

工业纯 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 合金 在沈阳大气环境下自然暴露的初期腐蚀行为

颜 忠, 洗爱平

(中国科学院 金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 通过沈阳大气环境下的自然暴露实验研究工业纯 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 合金的早期大气腐蚀行为。采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析了表面腐蚀产物的形貌与成分。结果表明: 工业纯 Sn 与 Sn-3Ag-0.5Cu 合金在沈阳工业大气环境下自然暴露后都很快发生了表面腐蚀并失泽, 早期腐蚀产物疏松、龟裂并易于剥落。XPS 深度分析表明: 自然条件下暴露 18 d 后, 表面腐蚀产物层厚度约为 400 nm。工业大气中的悬浮物颗粒对腐蚀的形核和扩展起重要作用, Sn-3Ag-0.5Cu 合金中的第二相 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 作为阴极存在, 但对大气腐蚀的加速影响不大。

关键词: Sn; Sn-3Ag-0.5Cu 合金; 无铅焊料; 大气腐蚀

中图分类号: TG425

文献标志码: A

Initial corrosion behavior of Sn and Sn-3Ag-0.5Cu alloy exposed in atmospheric environment of Shenyang

YAN Zhong, XIAN Ai-ping

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The atmospheric corrosion behavior of industrial pure Sn and Sn-3Ag-0.5Cu alloy was investigated through natural exposure test in atmospheric environment of Shenyang. The morphologies and compositions of surface corrosion products were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that, after a short exposure in atmospheric environment of Shenyang, both the industrial pure Sn and Sn-3Ag-0.5Cu alloy tarnish and form a layer of corrosion products quickly. The initial corrosion products are loose, with many cracks and easily falling off. The thickness of corrosion products layer is about 400 nm measured by XPS depth analysis. The dust (suspended particulates) in the industrial atmosphere plays an important role in the nucleation and development in corrosion process. The second phase particles Ag_3Sn and Cu_6Sn_5 in Sn-3Ag-0.5Cu alloy act as cathode in the atmospheric corrosion, but they have little influence on the acceleration of the corrosion process.

Key words: Sn; Sn-3Ag-0.5Cu alloy; lead free solder; atmospheric corrosion

Sn 是一种古老的金属, 纯 Sn 暴露于干燥空气中几分钟, 表面即可生成一层 2~3 nm 厚的保护性氧化膜^[1], 因此, 纯 Sn 或 Sn 制品在干燥大气下可长期保持光亮。然而, 由于存在空气污染、灰尘及水膜凝结

等因素, 金属 Sn 表面会发生大气腐蚀并失去光泽, Sn 在室内大气和户外大气环境下腐蚀速率分别为 0.032 5 mg/(dm²·y)和 111 mg/(dm²·y)^[2], 户外大气的腐蚀速率是室内的几千倍。这种大气腐蚀对于 Sn 制品

有重要的影响。特别是对于户外使用的电子设备, 在不同的使用环境下, 如海洋大气环境、城市工业大气环境以及高温高湿环境等, 大气腐蚀过程加速。在此情况下, 焊点的大气腐蚀行为将成为影响户外使用的电子产品可靠性的重要因素。

近年来, 国内外已有一些工作关注 Sn 及 Sn 基无铅焊料的腐蚀问题^[3-10], 多数工作集中于合金在 NaCl 溶液中的腐蚀行为以及腐蚀产物的分析。LI 等^[4]用动电位极化曲线比较了 Sn-Pb 合金与 Sn-3.5Ag, Sn-0.7Cu 和 Sn-3.8Ag-0.7Cu 合金的抗腐蚀性能, 认为这些无铅焊料比 Sn-Pb 焊料具有更好的耐蚀性, 焊料表面的腐蚀产物为 Sn 的氯化物($\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$); BUI 等^[5]研究了 Sn-Ag 系焊料的腐蚀性能, 发现随着 Ag 含量的增加, 合金的抗腐蚀性能的下降, 认为由金属间化合物 Ag_3Sn 与 Sn 基体组成的腐蚀微电池加速了合金的腐蚀。对于 Sn 及 Sn 基焊料的大气腐蚀, 尤其对于在重工业城市大气暴露实验的结果, 目前则鲜有报道。在此背景下, 本文作者选择中国东北重工业城市沈阳为典型的工业城市大气环境, 以工业纯 Sn 及目前广泛应用的 Sn-3Ag-0.5Cu 无铅焊料为研究对象, 对这些样品进行大气暴露实验, 并对早期的大气腐蚀产物进行观察和分析。

1 实验

1.1 样品制备

采用纯度为 99.90% 的工业纯 Sn(GB—728—84)为原料, 以工业纯 Sn、纯 Ag 和纯 Cu 为原料按质量百分比在真空中熔炼成 Sn-3Ag-0.5Cu 合金。在大气条件下将工业纯 Sn 和熔炼均匀的 Sn-3Ag-0.5Cu 合金在石墨坩埚中分别加热重熔, 升温至 250 °C 保温 10 min 后刮去液面氧化膜, 浇注到一预先准备的石墨模中, 迅速凝固后获得表面平整光亮的合金锭。浇注合金锭的尺寸约为 $d 25 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 质量约为 20 g。

1.2 大气暴露实验

将不同成分的合金锭样品平放于一玻璃板上, 置于沈阳市中心一大厦的四楼房顶进行大气暴露实验, 样品自然暴露, 未遮雨。暴露地点距市区主干道约 50 m。沈阳为中国老工业基地, 大气污染类型为煤烟型和汽车尾气, 除灰尘(TSP, 总悬浮颗粒物)较多外, 空气中还有微量的 SO_2 ^[11]。大气暴露时间为秋季, 共 18 d。

