

PCB-HASL 电路板在 $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中的腐蚀电化学行为

丁康康 肖 葵 邹士文 董超芳 赵瑞涛 李晓刚

(北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘要 采用电化学阻抗谱(EIS)和扫描 Kelvin 探针技术(SKP)研究了热风整平无铅喷锡处理印制电路板(PCB-HASL)在模拟电解质 0.1 mol/L NaHSO_3 以及不同 pH 值的 0.1 mol/L $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中的腐蚀行为与机理, 探讨了浸泡时间和 pH 值对其腐蚀机理转变的影响, 通过 OM, SEM 结合 EDS 对 PCB-HASL 表面上腐蚀产物形核和扩展行为进行了观察和分析. 结果表明, PCB-HASL 试样在酸性 $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液体系中的腐蚀形式类似点蚀, 浸泡前期腐蚀坑加速扩展, 腐蚀产物主要为 Sn 的氧化物和硫酸盐. NaHSO_3 溶液能够活化 PCB-HASL 试样表面, 且腐蚀坑形核仅发生在浸泡初期. 而在中性或碱性 $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液体系中, PCB-HASL 试样表面腐蚀坑形成受到抑制, 电解质溶液通过氧化膜向电极界面的传输过程限制了电极反应速率.

关键词 印制电路板, 热风整平无铅喷锡, NaHSO_3 溶液, 电化学腐蚀, 扫描 Kelvin 探针

中图分类号 TG174.4 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2014)10-0000-00

ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF PCB-HASL IN $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ SOLUTION

DING Kangkang, XIAO Kui, ZOU Shiwen, DONG Chaofang, ZHAO Ruitao, LI Xiaogang

Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: XIAO Kui, assistant professor, Tel: (010)62333975-522, E-mail: xiaokui@sina.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51271032)

Manuscript received 2014-02-25, in revised form 2014-05-27

ABSTRACT With the innovation of electronic technology, integration and miniaturization become the future developing direction of printed circuit board (PCB). Meanwhile, the corrosion problems of PCB also stand out more clearly, and even trace amounts of corrosion products will have a serious impact on the reliability of PCB. Under the actual condition for use, like sulfur-containing industrial environment, due to the diurnal temperature variations or/and the temperature field fluctuations for PCB itself, condensation phenomenon is likely to occur. Furthermore, as a result of the moisture absorption effect of granular deposit or supersaturated humidity, a layer of electrolyte solution will be formed on the surface of PCB, causing electrochemical corrosion. In this work, electrochemical impedance spectroscopy and scanning Kelvin probe techniques were used to study the corrosion behavior and mechanism of hot air solder leveling printed circuit boards (PCB-HASL) in a simulated electrolyte 0.1 mol/L NaHSO_3 and 0.1 mol/L $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ solutions with different pH values, and the influences of

*国家自然科学基金资助项目 51271032

收到初稿日期: 2014-02-25, 收到修改稿日期: 2014-05-27

作者简介: 丁康康, 男, 1990 年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00087

immersion time and pH value on the change of corrosion mechanism were discussed. Meanwhile, with the aids of OM, SEM combined with EDS, the nucleation and propagation processes of corrosion products on the surface of PCB-HASL were observed and analyzed. SEM and EDS results showed that the corrosion behavior of PCB-HASL in acid simulation solution was similar to pitting corrosion, and the corrosion pits were in a state of accelerated expansion at the early immersion stage. The corrosion products mainly consisted of oxides and sulfates of Sn. EIS and SKP analysis indicated that the PCB-HASL surface could be activated by NaHSO₃ solution and pitting nucleation process only occurred at the early immersion stage. In the neutral or alkaline solution system of NaHSO₃/Na₂SO₃, pitting corrosion couldn't occur, and the transmission of the electrolyte to the electrode interface through the oxide film is the control step of the corrosion reaction.

