

超声雾化和离心雾化 SnAgCu 焊粉在焊膏中的腐蚀行为

杨士玉¹, 赵明陆², 赵玲彦¹, 胡俊涛¹, 王加俊¹, 李青¹, 符泽卫¹

(1. 云南锡业集团(控股)有限责任公司研发中心, 昆明 650101; 2. 云南锡业锡材有限公司, 昆明 650217)

摘要: 采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等方法对比研究了超声雾化和离心雾化 SnAgCu 焊粉在焊膏中的腐蚀行为。结果表明: 超声雾化焊粉表面光滑, 富 Ag 相均匀分布在其上, 离心雾化焊粉表面布满枝晶, 富 Ag 相在晶界聚集; 超声雾化焊粉的腐蚀发生在较大富 Ag 相颗粒位置, 呈局部点状腐蚀特征, 而离心雾化焊粉则显示为全面腐蚀特征, 且晶界处腐蚀尤为严重; 统计显示, 超声雾化焊粉中仅少量粉体出现腐蚀坑, 而离心雾化焊粉中所有粉体均因腐蚀发生形貌变化; 随储存时间即腐蚀时间延长, 离心雾化焊粉表面氧化层减薄更迅速, 其耐蚀性劣于超声雾化焊粉。合金相、晶界的分布是造成焊膏储存稳定性差异的重要原因。

关键词: 焊膏; 储存稳定性; 腐蚀; 超声雾化焊粉; 离心雾化焊粉

中图分类号: TG172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-748X(2025)02-0001-06

随着电子产品向轻薄化、微型化和高精度化的方向发展, 表面组装技术(SMT)已成为电子组装行业的主流技术之一^[1]。焊膏是 SMT 的主要材料之一, 由 85%~92%(质量分数)焊锡粉(焊粉)和一定比例的助焊剂配制而成。其中, 焊粉由焊料合金熔体通过雾化工序后, 经分级筛选制得; 助焊剂由溶剂、活性剂、成膜剂、触变剂及其他添加剂组成。理想的焊膏兼具储存稳定性和可焊性, 然而这对指标却相互矛盾: 良好的可焊性要求焊膏具有较高的活性, 而高活性意味着焊膏中焊粉的腐蚀倾向性强, 即焊膏的储存稳定性差^[2]。

焊膏的储存稳定性由焊粉和助焊剂两者共同决定^[3-4]。当焊粉与助焊剂接触, 助焊剂中有机酸与焊粉表面氧化层反应, 氧化层被逐渐腐蚀后, 酸又进一步腐蚀暴露出的金属, 这些化学反应使得焊膏黏度增大, 焊膏储存稳定性变差。焊粉的腐蚀行为也受其自身特性的影响。优质的焊粉具有粒径小, 粒度分布窄, 球形度高, 含氧量低等特点^[5-6]。焊粉表面形貌对耐蚀性的影响也不容忽视。工业实践表明,

即使两种焊粉的粒度、含氧量都相近, 超声雾化焊粉配制的焊膏的稳定性比离心雾化焊粉配制的焊膏更好。对该现象最直观的解释是超声雾化焊粉表面比离心雾化焊粉表面更光滑。然而焊粉表面形貌会随腐蚀发生变化, 从而影响焊粉的耐蚀性, 进一步影响焊膏产品的存储稳定性, 目前关于这方面深入细致的报道并不多见。

基于此, 作者使用超声雾化焊粉和离心雾化焊粉制备焊膏, 将焊膏放置在低温环境中储存不同时间后, 利用扫描电镜和 X 射线光电子能谱研究了两种焊粉表面形貌及氧化层厚度随时间的变化, 对两种焊粉耐蚀性的差异进行了分析。

1 试验

超声雾化焊粉和离心雾化焊粉均为商用产品, 取自云南锡业锡材有限公司, 产品型号为 YT-4a 粉, 对焊粉充氮密封。焊膏由新鲜焊粉和 JJ400F-5 助焊剂搅拌制得。焊膏在 4~6 °C 恒温存放(焊粉在焊膏中腐蚀)7、15、45 d 后分别取样清洗。清洗流程如下: 取适量锡膏入离心管, 加入适量丙酮后, 超声清洗 40 s 并重复 4 次, 待溶剂澄清后再用乙醇清洗 1 次。将清洗后焊粉用氮气吹干并迅速进行表征。