1.3 合金表面腐蚀形貌的 SEM 像和腐蚀产物的 XPS 分析

大气暴露实验后, 样品表面用蒸馏水除去腐蚀表面积存的灰尘颗粒, 热风吹干后观察表面形貌。样品表面的腐蚀产物形貌采用 FEI-Inspect F 扫描电子显微镜进行观察, 并用扫描电镜自带的能谱分析仪(EDS)分析腐蚀产物的主要化学成分。此外, 腐蚀表面还采用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB250)进一步分析。实验中采用双阳极铝靶, 功率 300 W, 分析面积为 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, XPS 峰位用表面吸附碳峰(C 1s)进行修正和标定。采用 Ar^+ 溅射技术原位测量腐蚀产物中元素的深度分布, Ar^+ 溅射深度按 0.6 nm/s 估算^[12]。

2 结果与讨论

2.1 铸锭合金的原始表面形貌

图 1 所示为铸锭合金原始表面的金相照片。在金相显微镜下, 工业纯 Sn 的表面平整而光亮。作为对比, 在同样的凝固条件下, Sn-3Ag-0.5Cu 合金表面相对比较粗糙, 表面存在明显的第二相颗粒(黑色区域)。

2.2 大气暴露下合金的表面腐蚀

所有样品在大气环境下自然暴露 18 d 后, 表面均已失去光泽, 图 2 所示为 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 铸锭表面腐蚀的宏观形貌。白色突起部分为腐蚀产物, 灰色部分则为未腐蚀基体。由图 2 可见: 无论是工业纯 Sn 还是 Sn-3Ag-0.5Cu 合金表面, 样品大部分区域已被腐蚀产物所覆盖。表明在沈阳市区的城市工业大气环境下, 即使无雨条件, 工业纯 Sn 及 Sn-3Ag-0.5Cu 合金表面在自然大气暴露后都发生了明显的表面腐蚀。

2.3 腐蚀产物的 SEM 分析

图 3 所示为纯 Sn 样品表面不同区域观察到的腐蚀产物形貌。由图 3 可见, 表面腐蚀产物表现为疏松状, 其覆盖层有大量的龟裂(见图 3(b)), 另一些区域的腐蚀产物在样品表面清洗过程中剥落(见图 3(a)和(h)), 说明它们与基体的粘附性不强。EDS 分析表明, 腐蚀产物主要成分为 Sn 和 O, 由于 EDS 不能检测 H, 推测腐蚀产物为含结晶水的氧化物。EDS 分析显示, 腐蚀产物中存在少量 S, 它主要来源于大气环境的 SO_2 ^[11]。从图 3(c)~(d)可见, 腐蚀产物表面有许多白色小凸起, EDS 分析表明这些小凸起中含有 Si、Al 和 Fe, 而周围腐蚀产物层中则不含这些元素。洪也等^[13]研究了沈阳大气环境颗粒物的化学成分, 发现灰尘粗

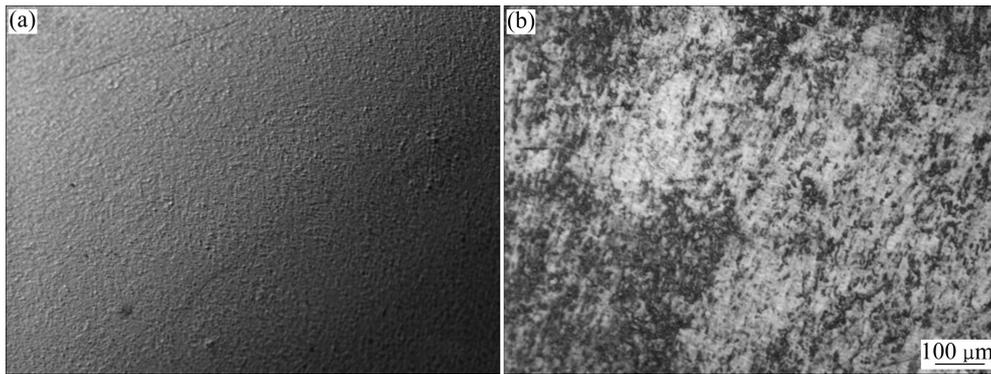


图1 腐蚀前 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 合金的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of Sn (a) and Sn-3Ag-0.5Cu (b) before atmospheric exposure

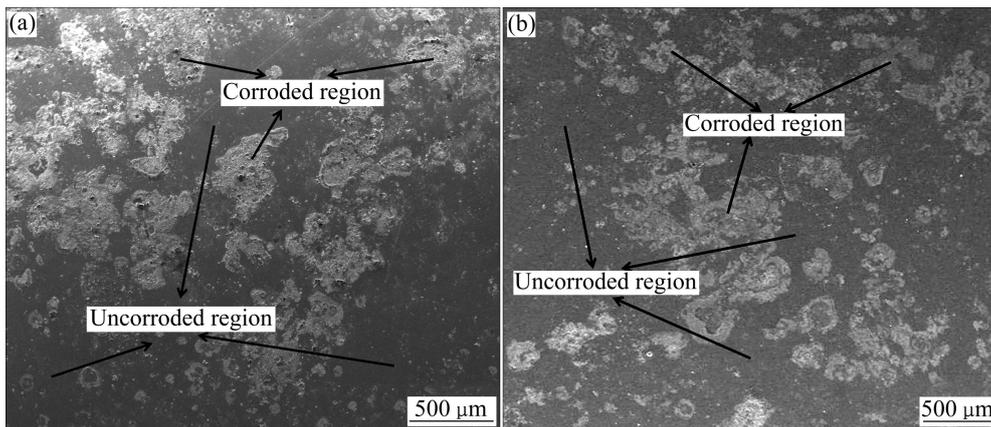
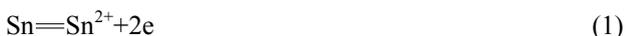


图2 大气暴露 18 d 后 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 合金表面的宏观腐蚀形貌

Fig. 2 Macroscopic corrosion morphologies of Sn (a) and Sn-3Ag-0.5Cu (b) after 18 d atmospheric exposure