KEY WORDS PCB, HASL, NaHSO₃ solution, electrochemical corrosion, SKP

随着电子技术的不断革新, 印制电路板(PCB)向着进一步集成化、微型化方向发展的同时, PCB的腐蚀问题也日益突显出来, 微量的腐蚀产物会对 PCB的可靠性产生严重影响^[1]. 为改善 PCB的耐蚀性能, 多种表面工艺应运而生, 其中热风整平无铅喷锡(HASL)技术以其低廉的成本和优越的可焊性而获得广泛应用.

在 PCB-HASL 试样实际服役环境中, 特别是当存在吸湿性较强的固体沉积物或空气达到水饱和时, 会在 PCB-HASL 表面形成一层薄液膜或液滴, 空气中污染性气体如 SO₂ 会溶解于其中形成电解质溶液, 引发电解质溶液下的电化学腐蚀. 国内外对覆铜板(PCB-Cu)、化学镀镍金(PCB-ENIG)、浸银 (PCB-ImAg)等多种表面工艺处理 PCB 在不同电解质中的电化学腐蚀行为已经做了许多工作^[2-5]. 而关于 PCB-HASL 材料腐蚀的研究则主要集中在 Sn 晶须的生长与微动腐蚀领域. 晶须状生长是 Sn 的固有特性, 其特别容易发生在焊盘或镀 Sn 层的表面, 引发 PCB 短路失效^[6]. 一般认为压应力是 Sn 晶须生长的必要条件, 而高温高湿则是加速 Sn 晶须生长的关键因素^[7]. Fukuda 等^[8]系统研究了 50 °C/50% RH 环境下外加电流、机械弯曲和热退火等因素对 Sn 晶须生长的影响, 发现镀 Sn 板内弯面(压应力区域)晶须生长更为致密细长; 而热退火和施加电流均能降低 Sn 晶须生长密度, 但外加电流增加了晶须生长长度. 微动腐蚀是镀 Sn 元件的另一种主要腐蚀形式, Park 等^[9]研究了振幅、频率、温湿度和载荷等多种因素对镀 Sn 处理 PCB 触点部位微动腐蚀行为的影响, 建立了微动腐蚀机制与评价模型, 基于该模型发现润滑剂能大幅提升镀 Sn 触点的寿命.

当前, 理解 PCB-HASL 材料在电解质溶液下的电化学腐蚀机制十分迫切. 本工作研究了 PCB-HASL 材料在模拟电解质 0.1 mol/L NaHSO₃ 以及不同 pH 值的 0.1 mol/L NaHSO₃/Na₂SO₃ 溶液中的腐蚀行为与机理, 探讨了浸泡时间和 pH 对其腐蚀机理转变的影响, 以期 PCB 实际服役环境条件下的选材和寿命评估提供数据基础和指导.

1 实验方法

采用 PCB-HASL 为实验材料, 基本参数为: FR-4 底板 1.2 mm; Cu 箔基底 25 μm; 喷 Sn 层厚度约为 10 μm. 试样有效尺寸为 10 mm×10 mm, 实验前用丙酮超声清洗 10 min, 去离子水超声清洗 10 min, 无水乙醇擦洗后, 自然风干备用.

实验采用分析纯 NaHSO₃ 配制 0.1 mol/L NaHSO₃ 溶液(pH≈4.5), 试样在 0.1 mol/L NaHSO₃ 溶液中浸泡不同时间后, 进行电化学阻抗谱(EIS)测量. 实验周期分别为 0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24, 36, 72 和 120 h. 通过混合不同比例 0.1 mol/L NaHSO₃ 和 Na₂SO₃ 配制不同 pH 值的 NaHSO₃/Na₂SO₃ 缓冲液(pH=6, pH=7, pH=8 和 pH≈9.4 的纯 Na₂SO₃), 配制过程中借助 PHB-4 便携式 pH 计监测控制溶液的 pH 值, 误差精度±0.01 pH. 不同 pH 值 NaHSO₃/Na₂SO₃ 缓冲液中 EIS 的测量, 统一在浸泡 2 h 后进行. EIS 的测量仪器为 PAR VMP3 多通道电化学工作站, 采用三电极体系, PCB-HASL 试样作为工作电极, Pt 片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极. EIS 测试扫描频率为 1×10⁵~0.01 Hz, 扰动电位 10 mV, 测试结束后采用 ZSimpWin V3.20 对 EIS 数据进行拟合.