使用 LECO RO600 型氧分析仪测试焊粉含氧量, 使用 Horiba LA950 激光粒度仪测试焊粉的粒度。使用 Hitachi U8010 型场发射扫描电子显微镜

收稿日期: 2022-08-24

基金项目: 云南省重大科技专项(202002AB080001-2); 云南省万人计划产业技术领军人才专项(YNWR-CYJS-2017-056); 云南锡业集团(控股)有限责任公司研发基金(YT-YF-2020-12)

通信作者: 符泽卫(1970—), 教授级高工, 硕士, 主要从事锡钢新材料研发, 13908711056, 595502672@qq.com

(FESEM)和 IXRF system 550i 型能谱仪(EDS)对焊粉形貌和元素进行分析。使用 Thermofisher K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS)对焊粉 Sn 化学价态进行表征。

通过氩离子溅射方式对焊粉表面进行刻蚀使其表层剥离,再用 XPS 分析剥离后表面 Sn、O 元素含量。由于焊粉表面氧化层较薄,离子刻蚀移除的单层应尽量薄。另外,氩离子刻蚀金属氧化物通常会产择优溅射,改变氧化物本体的化学计量比。为尽可能降低氧化锡的择优溅射,选用的离子束能应尽可能低。本研究中,选择较“柔和”的刻蚀参数,即

氩离子束能 500 eV 的低束流(1 μ A)模式,经 SiO₂/Si 标样标定的刻蚀速率为 0.15 nm/s,设置单层溅射时长为 20 s,每个样品刻蚀总时间为 200 s。利用 Avantage 软件对 XPS 数据进行拟合、分析。

2 结果与讨论

2.1 焊粉初始特征

由图 1 可知,超声雾化焊粉和离心雾化焊粉的初始粒径分布集中,且都符合高斯分布,中位粒径(D_{50})分别为 32 μ m 和 28 μ m,符合 4 号粉特征(28~36 μ m)。

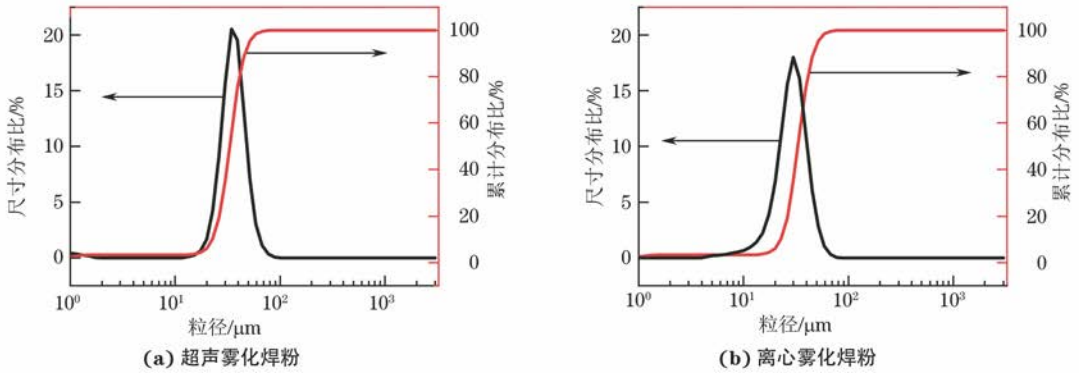


图 1 超声雾化焊粉和离心雾化焊粉的初始粒径分布

Fig. 1 Initial particle diameter distribution of ultrasonic atomized (a) and centrifugal atomized (b) solder powders

由图 2 可知,超声雾化焊粉和离心雾化焊粉 Sn 3d₅ 的 XPS 高分辨图谱呈双峰结构,484.8 eV 附近小峰对应于 Sn⁰,486.8 eV 位置的峰明显宽于 Sn⁰ 的峰,这是因为 Sn²⁺, Sn⁴⁺ 的峰叠加。通常, Sn²⁺ 和 Sn⁴⁺ 的 3d₅ 峰结合能差值为 0.5~0.7 eV,而商用单色化 XPS 设备的能量分辨率在 0.5 eV 左右(以 Ag 4f₇ 半峰宽标定),难以准确辨析 Sn²⁺、Sn⁴⁺ 的子峰,因此将该峰归为 Sn^{x+}。曲线拟合得到两种焊粉的 Sn⁰、Sn^{x+} 峰面积比均为 22:78,这说明两种粉体的初始表面被相同厚度的氧