粒子中(5.8~10 μm)Al 和 Fe 的含量高。由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是吸湿性很强的粉尘颗粒,当有灰尘落在金属表面时,容易在局部吸潮,使灰尘周围形成一个相对潮湿的环境。在此条件下,可以发生以灰尘颗粒为活化中心的局部腐蚀,破坏 Sn 表面原有的保护性氧化膜。一旦造成局部腐蚀,在表面有水膜的条件下,氧化膜底部新鲜的 Sn 原子将与水膜发生下列电化学反应。

阳极溶解反应:



阴极还原反应:

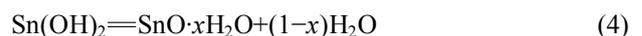


总的电化学反应:



当水膜中溶解少量 SO_2 后,表现为酸性环境,它可加快或催化阳极溶解反应(1),而水膜中溶解 O_2 的

存在可加快阴极还原反应(2),因此,在城市工业大气环境中自然暴露条件下,工业纯 Sn 或 Sn-3Ag-0.5Cu 合金的表面腐蚀加快。如图 3(b)所示,腐蚀产物 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 十分疏松,并易于剥落,它对金属基体没有保护作用,反而可以通过局部蓄水加快腐蚀。这种含水的腐蚀产物形成后,在大气暴露干燥时期(白天,日照期),可发生如下脱水反应^[14]:



反应式(4)右侧 H_2O 蒸发后,腐蚀产物膜发生体积收缩,由此产生大量的表面龟裂纹。

图 4 所示为 Sn-3Ag-0.5Cu 合金大气暴露后表面的腐蚀形貌。由图 4 可见,表面腐蚀产物形貌与纯 Sn 的相似,腐蚀产物层亦存在许多白色小颗粒,颗粒成分中除 Sn 和 O 外,还有 Si、Ca 和 S 等,但几乎不含 Ag 和 Cu。另外,未腐蚀区域比腐蚀区域的 Ag, Cu 含量高(见图 4(c))。表明在大气暴露的条件下 Sn-3Ag-0.5Cu 合金中主要发生 Sn 的选择性腐蚀,而第二相

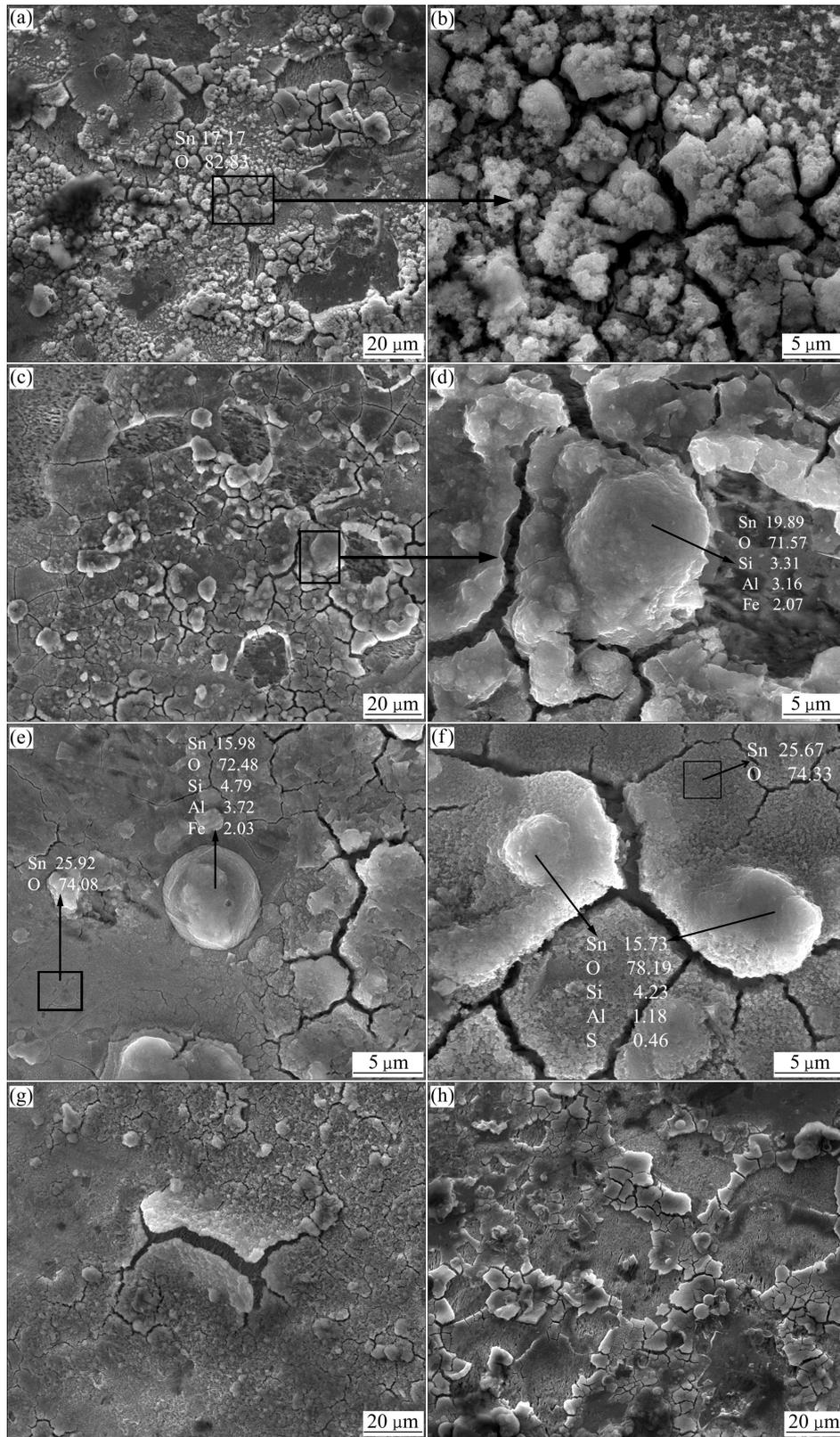


图 3 大气暴露 18 d 后纯 Sn 表面的不同微观腐蚀形貌及指定区域的 EDS 分析结果

Fig. 3 Different microscopic corrosion morphologies of Sn and EDS results of located regions after 18 d atmospheric exposure (Data in Fig. 3 are in mass fraction, %): (a) Cracks of corrosion products; (b) Magnified in (a); (c) White small particles on corroded surface; (d) Magnified in (c); (e), (f) Typical surface embossment; (g) Corrosion products tending to fall off; (h) Morphology after corrosion products falling off

