

In 对 Zn4Al3Mg 钎料腐蚀和高温氧化性能的影响

闫鑫, 杨晓军, 胡伟, 雷永平

(北京工业大学, 北京 100124)

摘要: 采用电化学极化法研究了 Zn4Al3Mg-xIn 合金钎料的腐蚀行为, 采用热重分析 (TGA) 方法研究了该合金的高温氧化性能。结果表明: Zn4Al3Mg-xIn 合金的腐蚀电位小于 -1.15 V, 腐蚀倾向大, 且随着 In 含量增加, 合金的腐蚀电位减小, 腐蚀倾向增大。SEM 结果表明, Zn4Al3Mg-xIn 合金表面出现了严重的区域腐蚀和孔蚀。TGA 结果表明, Zn4Al3Mg-xIn 合金在 260 °C 下, 氧化进度缓慢, 合金表现出较好的抗高温氧化性能。

关键词: 高温无铅钎料; Zn4Al3Mg-xIn; 电化学腐蚀; 高温氧化

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1994-04

目前多芯片组装(MCM)技术广泛应用于电子封装、家用电器、汽车和航空航天等领域^[1]。传统高温钎料 95Pb-5Sn 和 90Pb-10Sn (质量分数, 下同), 由于其优异的焊接性能和良好的力学性能, 被普遍地应用于多芯片组装技术。然而, 由于传统高温钎料中含有高毒性的 Pb, 对人类和自然环境有严重危害, 所以传统含铅钎料将必然会被相应的无铅钎料取代。

当前高温无铅焊料的研究主要侧重于 Au-Sn 系合金 (280 °C), Bi-Ag 系合金 (262 °C), Sn-Cu 系合金 (227 °C) 和 Zn-Al 系合金 (380 °C)。在这些替代合金中, 三元近共晶合金 Zn4Al3Mg 由于其自身的低成本, 合适的熔点 (343 °C) 和良好的导电和导热性能被认为是最有前途的替代材料^[2]。为了进一步降低 Zn4Al3Mg 合金的熔点, 微量的 Ga、In 和 Cu 等元素被选择添加到 Zn4Al3Mg 合金中^[2,3]。但是, 考虑到 Zn 的化学性质非常活泼, 抗腐蚀性差, 因而有必要考察 Zn 基钎料在使用过程中的腐蚀性和氧化性。在多芯片组装技术中, 腐蚀性是决定钎料能否应用的一个重要因素, 尤其在电子行业, 腐蚀会影响电子产品的可靠性。

对于低温无铅钎料的腐蚀性, 有许多国内外的研究报道。对于高温无铅钎料的腐蚀性, 只有少量的关于 Au 基和 Bi 基钎料的研究报道, 而对于易腐蚀的 Zn 基钎料, 却罕见报道^[1,4]。在本研究中, 运用电化学腐蚀法对 Zn4Al3Mg-xIn 钎料的腐蚀性进行了评价, 并对该钎料的高温氧化性进行了研究。

1 实验

收稿日期: 2016-07-15

作者简介: 闫鑫, 男, 1989 年生, 硕士生, 北京工业大学材料学院, 北京 100124, 电话: 010-67392523, E-mail: yangxj@bjut.edu.cn

实验所用原材料: 纯度大于 99.9% 的 Zn、Al、和 Mg 块, 和纯度大于 99.99% 的 In 块。在 KCl 和 LiCl 的混合熔盐保护下, 分别熔炼 Zn4Al3Mg、Zn4Al3Mg-1In、Zn4Al3Mg-2In 和 Zn4Al3Mg-3In 合金钎料, 随炉冷却。

采用动电位扫描循环极化法, 在 IM6e 电化学工作站上测试腐蚀极化曲线, 电压扫描范围为 -1.4~ -0.9 V, 以饱和甘汞电极作为参比电极, 铂片作为辅助电极, 工作电极为合金钎料。采用饱和氯化钾盐桥连接, 以减少连接电势。测试试样的表面积为 10 mm×10 mm。

采用岛津 XRD-700 型 X 射线衍射仪对腐蚀后试样进行物相分析, 采用 SU-8020 型扫描电子显微镜观察钎料合金腐蚀后的形貌, 并采用 EDS 分析腐蚀产物的元素组成。

采用热重分析法(TGA)研究钎料合金的高温氧化性。试样尺寸为 $\Phi 4$ mm×2 mm, 表面用砂纸打磨后置于 Al₂O₃ 坩埚, 试验气氛为空气。设定了 2 个温度控制程序, 分别为: 以 10 °C/min 升温到 260 °C, 保温 120 min, 再以 10 °C/min 降温到 20 °C; 以 10 °C/min 升温到 400 °C, 保温 5 min, 再以 10 °C/min 降温到 20 °C。

