5Sb,Sn-10Sb样品 R_1 则增长了9.5倍。因此可以得出,与Sn-0.5Sb、Sn-3Sb、Sn-5Sb样品相比,Sn-10Sb样品表现出更好的抗腐蚀性能。

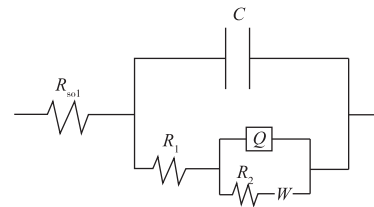


图3 Sn-Sb合金样品在5% NaCl溶液中EIS数据拟合的等效电路

Fig.3 Equivalent circuit of Sn-Sb alloy sample in 5% NaCl solution EIS data fitting

表1 通过拟合Sn-Sb合金在5% NaCl溶液中的EIS结果得到的等效电路参数

Table 1 Equivalent circuit parameters obtained by fitting EIS results of Sn-Sb alloy in 5% NaCl solution

合金	$R_{sol}(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$Q/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Sn-0.5Sb	3.886	3.282	7.077×10^{-4}	3.748×10^{-4}	82.22
Sn-3Sb	4.255	20.52	1.627×10^{-5}	9.338×10^{-5}	1.063
Sn-5Sb	4.396	6.084	1.735×10^{-5}	1.353×10^{-4}	897.2
Sn-10Sb	4.328	34.40	1.997×10^{-5}	7.142×10^{-5}	1.018

2.3 动电位极化曲线

图4显示了从-1.6~-0.3V相对于 E_{OCP} (SCE)的Sn-0.5Sb、Sn-3Sb、Sn-5Sb和Sn-10Sb样品的动电位极化曲线。使用Tafel外推法通过沿电位范围的极化曲线的阴极和阳极分支获得 i_{corr} ^[8]。这些参数和观察结果印证了EIS拟合结果先前观察到的耐腐蚀趋势,即Sn-10Sb样品具有更好的耐电化学腐蚀性能(表1)。

图4结果表明,Sn-xSb合金的极化曲线相似,因此判断它们具有相似的腐蚀行为。比较表1中的结果可以发现,Sn-5Sb与Sn-3Sb样品以及Sn-10Sb与Sn-3Sb样品之间的腐蚀电位差分别为0.056V

和0.083V,这些值表明各样品所产生的腐蚀电位(E_{corr})直接受所测试的Sn-Sb合金中Sb含量的影响。最高Sb含量的合金样品的腐蚀电位朝着较高的一侧移动。Sn-10Sb样品的腐蚀电位最高,其次是Sn-3Sb样品,最后是Sn-0.5Sb和Sn-5Sb样品。极化曲线表明,与其他成分样品相比,Sn-0.5Sb样品具有较高的 i_{corr} 值,表明少量(0.5%)Sb的加入有降低耐腐蚀性能的趋势。然而,在含Sb的Sn-xSb样品中,随着Sb含量的增加,合金的耐蚀性增强,Sb含量从0.5%增加到10%, i_{corr} 相应地从 $70.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $7.94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,Sn-10Sb样品具有最低的 i_{corr} 值,表明该样品具有最好的耐腐蚀性能。因此,根据

动电位极化曲线的结果,可以得出耐蚀性下降的趋势为 Sn-10Sb > Sn-5Sb > Sn-3Sb > Sn-0.5Sb。

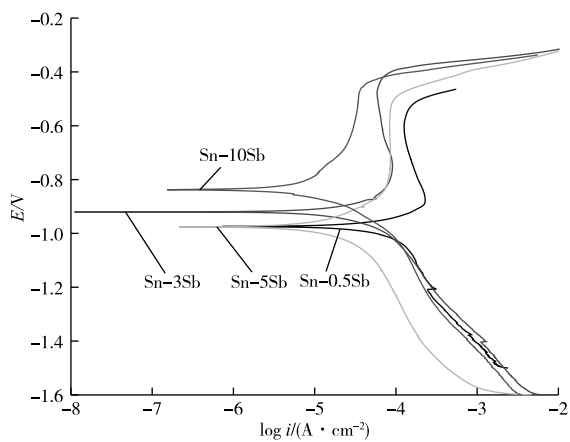


图4 Sn- x Sb($x=0.5, 3, 5, 10$)合金样品的动电位极化曲线

Fig. 4 Potential polarization curves of Sn- x Sb ($x=0.5, 3, 5, 10$) alloy samples

表2 Sn- x Sb($x=0.5, 3, 5, 10$)