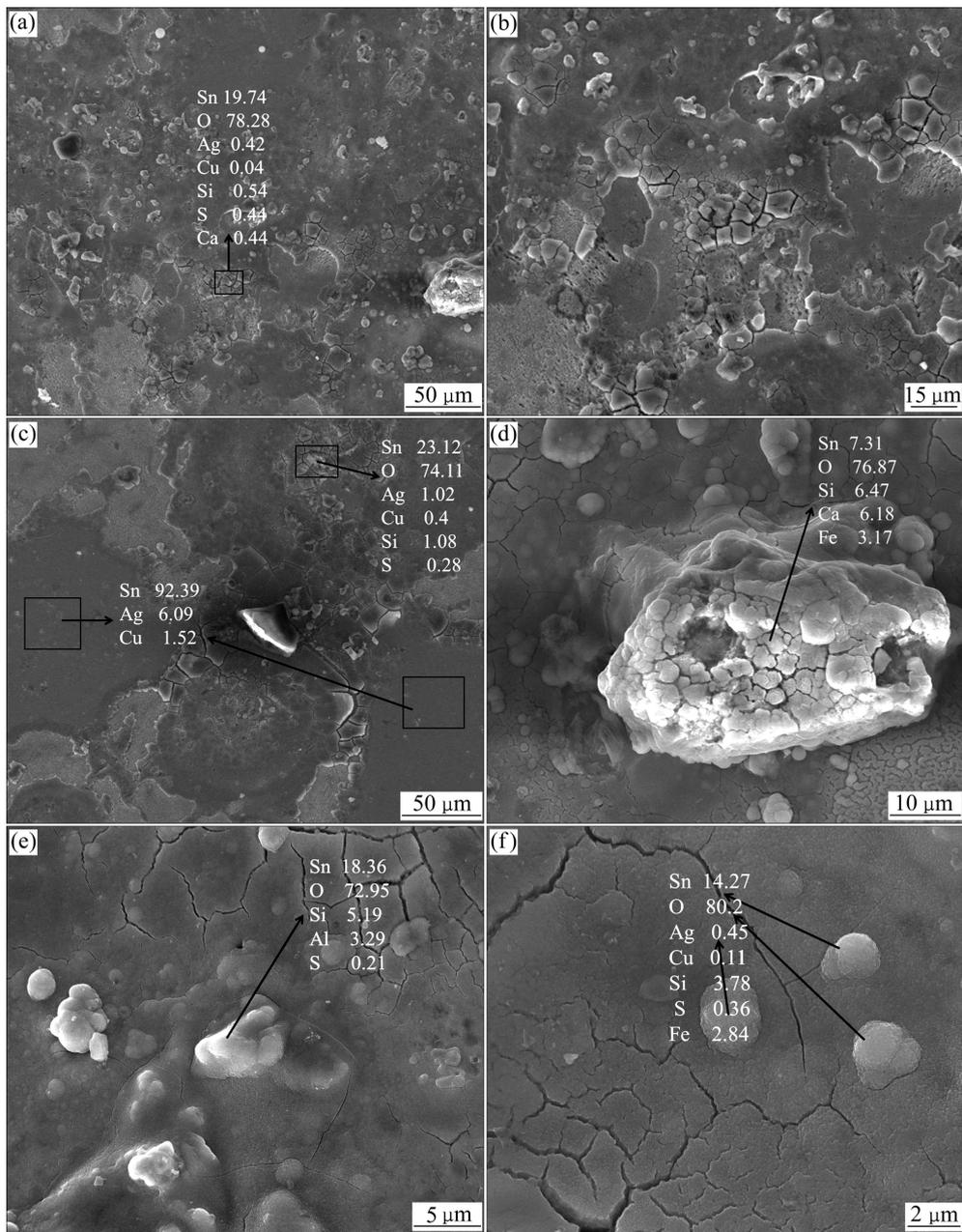


图4 大气暴露18 d后 Sn-3Ag-0.5Cu 合金表面的微观腐蚀形貌及指定区域的EDS分析结果

Fig. 4 Different microscopic corrosion morphologies of Sn-3Ag-0.5Cu and EDS results of located regions after 18 d atmospheric exposure (Data in Fig. 4 are in mole fraction, %): (a), (b) Small particles and cracks on corroded surface; (c) Composition difference between corroded and uncorroded regions; (d) Big particle mixed with dust and corrosion products; (e), (f) Typical surface embossment

Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 作为阴极存在, 由于这些阴极面积很小, 对电化学腐蚀的加速并不明显。

图5所示为纯 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 腐蚀区与未腐蚀区边界处的形貌。由图5可见, 不管是纯 Sn 还是 Sn-3Ag-0.5Cu 合金, 在腐蚀区与未腐蚀区的过渡区域均有大量细小的白色小颗粒存在。EDS分析表明: 已腐蚀区的腐蚀产物氧含量很高, 而过渡区内腐蚀产物

氧含量相对较低, 由此推测在过渡区中腐蚀产物含水量较低。目前还不清楚这些过渡区是如何向前推进的, 是否以破坏原有的氧化膜为先决条件, 显然这是一个有意义的研究课题。