2 结果与讨论

2.1 In 对 Zn4Al3Mg 钎料腐蚀性能的影响

Zn4Al3Mg-xIn 在盐溶液中的极化曲线如图 1 所示。合金钎料对应的腐蚀电位和腐蚀电流密度如表 1 所示。从图 1 可以看出, Zn4Al3Mg-xIn 合金表现为相似的极化特性, 在阳极极化曲线区域均没有出现明显的钝化区, 说明钎料表面没有形成致密的钝化膜, 合

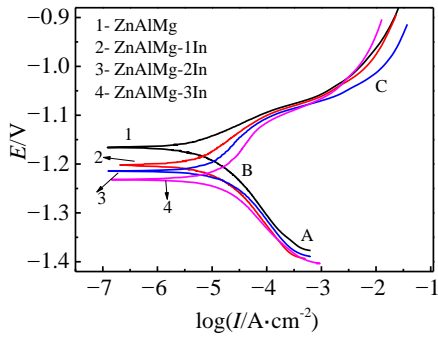


图 1 Zn4Al3Mg-xIn 合金动电位极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of Zn4Al3Mg-xIn alloys

表 1 Zn4Al3Mg-xIn 合金的腐蚀电位和腐蚀电流密度
Table 1 Corrosion potential and current density of Zn4Al3Mg-xIn alloys

Alloys	Zn4Al3Mg	Zn4Al3Mg-1In	Zn4Al3Mg-2In	Zn4Al3Mg-3In
Corrosion potential/V	-1.166	-1.202	-1.214	-1.231
Current density/A cm ⁻²	5.023	4.966	4.798	4.879

金在盐溶液中维持着较高的腐蚀速率。

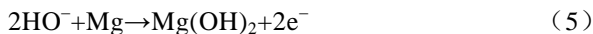
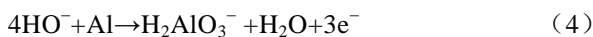
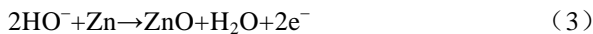
在曲线 A~B 段发生的阴极反应,有研究者认为该反应为吸氧反应,即^[5]:



也有研究者认为该反应为析氢反应,即^[6]:



本研究更认同阴极发生的是吸氧反应。试验环境为非封闭系统,NaCl 溶液搅拌过程中溶解的氧气使得吸氧反应更容易进行,而在中性的盐溶液中,氢气的产生则相对困难。在曲线 B~C 段发生了如下阳极反应:



反应生成的 ZnO 及锌酸盐产物,以及微量的 Mg(OH)₂ 覆盖在合金表面,一定程度上提高了合金的抗腐蚀性。但是由于该氧化膜的致密度不高,对金属表面的保护效果不佳,导致合金的极化曲线上没有出现明显的钝化区。从表 1 可以看出,Zn4Al3Mg-xIn 的腐蚀电位均较低 (<1.15 V),表明合金的腐蚀倾向较大,而且随着 In 含量的增加,腐蚀电位逐渐减小,说明 In 的加入增大了钎料合金的腐蚀倾向。Zn4Al3Mg-xIn 的腐蚀电流密度也较大 (>4.79 A/cm²),表明合金的腐蚀速率较快,且与 In 含量的变化没有明显的对应关系。由

图 2a 可知,ZnAlMg-xIn 合金的显微组织包括:Mg₂Zn₁₁ 相、网状 ZnAl 共晶结构、富 Zn 相 和 In 相。由于 In 的半径大,几乎不能在 Zn 基体中固溶,偏析出来的 In 相作为耐腐蚀相(In 的腐蚀电位为-0.34 V)与富 Zn 相构成了原电池,进一步加剧了合金表面的腐蚀。在目前研究的高温无铅钎料中,AuSn 合金的腐蚀电位约为-0.2 V,BiAg 合金的腐蚀电位约为-0.4 V,而传统 PbSn 钎料的腐蚀电位为-0.6 V,均比 Zn4Al3Mg-xIn 钎料的腐蚀电位高,耐腐蚀性能好^[1,4]。因此,耐腐蚀性能差将会成为限制 Zn 基钎料的实际应用的一个重要方面。