化层包覆。由文献[7]算得 Sn 3d 层光电子的衰减长度(λ)约为 1.1 nm,初略估算表面氧化层厚度小于 Sn 3d 光电子的逃逸深度(3 λ)即 3.3 nm。该厚度的评估为 XPS 深度剖析刻蚀参数的确定提供了参考依据。测氧仪测得超声雾化焊粉和离心雾化焊粉的氧含量分别为 0.072‰(质量分数,下同)和 0.083‰。

由图 3 可见,超声雾化焊粉表面光滑平整,离心雾化焊粉表面布满橘皮状凸起。

以上试验结果说明两种焊粉的粒径分布、表面

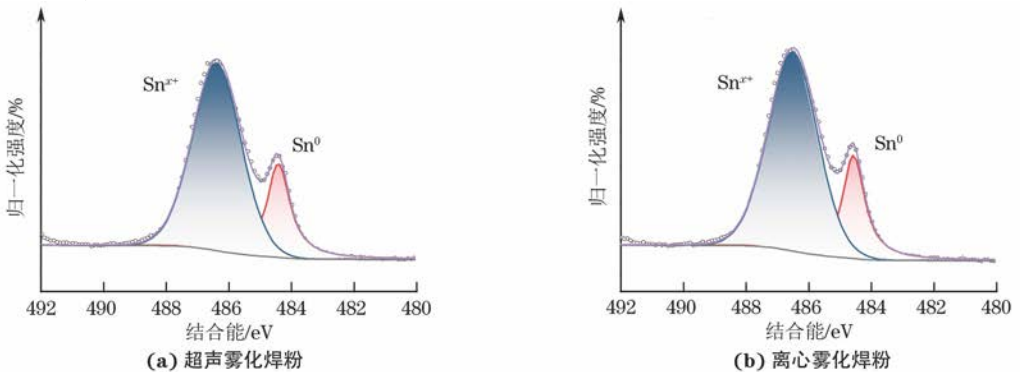


图 2 超声雾化焊粉和离心雾化焊粉 Sn 3d₅ 内电子层的 XPS 谱

Fig. 2 Sn 3d₅ core-level XPS spectra of ultrasonic atomized (a) and centrifugal atomized (b) solder powders

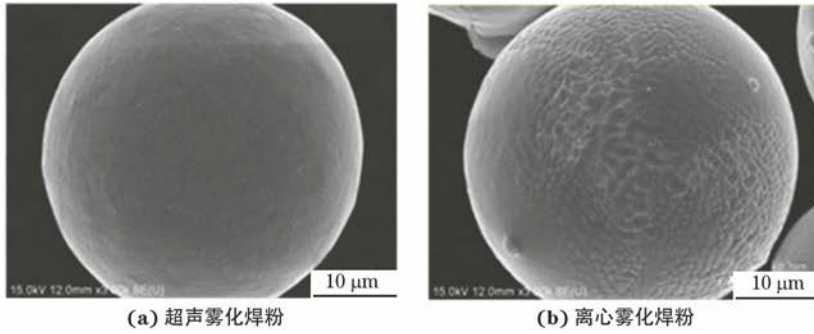


图3 超声雾化焊粉和离心雾化焊粉的SEM形貌

Fig.3 SEM morphology of ultrasonic atomized (a) and centrifugal atomized (b) solder powders

氧含量及氧化层厚度都相近,但其表面形貌存在差异,所以其储存稳定性也有明显差异。

2.2 腐蚀形貌和微区元素含量

由图4(a~c)可见,在焊膏中腐蚀7 d后,超声雾化焊粉中仅少量粉体表面出现零星的腐蚀坑,随腐蚀时间的延长,腐蚀坑数量明显增多。统计发现

存储7、15、45 d后,出现腐蚀坑的粉体个数占比分别为7%,11%和11%。由图4(d~f)可见,在焊膏中腐蚀7 d后,离心雾化焊粉中所有粉体形貌均因腐蚀发生变化,粉体表面的橘皮状凸起已不明显,原本的凸起间隙处变为凹坑,随腐蚀时间的延长,凹坑有变深和扩大的趋势。