2.4 腐蚀产物层的 XPS 分析

图6所示为纯 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 合金腐蚀表面

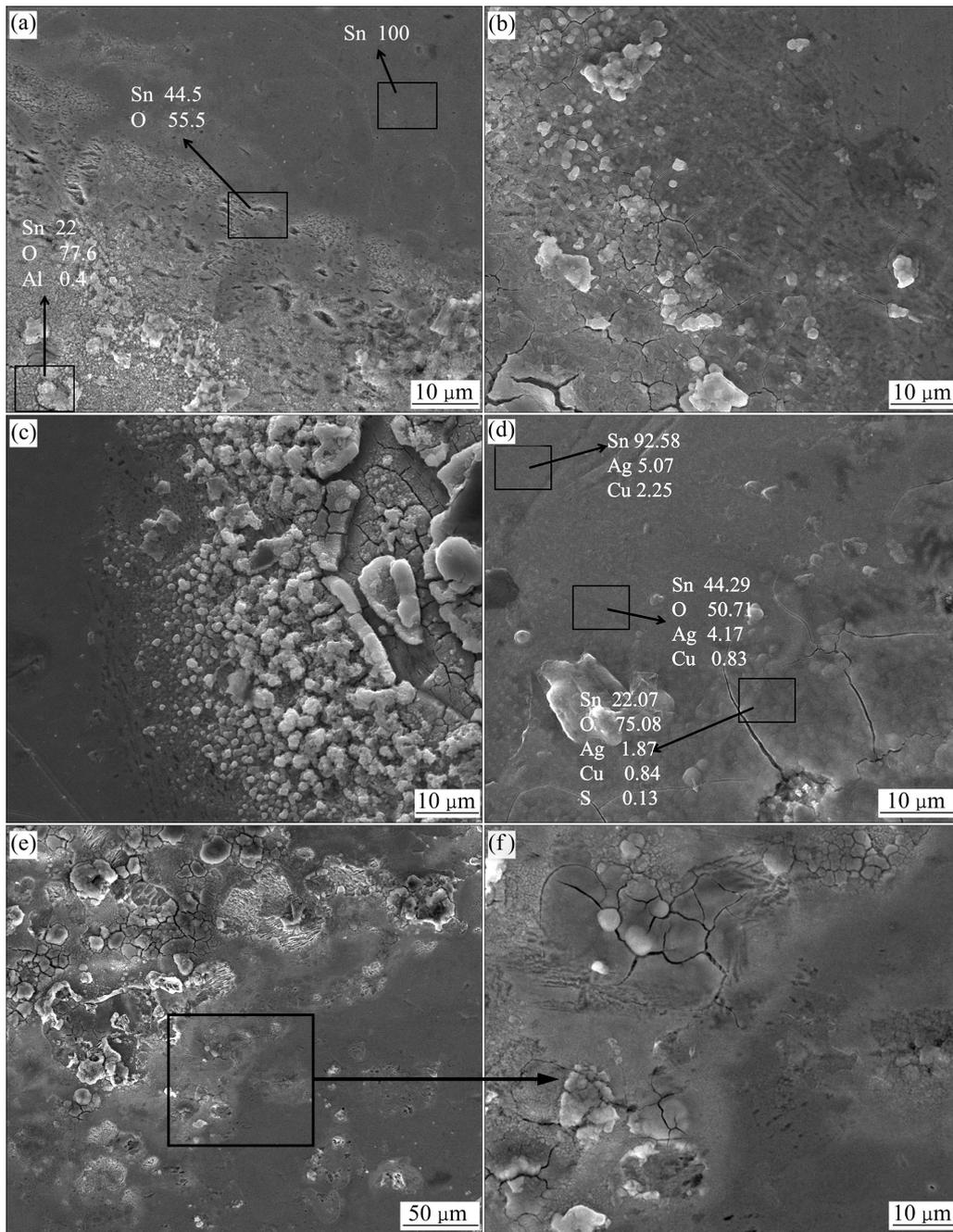


图 5 纯 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 大气暴露 18 d 后过渡区腐蚀形貌及指定区域的 EDS

Fig. 5 Corrosion morphologies of transition region of Sn and Sn-3Ag-0.5Cu alloy and EDS results of located regions after 18 d atmospheric exposure (Data in Fig. 5 are in mole fraction, %): (a) Composition variation on transition regions of Sn; (b), (c) White small particles accumulated in transition regions of Sn; (d) Composition variation on transition regions of Sn-3Ag-0.5Cu; (e) Small particles accumulated in transition regions of Sn-3Ag-0.5Cu; (f) Magnification of zone in (e)

的 XPS 全谱。可以看出: 腐蚀产物中除了 Sn 和 O 外, 还有少量 Si, 而这正是工业大气环境中烟尘颗粒的主要成分, EDS 分析中的 Fe、Al 和 S 等在 XPS 中并没有检测到, 这与 XPS 分析探测灵敏度较低有关。

图 7 和 8 所示分别为纯 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 合金腐蚀表面 Sn $3d_{5/2}$ 谱随溅射时间的变化。由图 7 可见,

Sn 腐蚀处的原始表面全部为 Sn 的氧化物, 溅射 460 s 后出现两个明显的子峰, 分别位于 485.0 和 486.6 eV, 说明已经开始出现金属 Sn; 而溅射 560 s 后, 金属 Sn 的强度已高于 Sn 的氧化物强度; 溅射 660 s 后无明显变化, 由此估计腐蚀产物层的厚度约为 400 nm (按 0.6 nm/s 的溅射速度估算)。Sn-3Ag-0.5Cu 合金腐蚀表面