利用 Keyence VHX-2000 型光学显微镜(OM)和 FEI Quanta 250 型环境扫描电镜(SEM)观察试样表面腐蚀形貌和腐蚀产物扩展情况, 结合 Ametek Apollo-X 型 X 射线能谱分析仪(EDS)对腐蚀产物进行元素成分分析

测试. 利用显微镜 VHX-2000 系统内置功能对腐蚀区域覆盖面积进行测定, 采用亮度模式, 阈值设定为 3, 面积测量精度 $0.1 \mu\text{m}^2$; 每个周期试样随机选取 4 个位置进行测量, 取平均值作为最终结果.

采用 PAR M370 扫描电化学工作站对浸泡不同时间后 PCB-HASL 试样进行扫描 Kelvin 探针(SKP)测试, 探针到试样表面距离为 $(100 \pm 2) \mu\text{m}$, 振动频率 80 Hz, 振幅 $30 \mu\text{m}$, 扫描模式为 Step Scan 面扫; 扫描区域大小 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 针对同一位置进行原位测量, 位置偏差为 $\pm 100 \mu\text{m}$. 实验室环境控制温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 60%.

2 实验结果

2.1 浸泡时间对腐蚀行为与机理的影响

2.1.1 表面腐蚀形貌

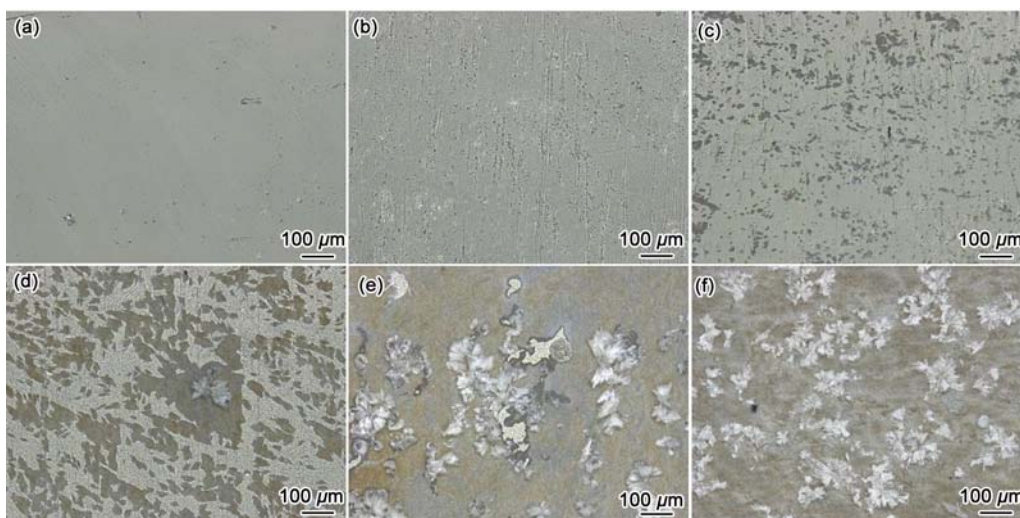


图 1 在 $0.1 \text{ mol/L NaHSO}_3$ 溶液中浸泡不同时间后热风整平无铅喷锡处理印制电路板(PCB-HASL)的表面形貌

Fig.1 OM images of hot air solder leveling printed circuit boards (PCB-HASL) immersed in $0.1 \text{ mol/L NaHSO}_3$ solution for 0 h (a), 0.5 h (b), 3 h (c), 12 h (d), 36 h (e) and 120 h (f)