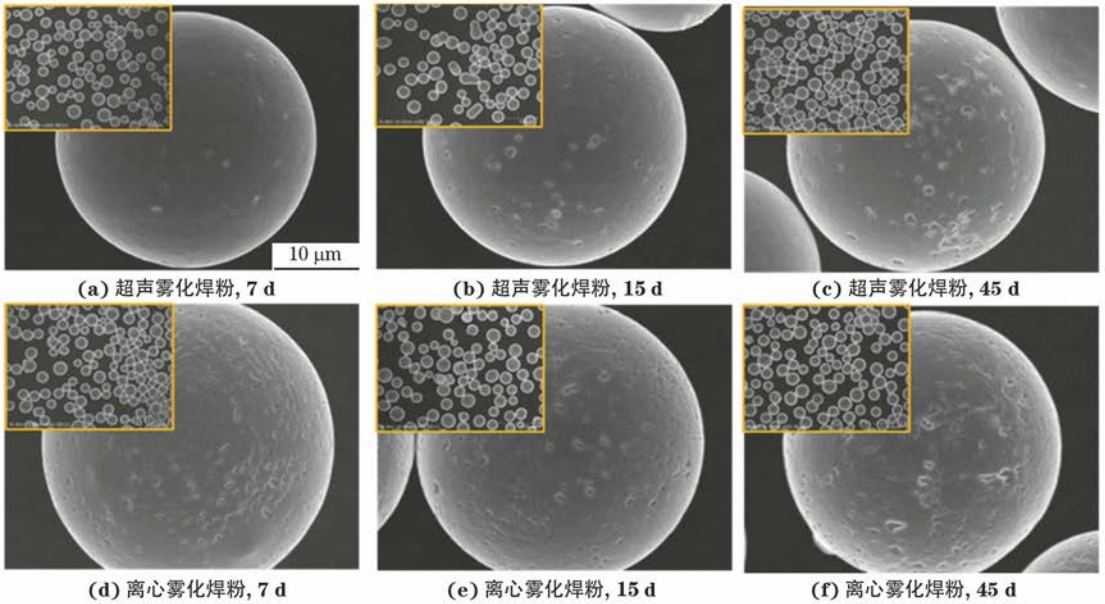


图4 在焊膏中腐蚀不同时间后两种焊粉的SEM形貌

Fig.4 SEM morphology of ultrasonic atomized (a, b, c) and centrifugal atomized (d, e, f) solder powders corroded in solder paste for different periods of time

使用扫描电镜背散射模式对在焊膏中腐蚀45 d后两种焊粉形貌进行对比分析。在焊膏中腐蚀45 d后,两种焊粉表面都可观察到白色颗粒,见图5(a~b),但超声雾化焊粉表面白色颗粒弥散分布在样品表面,见图5(c),离心雾化焊粉表面的白色小颗粒则多分布在样品缝隙中,见图5(d)。由于背散射电子信息随原子序数变化比二次电子更敏感,原子序数越大的区域呈像越亮,推测这类颗粒为富Ag相。

使用能谱仪对图5中样品白色区域和灰色区域进行元素分析,结果如表1所示。结果表明:白色区

域1,3为富Ag相;灰色区域2,4则未检出Ag。

表1 图5样品不同微区元素含量

Tab.1 Element content in different micro areas of samples in figure 5

区域	原子分数/%		
	Cu	Ag	Sn
1	0.79	17.31	81.90
2	1.03	0.00	98.98
3	1.79	11.20	87.01
4	0.78	0.00	99.22