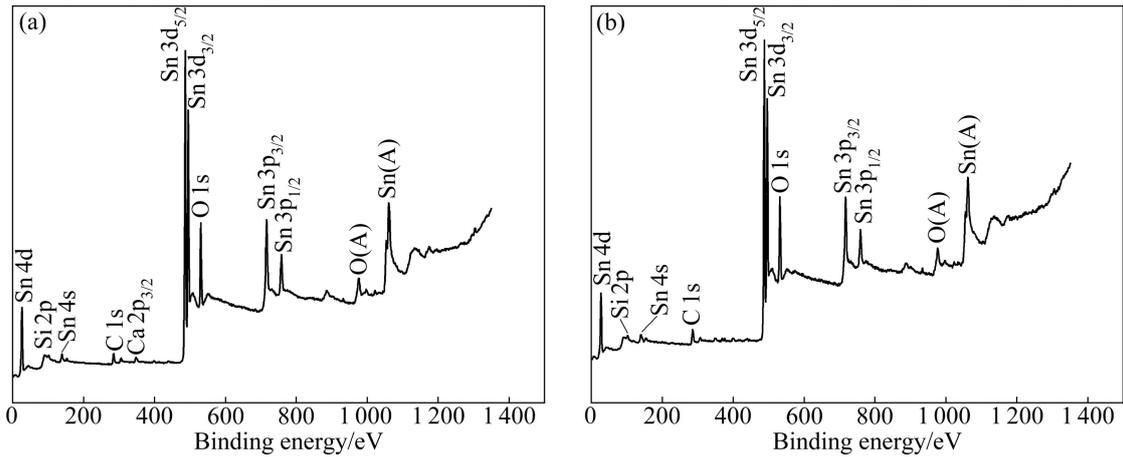


图 6 纯 Sn 和 Sn-3Ag-0.5Cu 合金腐蚀表面的 XPS 谱

Fig. 6 XPS patterns of corroded surface of Sn (a) and Sn-3Ag-0.5Cu alloy (b)

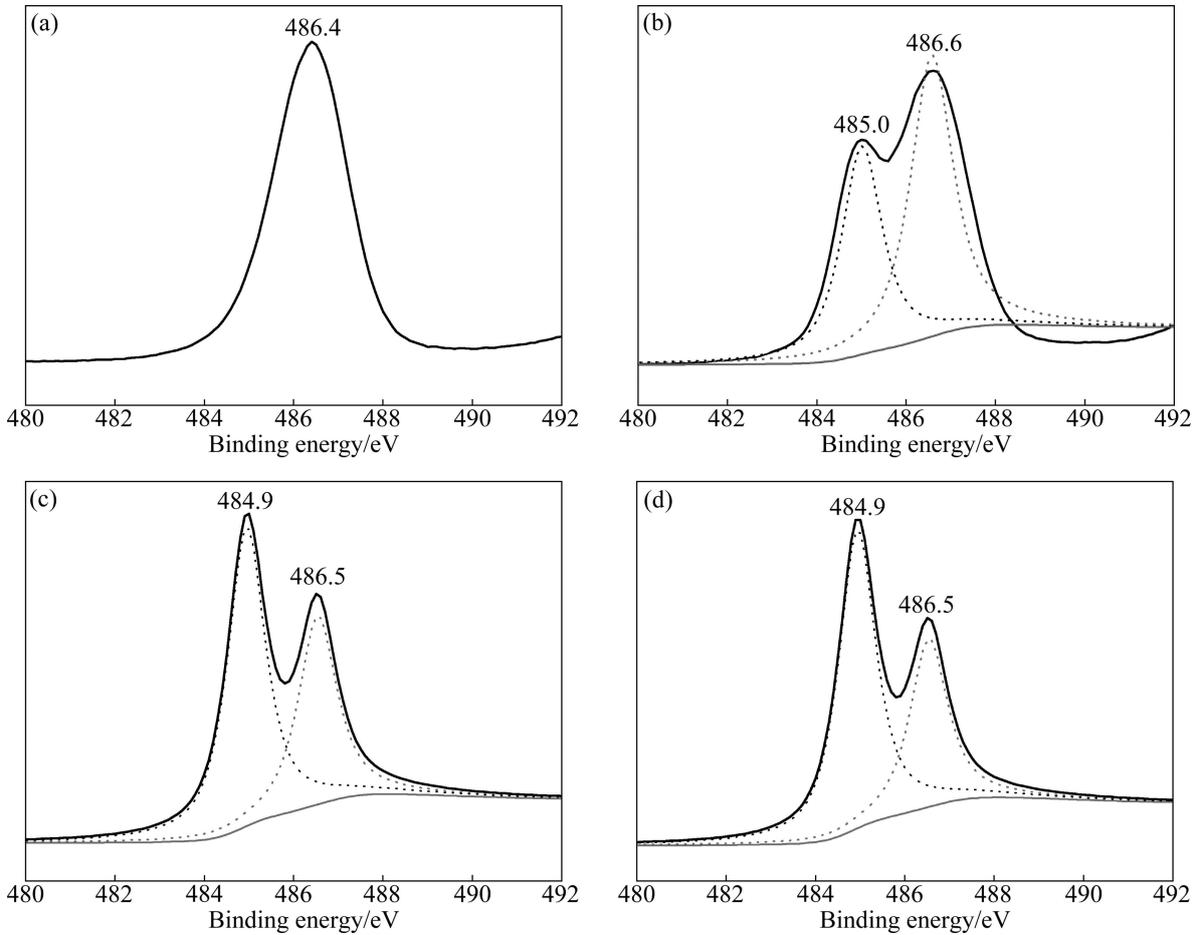


图 7 大气腐蚀 18 d 后纯 Sn 表面经不同溅射时间的 Sn 3d_{5/2} 谱

Fig. 7 Sn 3d_{5/2} peaks in XPS of Sn after 18 d atmospheric exposure and sputtering different times: (a) 0 s (surface); (b) 460 s; (c) 560 s; (d) 660 s

Sn 3d_{5/2} 谱随溅射时间的变化与纯 Sn 的相似，只是溅射 130 s 时就开始出现金属 Sn，而到 730 s 仍是金属 Sn 与 Sn 的氧化物共存，由此估计腐蚀产物层厚度约