图 2b 给出了 Zn4Al3Mg-2In 钎料腐蚀后的表面形貌,对应位置的 EDS 分析结果列于表 2。由图 2b 可以看出,合金表面发生了较严重的腐蚀,腐蚀产物呈现白色的絮状和小球状分布,且分布不连续,即不能在合金表面形成连续致密的保护层,这一现象可用于解释图 1 中的极化曲线上为什么没有出现明显的钝化区。图 3 给出了 Zn4Al3Mg-2In 钎料腐蚀后表面的 XRD 图谱。由图 3 可知,钎料中的 Zn 元素发生了腐蚀,腐蚀产物为 ZnO 和 Zn(OH)₂。

从表 2 中可知,图 2b 中标注为 1 的局部位置的元素组成为 O、Al、Zn、Cl,腐蚀产物中含有 Zn 和 Al 的氧化物,说明合金中的 Zn 和 Al 被选择性腐蚀了^[7];标注为 2 的局部位置的元素组成为 Zn、O、Al、Cl、Mg,说明合金中的少量 Mg 元素也发生了腐蚀。在腐蚀合金的表面上,分布着许多小的空洞,这可能是由于

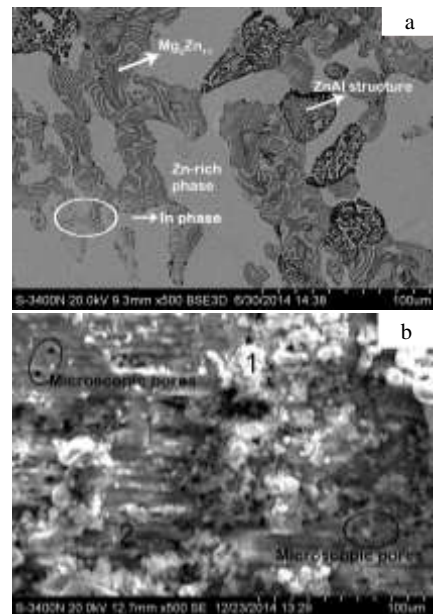


图 2 Zn4Al3Mg-2In 合金腐蚀前后的显微形貌

Fig.2 SEM images of Zn4Al3Mg-2In alloy before (a) and after (b) corrosion

表 2 图 2b 中不同位置的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis of each point shown in Fig.2b			
Point	Element	$\omega/\%$	at%
1	O	37.74	65.48
	Al	12.11	12.46
	Zn	47.76	20.11
	Cl	2.49	1.95
2	O	46.38	73.56
	Mg	2.42	2.53
	Al	3.82	3.59
	Cl	5.55	3.98
	Zn	41.83	16.25

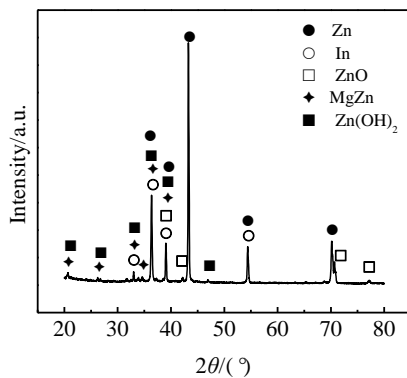


图 3 Zn4Al3Mg-2In 合金腐蚀后表面的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Zn4Al3Mg-2In alloy after corrosion

合金本身的不致密诱发的孔蚀现象,这也是图 1 中钎料合金的极化曲线上没有出现明显钝化区的原因之一。

2.2 In 对 Zn4Al3Mg 钎料高温氧化性能的影响

图 4 给出了钎料合金在 2 种不同温度控制程序下的 TGA 曲线。从图 4a 中可以看出,在从室温升温到 260 °C 的过程中, Zn4Al3Mg-xIn 钎料合金的质量略有增加,增重在 0.20% 以内,说明随着温度的升高,合金有被氧化的趋势;在 260 °C 恒温阶段,没有发生明显的增重,说明合金表面生成的 ZnO 和 Al₂O₃ 氧化膜阻止了合金的进一步氧化。从表 3 可以看出,随着 In 含量的增加, Zn4Al3Mg-xIn 合金的增重略有增加,可能与 In 的加入导致钎料合金显微组织的不均匀性增加有关。

从图 4b 中可以看出,钎料合金的增重在 0.026% 以内,表明其抗氧化性较好。与图 4a 相似的是,随着 In 含量的增加, Zn4Al3Mg-xIn 合金的增重也略有增加。在升温过程中, TGA 曲线的初始斜率较大,说明合金的氧化较明显;随着合金表面的氧化,生成的 ZnO 和 Al₂O₃ 氧化膜阻止了合金的进一步氧化, TGA 曲线渐趋平缓;在 300 °C 以上, TGA 曲线的斜率又有所增加,可能与合金钎料开始熔融有关,随着液相的增多,