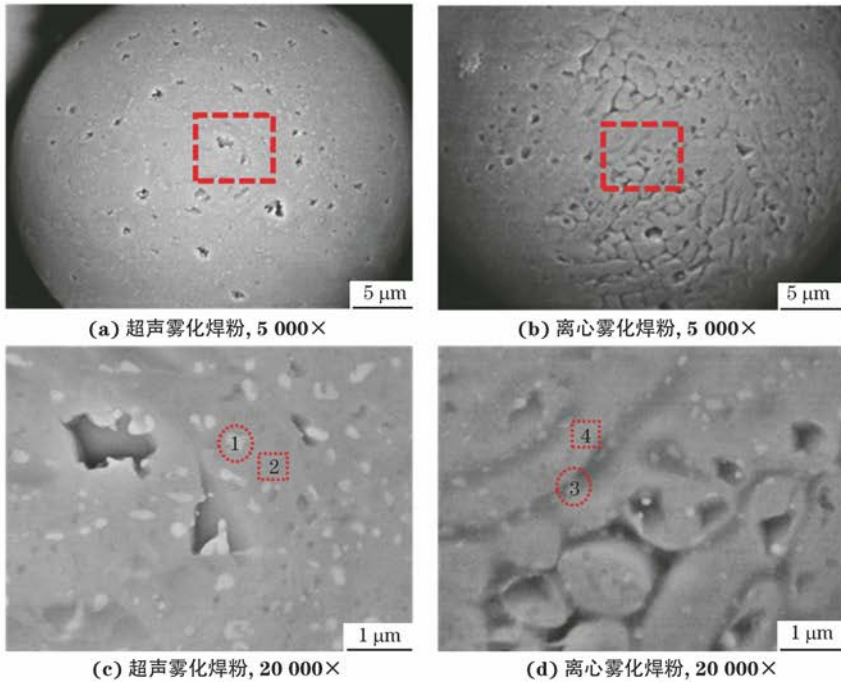


图 5 在焊膏中腐蚀 45 d 后两种焊粉的背散射电子图

Fig. 5 Electron backscattering images of ultrasonic atomized (a, c) and centrifugal atomized (b, d) solder powders corroded in solder paste for 45 d

2.3 锡和氧在焊粉深度方向分布

图 6 为在焊膏中腐蚀不同时间后 Sn 和 O 在焊粉深度方向的分布。氩离子溅射过程中,刻蚀深度随刻蚀时间延长而增加,因此图 6 中用刻蚀时间表

示刻蚀深度。由图 6(a)可见,两种新鲜(腐蚀时间为 0)焊粉中 O 元素含量随刻蚀时间的变化曲线几乎重合,这说明两种焊粉初始氧化层厚度基本一致。由图 6(b~d)可知,尽管两种焊粉初始表面的 Sn, O

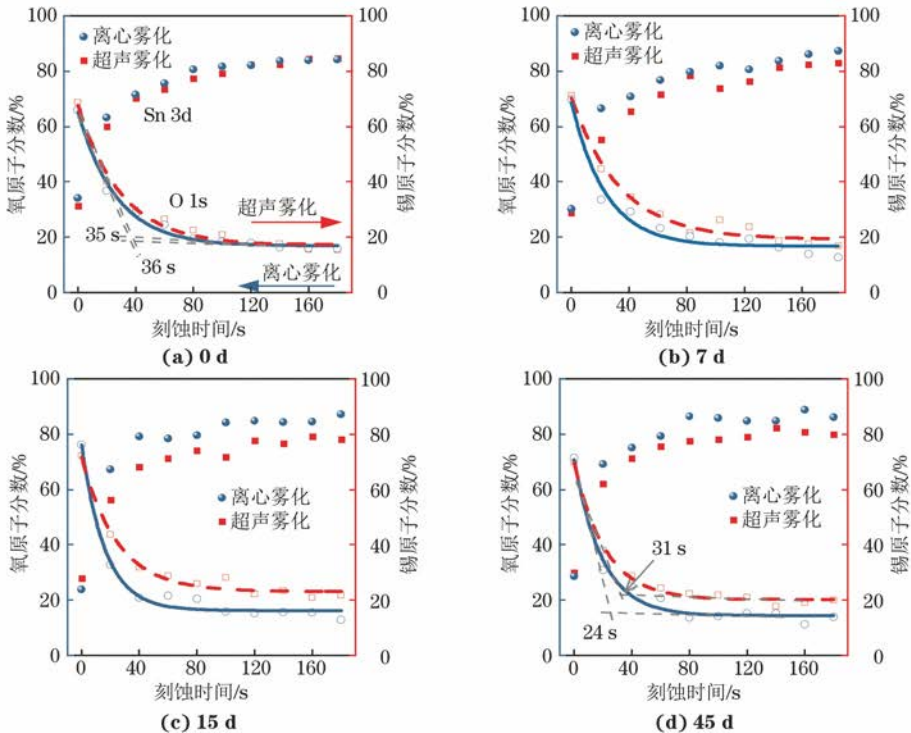


图 6 在焊膏中腐蚀不同时间后 Sn 和 O 在焊粉深度方向的分布

Fig. 6 Distribution of Sn and O along depth of solder powders corroded in solder paste for different periods of time

含量都较接近,但在焊膏中腐蚀不同时间后,Sn, O 含量在深度方向上分布却显示出差异。离心雾化焊粉中 O 含量随刻蚀时间延长显示出更陡峭变化趋势。使用双切线法对氧化层厚度进行考察^[8],结果表明:超声雾化焊粉的双切线交点从 36 s(腐蚀 0 d)变为 31 s(腐蚀 45 d);而离心雾化焊粉的双切线交点则从 35 s(腐蚀 0 d)变为 24 s(腐蚀 45 d)。显然,随腐蚀时间延长,离心雾化粉体氧化层变薄明显,说明离心雾化粉体受到更剧烈的腐蚀。