为 440 nm。

图 9 和 10 所示分别为纯 Sn 表面 O 1s 谱和 Sn-3Ag-0.5Cu 合金腐蚀产物层中 Sn 和 O 元素含量随溅射时间

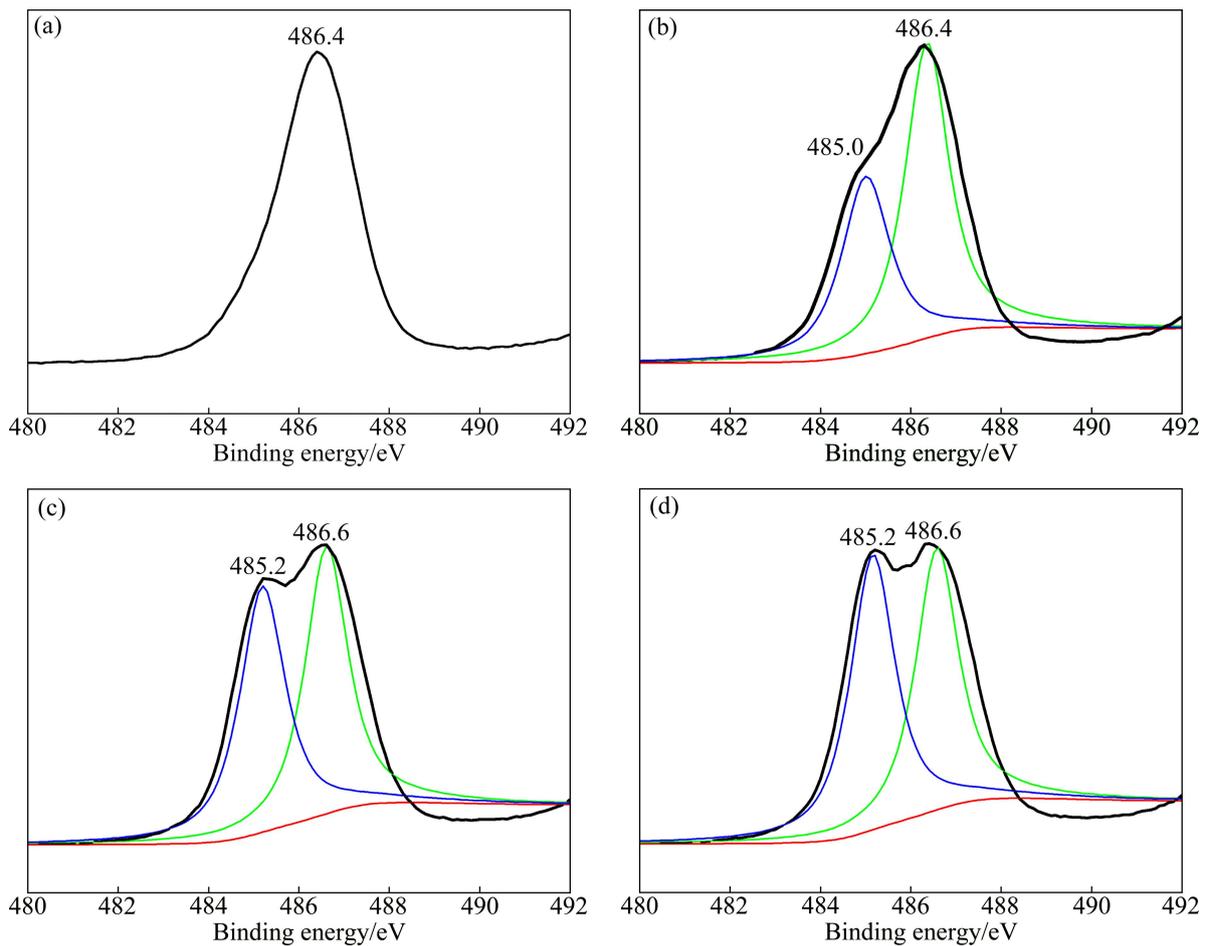


图 8 大气腐蚀 18 d 后 Sn-3Ag-0.5Cu 表面经不同溅射时间的 Sn 3d_{5/2} 谱

Fig. 8 Sn 3d_{5/2} peaks in XPS of Sn-3Ag-0.5Cu after 18 d atmospheric exposure and sputtering different times: (a) 0 s (surface); (b) 130 s; (c) 530 s; (d) 730 s