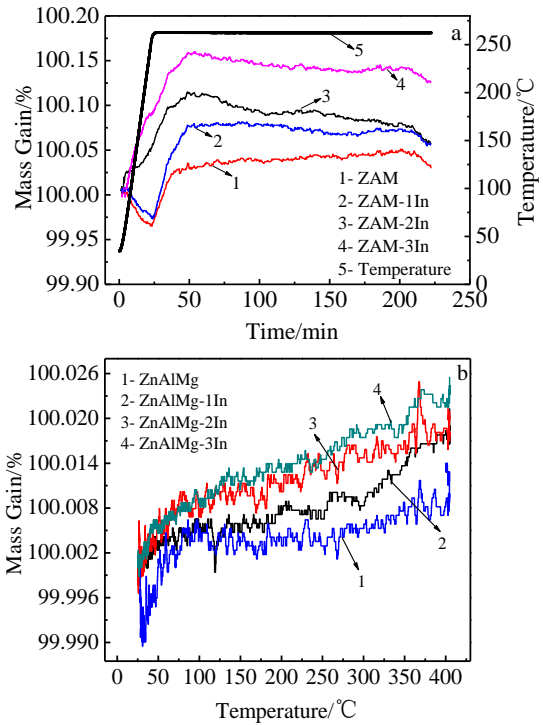


图 4 Zn4Al3Mg-xIn 合金的 TGA 曲线

Fig.4 TGA curves of Zn4Al3Mg-xIn alloys: (a) constant temperature under 260 °C and (b) up to 400 °C

表 3 Zn4Al3Mg-xIn 合金 260 °C 下的氧化增重值

Table 3 Oxidation weight increase value of Zn4Al3Mg-xIn alloys at 260 °C (%)

Zn4Al3Mg	Zn4Al3Mg-1In	Zn4Al3Mg-2In	Zn4Al3Mg-3In
0.0860	0.1061	0.1130	0.1523

合金的氧化趋势有所增加。

3 结 论

1) Zn4Al3Mg-xIn 钎料合金的腐蚀电位均小于 -1.15 V, 表明合金的腐蚀倾向较大;且在盐溶液的极化曲线上没有出现明显的钝化区,表明其腐蚀产物不能有效阻止腐蚀的进一步发生;随着 In 含量的增加, Zn4Al3Mg-xIn 钎料合金的腐蚀电位略有减小,表明 In 的加入增大了钎料合金的腐蚀倾向。

2) 在 260 °C 恒温条件下,以及在匀速升温到 400 °C 的过程中, Zn4Al3Mg-xIn 钎料合金的氧化增重均低于 1%, 表明其具有较好的高温抗氧化性能,这是由于合金表面生成的氧化膜可阻止合金的进一步氧化。

参考文献 References

[1] Vivek C, John H, Rajan A *et al.* *Journal of Metals*[J], 2009, 61(6): 59

- [2] Zeng G, McDonald S, Nogita K *et al.* *Microelectronics Reliability*[J], 2012, 52(7): 1306
- [3] Haque A, Lim B H, Haseeb A S M A *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2012, 23(1): 115
- [4] Song J, Tsai C, Fu Y. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(7): 2519
- [5] Ahmido A, Sabbar A, Zouihri H *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 2011, 176: 1032
- [6] Hu J, Luo T, Hu A *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2011, 40(7): 1556
- [7] Wang Hui(王慧), Xue Songbai(薛松柏), Chen Wenxue(陈文学) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(12): 2187

Effects of In Additions on Corrosion Resistance and High-Temperature Oxidation Resistance of Zn4Al3Mg Solder

Yan Xin, Yang Xiaojun, Hu Wei, Lei Yongping
(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Electrochemical corrosion behaviors of Zn4Al3Mg-xIn solder alloys were studied by potentiodynamic polarization measurements. And the high-temperature oxidation resistance of the solders was also investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The results show that the corrosion potential of Zn4Al3Mg solder is less than -1.15 V, which means the corrosion tendency of Zn4Al3Mg-xIn alloys cannot be neglected. The corrosion potential decreases with the increase of In content. Obvious regional corrosion and pitting corrosion are observed on the surface of Zn4Al3Mg-xIn alloys by SEM. The TGA results indicate that slow progress of oxidation takes place at 260 °C, and Zn4Al3Mg-xIn alloys show good oxidation resistance.

Key words: high-temperature lead-free solders; Zn4Al3Mg-xIn; electrochemical corrosion; high-temperature oxidation

Corresponding author: Yang Xiaojun, Ph. D., Associate Professor, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, P. R. China, Tel: 0086-10-67392523, E-mail: yangxj@bjut.edu.cn