为验证图 6 的推论,对腐蚀不同时间后焊粉的 Sn 3d5 高分辨图谱进行分峰拟合,由于焊粉的原始表面不可避免会吸附 C, O 等污染物,且可能有少量溶剂残留,因此以刻蚀 20 s 后的图谱为研究对象,结果如图 7 所示。图中 484.5 eV 处为金属锡 Sn⁰,

其半峰宽为(0.97±0.05) eV;486.5 eV 处为氧化态锡 Sn^{x+},其半峰宽为(1.74±0.06) eV。由该图可知,随腐蚀时间延长,两种焊粉亚表面金属锡含量都呈增长趋势,说明在锡膏中焊粉表面氧化层都有所减薄。但离心雾化焊粉表面的金属锡含量显著增加,而超声雾化焊粉表面金属锡含量则相对较稳定。定量拟合结果表明,超声雾化焊粉中 Sn⁰/Sn^{x+} 原子比从 1.22 增加至 1.33;而离心雾化焊粉中 Sn⁰/Sn^{x+} 原子比则从 1.38 增至 2.19,见图 8。该结果同样说明,在焊膏中离心雾化焊粉受到的腐蚀即与助焊剂反应比超声雾化焊粉更明显。但两种焊粉中 Sn⁰/Sn^{x+} 原子比并非随腐蚀时间延长单调递增。这是因为粉体制样时粉体表面不可能完全平整,而表面细微差异会引起 Sn⁰/Sn^{x+} 原子比变化。

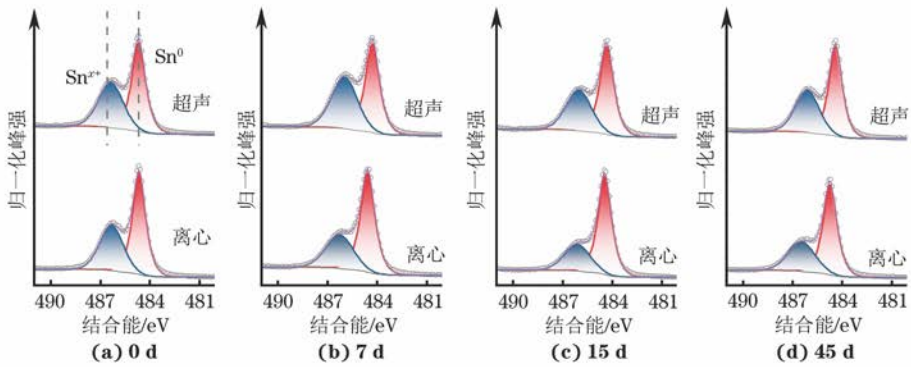


图 7 在焊膏中腐蚀不同时间且刻蚀 20 s 后焊粉 Sn 3d5 内电子层的 XPS 谱

Fig. 7 Sn 3d5 core-level XPS spectra of solder powders corroded in solder pasta for different periods of time and etched for 20 s

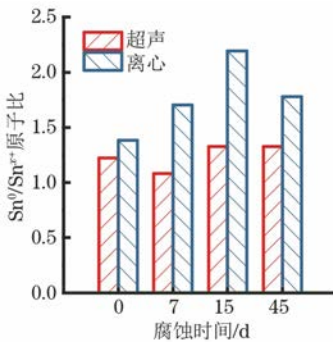


图 8 在焊膏中腐蚀不同时间且刻蚀 20 s 后焊粉中 Sn⁰/Sn^{x+} 原子比

Fig. 8 Atom ratios of Sn⁰ to Sn^{x+} in solder powders corroded in solder pasta for different periods of time and etched for 20 s

2.4 讨论

离心雾化和超声雾化形成的液滴都经历了快速凝固过程。Pandat Scheil 模拟结果表明液滴冷凝过程依次形成 β-Sn 主相→Cu₆Sn₅→三元共晶相,直至终止,而在实际冷凝过程中 Ag₃Sn 与三元共晶相同时形成^[9]。离心雾化液膜被甩出转盘后在气体氛围中快速凝固,首先析出 β-Sn 主相,过快冷凝收缩