$0.1 \text{ mol/L NaHSO}_3$ 溶液中浸泡不同周期 PCB-HASL 试样的表面形貌如图 1 所示. 由图 1a 和 b 可以发现, 浸泡 0.5 h 后, 试样表面出现大量微小的腐蚀坑, 表明 PCB-HASL 对 NaHSO_3 溶液介质的耐蚀性极差. 随着浸泡时间推移, 腐蚀区域迅速扩展, 逐渐连成一片, 到 12 h 时, 试样表面接近一半的面积发生腐蚀, 局部区域析出白色结晶物(图 1d); 浸泡 36 h 时, 整个试样表面几乎完全腐蚀, 白色结晶物数量明显增加. 浸泡 120 h 时, 腐蚀状况进一步加剧.

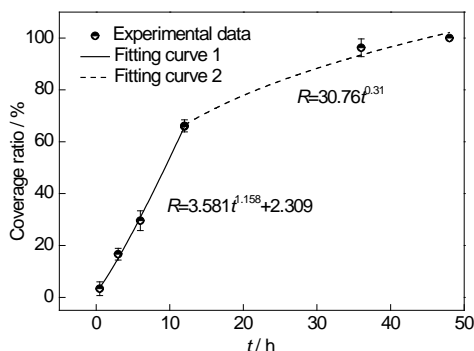


图 2 PCB-HASL 试样表面腐蚀区域覆盖率随时间的变化

Fig.2 Variations of coverage ratio of corrosion products on PCB-HASL surface with immersion time (R —coverage ratios of corrosion products, t —immersion time)

利用OM系统自带软件计算了浸泡不同时间的PCB-HASL试样表面腐蚀产物覆盖率,对实验数据进行拟合,结果如图2所示.可以发现,前12 h内,腐蚀区域覆盖率 $R \propto 3.581t^{1.158}$ (t 为浸泡时间),随时间推移,腐蚀区域加速发展;12 h后, $R \propto 30.76t^{0.310}$,反应阻力增大,腐蚀区域扩展速率下降.