合金在5% NaCl溶液中的电化学参数

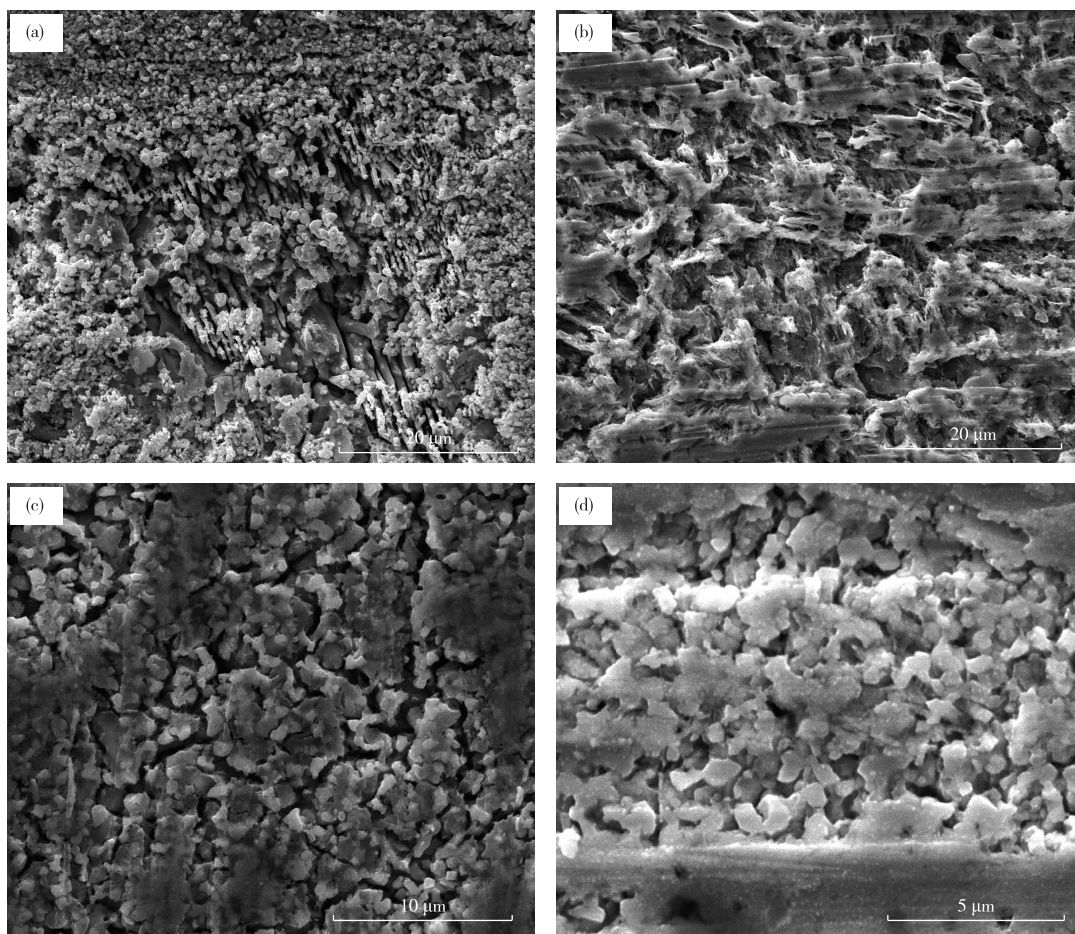
Table 2 Electrochemical parameters of Sn- x Sb ($x=0.5, 3, 5, 10$) alloy in 5% NaCl solution

合金	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Sn-0.5Sb	-0.976	70.8
Sn-3Sb	-0.922	31.6
Sn-5Sb	-0.978	25.1
Sn-10Sb	-0.839	7.94

3 合金的表征和分析

3.1 Sn- x Sb合金的SEM形貌

Sn- x Sb($x=0.5, 3, 5, 10$)合金腐蚀后的SEM形貌如图5所示。图5a为Sn-0.5Sb样品的微观形貌,可以看出腐蚀区域为层片状组织分布。随着Sb含量的不断增加,微观形貌也随之改变,由片层状组织逐渐转变为颗粒状组织(图5d)。



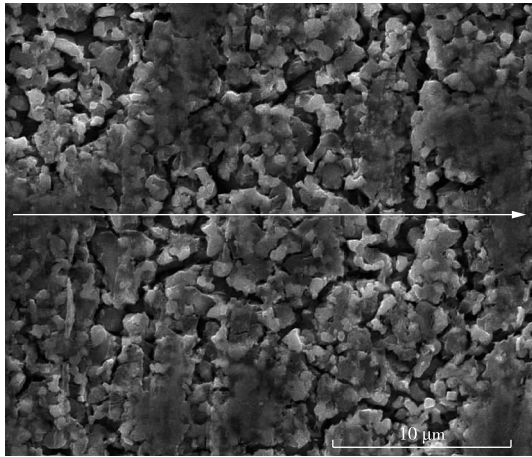
(a) $x=0.5$; (b) $x=3$; (c) $x=5$; (d) $x=10$