导致颗粒表面出现橘皮状凸起和凹坑,金属间化合物随后析出,并在凹坑区域富集^[10-12]。β-Sn 相和富 Ag 相具有不同的电极电位,在微区形成腐蚀原电池,导致电化学腐蚀,富 Ag 相的聚集会加剧电化学反应。另外,晶界和相界处缺陷和杂质较多,从热力学角度分析,腐蚀反应在此位置最易发生,然后向整个粉体扩展^[13],因此离心雾化粉体最终出现整面腐蚀。在超声雾化过程中,凝固核心或枝晶在高频超声能量的作用下破碎,促进了粉末组织的细化,同时减弱了合金元素的凝固偏析^[14],因而粉体表面相对光滑,富 Ag 相弥散在整个表面,在较大富 Ag 颗粒位置优先出现点状腐蚀,但多数颗粒仍保持表面光滑平整。

3 结论

(1) 虽然两种焊粉的粒径分布、含氧量都相近,但由于表面形貌不同,焊粉在耐助焊剂腐蚀性方面表现出巨大差异。离心雾化焊粉富含枝晶结构、晶

界和相界,富 Ag 相在晶界、相界聚集,腐蚀由晶界向整个粉体蔓延;而超声雾化粉体腐蚀则优先在较大的富 Ag 相位置发生。

(2) 两种焊粉初始表面氧化层厚度几乎一致,但制成锡膏后,离心雾化焊粉表面氧化层减薄更快。

(3) 粉体表面合金相、晶界和相界分布,是决定焊粉耐腐蚀性的重要因素。

参考文献

- [1] ZHANG F W, HE H J, WANG Z G, et al. Solder paste metamorphism[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(5): 1329-1336.
- [2] 袁昕. 焊锡膏腐蚀行为与储存稳定性关系研究[D]. 西安:西安理工大学, 2020.
YUAN X. Study on the relationship between corrosion behavior and storage stability of solder paste[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020.
- [3] HAO J J, LEI Y P, LIN J. The stability study of lead-free solder paste [C]//2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), August 16-19, 2017, Harbin, China. New York: IEEE, 2017: 89-93.
- [4] 孙杰, 赵麦群, 何宇航, 等. 活性剂对 SnAgCu 系无铅焊锡膏储存稳定性的影响[J]. *热加工工艺*, 2021, 50(17): 41-45.
SUN J, ZHAO M Q, HE Y H, et al. Effect of activators on storage stability of SnAgCu lead-free solder paste [J]. *Hot Working Technology*, 2021, 50(17): 41-45.
- [5] 陈龙春, 赵朝辉, 王瑞杰, 等. 焊粉对锡膏稳定性的影响[J]. *稀有金属*, 2010, 34(6): 865-869.
CHEN L C, ZHAO Z H, WANG R J, et al. Effect of solder powder on stability of solder paste[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2010, 34(6): 865-869.
- [6] 武信, 秦俊虎, 白海龙, 等. 焊锡粉对焊锡膏粘度稳定性的影响[J]. *云南冶金*, 2018, 47(5): 59-63.
WU X, QIN J H, BAI H L, et al. The effect of solder powder on viscosity stability of solder paste [J]. *Yunnan Metallurgy*, 2018, 47(5): 59-63.
- [7] SEAH M P. Simple universal curve for the energy-dependent electron attenuation length for all materials [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2012, 44(10): 1353-1359.
- [8] LUO X, DU W H, LU X Z, et al. Surface oxide analysis of lead-free solder particles[J]. *Soldering & Surface Mount Technology*, 2013, 25(1): 39-44.
- [9] TAKAMATSU Y, ESAKA H, SHINOZUKA K. Formation mechanism of eutectic Cu₆Sn₅ and Ag₃Sn after growth of primary β-Sn in Sn-Ag-Cu alloy[J]. *Materials Transactions*, 2011, 52(2): 189-195.
- [10] ŻRODOWSKI Ł, WRÓBLEWSKI R, CHOMA T, et al. Novel cold crucible ultrasonic atomization powder production method for 3D printing [J]. *Materials*, 2021, 14(10): 2541.
- [11] KIM K S, SUGANUMA K, HWANG C W, et al. The observation and simulation of Sn-Ag-Cu solder solidification in chip-scale packaging[J]. *JOM*, 2004, 56(6): 39-43.
- [12] 李涛, 赵麦群, 卢加飞, 等. 焊膏 SnAgCu 焊锡微粉在有机酸溶液中的腐蚀与防护[J]. *材料保护*, 2010, 43(1): 13-15, 84.
LI T, ZHAO M Q, LU J F, et al. Corrosion and protection of SnAgCu solder powders in organic acid solutions[J]. *Materials Protection*, 2010, 43(1): 13-15, 84.
- [13] 杨福宝, 卢彩涛, 胡强, 等. 超声雾化 Sn-Pb 焊锡粉的组织特征及其抗氧化性能[J]. *稀有金属*, 2005, 29(6): 832-836.
YANG F B, LU C T, HU Q, et al. Microstructure characteristics and oxidation resistance of Sn-Pb solder powder fabricated by ultrasonic atomization[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2005, 29(6): 832-836.
- [14] 陈康华, 黄兰萍, 胡化文, 等. 熔体超声波处理对超强铝合金组织和性能的作用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2005, 36(3): 354-357.
CHEN K H, HUANG L P, HU H W, et al. Effect of ultrasonic melt pretreatment on structure and properties of high strength 7055 aluminum alloy[J]. *Journal of Central South University of Technology (Natural Science)*, 2005, 36(3): 354-357.