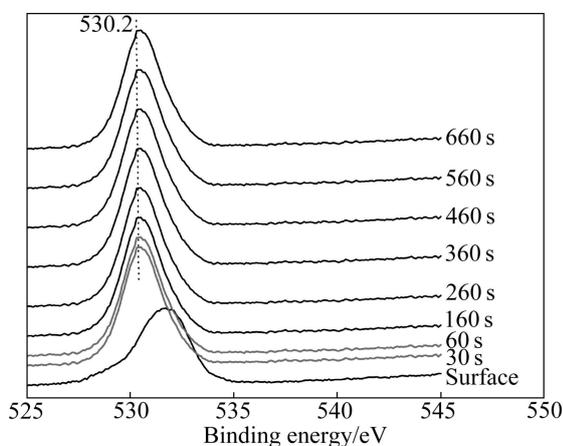


图 9 纯 Sn 表面不同溅射时间后的 O 1s 谱

Fig. 9 O 1s peaks of XPS of Sn after different sputtering times

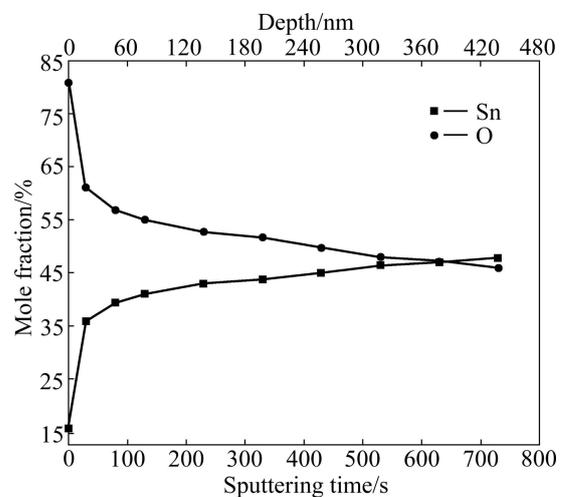


图 10 纯 Sn 腐蚀产物层中 Sn 和 O 元素含量

Fig. 10 Contents of Sn and O of corrosion product layer of Sn

的变化。从图 9 看到, 外表层的 O 1s 峰位偏向高结合能方向, 且峰宽较大, 这是由于外表层存在吸附氧,

如水和氧气等^[15]。这与图 10 中外表层氧元素含量很高一致。根据文献[16-17], SnO₂ 和 SnO 中各元素结

合能如表 1 所列, 即 Sn^{4+} 比 Sn^{2+} 的结合能略大。对比图 7 和 8, 推断腐蚀产物中 Sn 离子的价态应为 Sn^{2+} 。

表 1 Sn 3d_{5/2} 和 O 1s 结合能数据

Table 1 Binding energy data for Sn 3d_{5/2} and O 1s from National Institute of Standards and Technology (NIST)

Existing state	Binding energy of	
	Sn 3d _{5/2} /eV	O 1s/eV
SnO ₂	487.1	531.0
SnO	486.0	530.1

3 结论

1) 沈阳工业大气环境自然暴露试验结果表明, 纯 Sn 表面会发生快速的大气腐蚀并失泽, 腐蚀产物表现为疏松、龟裂和易于剥落, XPS 分析表明, 腐蚀产物中 Sn 离子的价态应为 Sn^{2+} 。

2) Sn-3Ag-0.5Cu 合金表面大气暴露实验结果与纯 Sn 的相似, 合金中第二相 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 作为小阴极存在, 对大气腐蚀性能影响不大。

3) 工业大气中的悬浮物颗粒(主要为 Si 和 Al 的氧化物)对大气腐蚀中腐蚀产物的形核与扩展起主要作用。

REFERENCES

[1] JOUEN S, HANNOYER B, PIANA O. Non-destructive surface analysis applied to atmospheric corrosion of tin [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2003, 34: 192–196.

[2] KENWORTHY L. The atmospheric corrosion and tarnish of tin [J]. *Transition Faraday Society*, 1935, 31: 1331–1345.

[3] SASAKI T, KANAGAWA R, OHTSUKA T, MIURA K. Corrosion products of tin in humid air containing sulfur dioxide and nitrogen dioxide at room temperature [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45: 847–854.

[4] LI De-zhi, CONWAY P P, LIU Chang-qing. Corrosion characterization of tin-lead and lead free solders in 3.5wt% NaCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 995–1004.

[5] BUI Q V, NAM N D, NOH B I, KAR A, KIM J G, JUNG S B. Effect of Ag addition on the corrosion properties of Sn-based alloys [J]. *Materials and Corrosion*, 2010, 61(1): 30–33.

[6] MOHANTY U S, LIN K L. Electrochemical corrosion behavior of Pb-free Sn-8.5Zn-0.05Al-xGa and Sn-3Ag-0.5Cu alloys in chloride containing aqueous solution [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 2437–2443.

[7] ROSALBINO F, ANGELINI E, ZANICCHI G, CARLINI R, MARAZZA R. Electrochemical corrosion of Sn-3Ag-3Cu solder alloy in NaCl solution [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 7231–7236.

[8] WU B Y, CHAN Y C, ALAM M O. Electrochemical corrosion study of Pb-free solders [J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21: 62–70.

[9] ROSALBINO F, ANGELINI E, ZANICCHI G, CARLINI R, MARAZZA R. Electrochemical corrosion behavior of Sn-Ag-Cu (SAC) eutectic alloy in a chloride containing environment [J]. *Materials and Corrosion*, 2011, 62: 1–5.

[10] HU Jing, LUO Ting-bi, HU An-ming, LI Ming, MAO Da-li. Electrochemical corrosion behavior of Sn-9Zn-3Bi-xCr solder in NaCl solution [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40: 1556–1562.

[11] 马雁军, 崔劲松, 刘晓梅, 张 菁. 1987~2002 辽宁中部城市群大气污染物变化特征分析 [J]. *高原气象*, 2005, 24(3): 428–435.

MA Yan-jun, CUI Jin-song, LIU Xiao-mei, ZHANG Jing. Analysis on variation characteristics of atmospheric pollutant in a group of cities in central Liaoning from 1987 to 2002 [J]. *Plateau Meteorology*, 2005, 24(3): 428–435.

[12] 贡国良. 大气条件下液态锡的氧化行为及微量元素的影响 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2008: 24–25.

GONG Guo-liang. Oxidation behavior of liquid tin and the influence of trace doping elements in atmosphere [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, 2008: 24–25.

[13] 洪 也, 马雁军, 刘宁微. 沈阳冬季大气颗粒物化学成分及其来源分析 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(6E): 292–296.

HONG Ye, MA Yan-jun, LIU Ning-wei. A study on trace chemical composition and sources of atmospheric particles in winter in Shenyang [J]. *Environment Science and Technology*, 2010, 33(6E): 292–296.

[14] CHANG Hong, CHEN Hong-tao, LI Ming-yu, WANG Ning, FU Yong-gao. Generation of tin(II) oxide crystals on lead-free solder joints in deionized water [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(10): 2170–2178.

[15] OLSSON C O A, LANDOLT F. Atmospheric oxidation of a Nb-Zr alloy studied with XPS [J]. *Corrosion Science*, 2006, 46: 213–224.

[16] XIAN Ai-ping, GONG Guo-liang. Oxidation behavior of molten tin doped with phosphorus [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36(12): 1669–1678.

[17] XIAN Ai-ping, GONG Guo-liang. Surface oxidation of molten Sn-0.07%P in air at 280 °C [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(6): 1532–1536.

(编辑 陈卫萍)