图5 Sn- x Sb合金样品腐蚀后的SEM形貌

Fig. 5 SEM morphologies of Sn- x Sb alloy samples after corrosion

3.2 Sn-5Sb 合金的显微组织及 EDS 分析

图 6 为 Sn-5Sb 合金样品的 SEM 形貌(图 5c)及 EDS 分析。由图 5c 可以明显看出,腐蚀



区域有裂纹存在,组织呈现轻微的颗粒化趋势,从 EDS 线扫描结果可以发现,腐蚀过程中形成了氧化物。

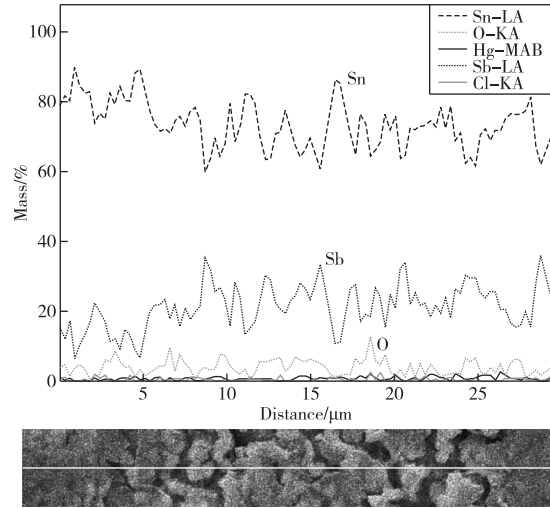


图 6 Sn-5Sb 合金样品的显微组织及 EDS 分析

Fig. 6 Microstructure and EDS analysis of Sn-5Sb alloy sample

4 结论

采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)技术研究了 Sb 对 Sn-Sb 合金电化学腐蚀性能的影响。根据电化学测试和显微组织观察的结果,得到如下结论:

1)测定了含 Sb 的 Sn- x Sb($x=0.5, 3, 5, 10$)合金在 $7.94 \sim 70.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 内的腐蚀电流密度,其耐蚀性依次为 Sn-10Sb、Sn-5Sb、Sn-3Sb、Sn-0.5Sb。

2)合金中 Sb 含量的增加促进了 Sn-Sb 金属间化合物(IMCs)的性质、尺寸和形态的变化,从而影响了最终的耐蚀性。

3)Sn-10Sb 合金具有较好的耐腐蚀性能,在电子封装领域具有应用潜力。

参考文献

[1] 姜兴振,张建波,陈辉明,等. Sn-Zn 系无铅钎焊料的发展现状与展望[J]. 上海有色金属, 2015, 36(4): 177-183.
JIANG X Z, ZHANG J B, CHEN H M, et al. Current situation and prospects of Sn-Zn lead-free solder alloys[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2015, 36(4): 177-183.

[2] XU B S, ZANG L K, YUAN Z F, et al. Dissolutive wetting process and interfacial characteristic of molten Sn-17Bi-0.5Cu alloy on copper substrate [J]. Rare Metals, 2013, 32(6): 537-543.

[3] ZANG L K, YAN H L, YUAN Z F, et al. Wetting behavior and interfacial characteristic of the Sn-3.5Ag alloy on Ni substrates [J]. Advanced Materials Research, 2013, 834-836: 335-339.

[4] 何凤琴,张治,杨振英,等. 掺杂元素对锡基低熔点合金性能的影响研究[J]. 电源技术, 2019, 43(4): 646-649.
HE F Q, ZHANG Z, YANG Z Y, et al. Effect of doped elements on property of tin based low-temperature alloys[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, 43(4): 646-649.

[5] DIAS M, COSTA T A, SILVA B L, et al. A comparative analysis of microstructural features, tensile properties and wettability of hypoperitectic and peritectic Sn-Sb solder alloys [J]. Microelectronics Reliability, 2018, 81: 150-158.

[6] WANG Z H, CHEN C T, LIU J C, et al. Corrosion mechanism of Zn-30Sn high-temperature, lead-free solder in neutral NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2018, 140: 40-50.

[7] LIAO B K, CEN H Y, CHEN Z Y, et al. Corrosion behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu alloy under chlorine-containing thin electrolyte layers [J]. Corrosion Science, 2018, 143: 347-361.

[8] LIU G Y, KHORSAND S, JI S X. Electrochemical corrosion behaviour of Sn-Zn- x Bi alloys used for miniature detonating cords [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(8): 1618-1628.