(下转第 28 页)

Corrosion Behavior of 20 Steel in Multi-Factor Corrosion Environment of Water Gathering and Transportation

CHANG Ming¹, WANG Jing¹, YIN Xintian¹, WANG Se¹, WANG Yubo¹, PAN Jingya¹, LI Xuanpeng²

(1. PetroChina Dagang Oilfield Company, Tianjin 300456, China;

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Equipment, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China)

Abstract: The corrosion behavior of 20 steel in multi-factor corrosion environment of water gathering and transportation was studied by means of response surface method (RSM). The quantitative relationship of corrosion current density (J_{corr}) with temperature, dissolved oxygen concentration, SRB concentration, H_2S concentration and their coupling effects was established through designed experiments. Meanwhile, the significance of the model and each factor was analyzed by means of analysis of variance. The results show that the temperature, dissolved oxygen concentration, SRB concentration, coupling of temperature and SRB concentration, coupling of SRB concentration and dissolved oxygen concentration had significant effects on the corrosion current density. However, the H_2S concentration and its coupling with other factors had no significant effects when the mass fraction of H_2S was in the range of 0–529 mg/kg. Pareto weight analysis displayed that the effects of single factors and coupling factors on the corrosion current density from large to small were: temperature (64.90%), dissolved oxygen concentration (15.27%), coupling of temperature and dissolved oxygen concentration (9.39%), coupling of temperature and SRB concentration (5.29%), SRB concentration (2.67%), coupling of SRB concentration and dissolved oxygen concentration (2.3%).

Key words: multi-factor corrosion environment; 20 steel; response surface method (RSM); analysis of variance; weight analysis

(上接第 6 页)

Corrosion Behavior of Ultrasonic Atomized and Centrifugal Atomized SnAgCu Solder Powders in Solder Paste

YANG Shiyu¹, ZHAO Minglu², ZHAO Lingyan¹, HU Juntao¹, WANG Jiajun¹,
LI Qing¹, FU Zewei¹

(1. Research and Development Center, Yunnan Tin Group (Holding) Co., Ltd., Kunming 650101, China;

2. Yunnan Tin Industry Tin Material Co., Ltd., Kunming 650217, China)

Abstract: Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to comparatively study the corrosion behavior of ultrasonic atomized and centrifugal atomized SnAgCu solder powders in solder paste. The results show that the ultrasonic atomized solder powders had a smooth surface where Ag-rich phase particles distributed evenly. The surfaces of centrifugal atomized solder powders were covered with dendrites, and the Ag-rich phase particles aggregated at the grain boundaries. The corrosion of the ultrasonic atomized solder powders occurred in the position of large Ag rich particles, showing the characteristic of localized pitting corrosion, while the centrifugal atomized powders showed the characteristic of general corrosion, and the corrosion was particularly serious at the grain boundaries. The statistics show that only a small amount ultrasonic atomized solder powders had corrosion pits, while all the centrifugal atomized solder powders had morphological changes due to corrosion. With the extension of storage time, i. e. corrosion time, the oxide layers on the surfaces of centrifugal atomized solder powders thinned more rapidly, and their corrosion resistance was inferior to that of ultrasonic atomized solder powders. The distribution of alloy phases and grain boundaries was a key factor in the differences of solder paste in the storage stability of solder paste.

Key words: solder paste; storage stability; corrosion; ultrasonic atomized solder powder; centrifugal atomized solder powder