2.1.2 腐蚀产物

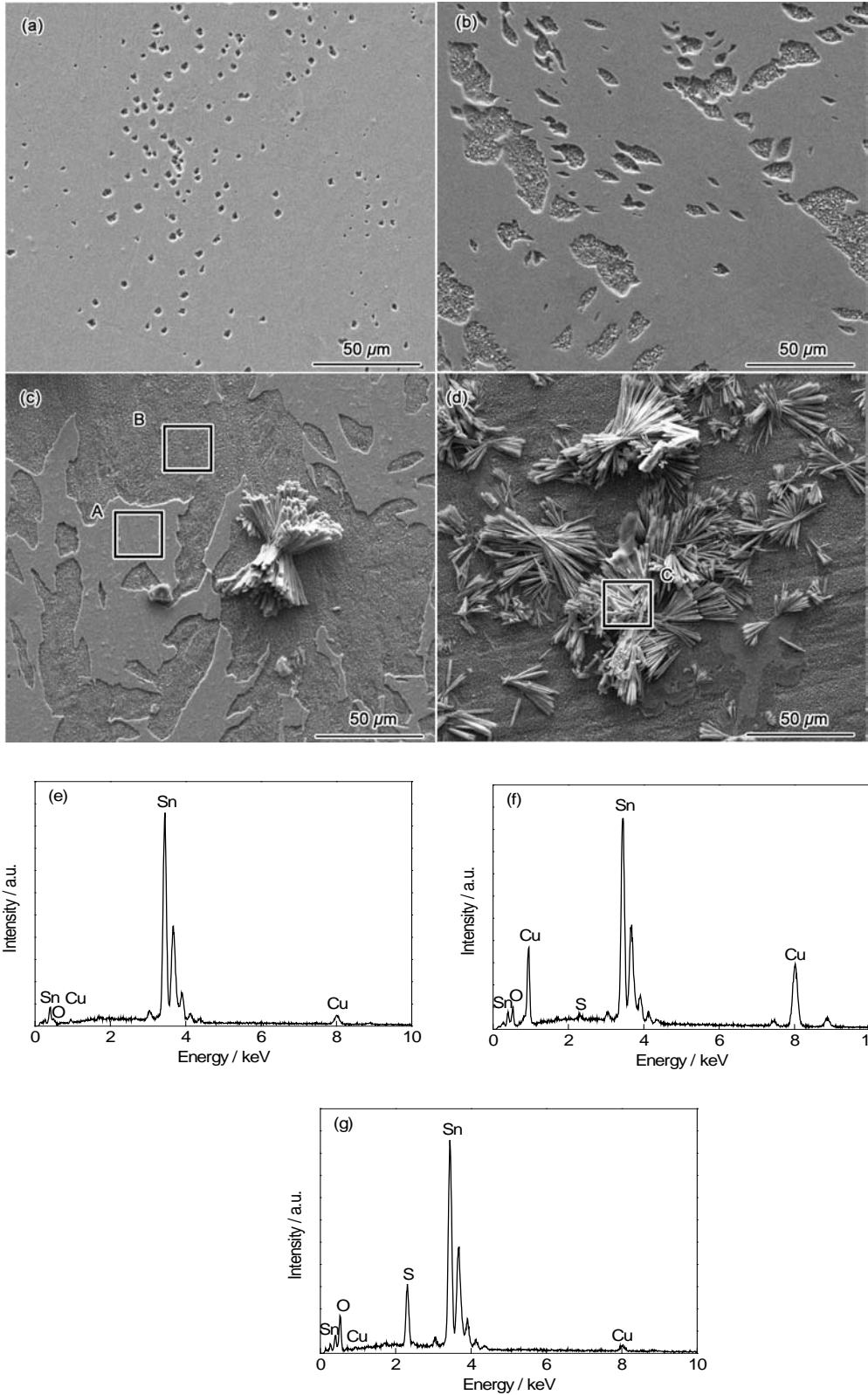


图3 PCB-HASL 试样经不同时间浸泡后的 SEM 像与 EDS 分析

Fig.3 SEM images of PCB-HASL after immersion times of 0.5 h (a), 3 h (b), 12 h (c), 36 h (d) and EDS analysis of area A (e), area B (f) in Fig.3c and area C in Fig.3d (g)

浸泡不同时间后 PCB-HASL 试样的微观形貌及 EDS 能谱分析结果如图 3 所示. 从图 3a 可以看到, 浸泡 0.5 h 后试样表面喷 Sn 层局部出现点状破损, 形成大量大小不等的腐蚀坑. 随着浸泡时间增长(图 3b 和 c), 腐蚀坑往纵深方向发展缓慢, 主要沿试样表面方向迅速扩展, 微小的腐蚀坑逐渐连成一片, 使试样表层形成 2 种截然不同的表面状态: 腐蚀区域表面粗糙, 分布着呈颗粒状的腐蚀产物; 未腐蚀区域表面则保持着较为平整的喷 Sn 层. 结合图 3e 不同区域能谱分析结果, A 区 O, Sn, Cu 的原子分数比为 12.5: 68.10: 19.41, B 区 O, S, Sn, Cu 的原子分数比为 20.76: 1.35: 38.15: 39.74, 腐蚀区域 O 的原子分数大幅提升, 同时检测到 S 元素的存在, 表明颗粒状腐蚀产物可能主要是 Sn 的氧化物(SnO, SnO₂, Sn(OH)₂ 或 Sn(OH)₄ 等)和微量硫酸/亚硫酸盐^[10,11]. 36 h 时, 试样表面已腐蚀区域中析出大量长条状成簇的结晶物, EDS 分析结果显示, 该结晶物包含的主要元素为 O, S, Sn 和 Cu, 相应元素的原子分数比为 42.26:10.46:40.88:6.20(C 区), 由此推测其主要成分为 SnSO₄ 或 Sn₂OSO₄^[12-14].

2. 1. 3 扫描 Kelvin 探针测试分析

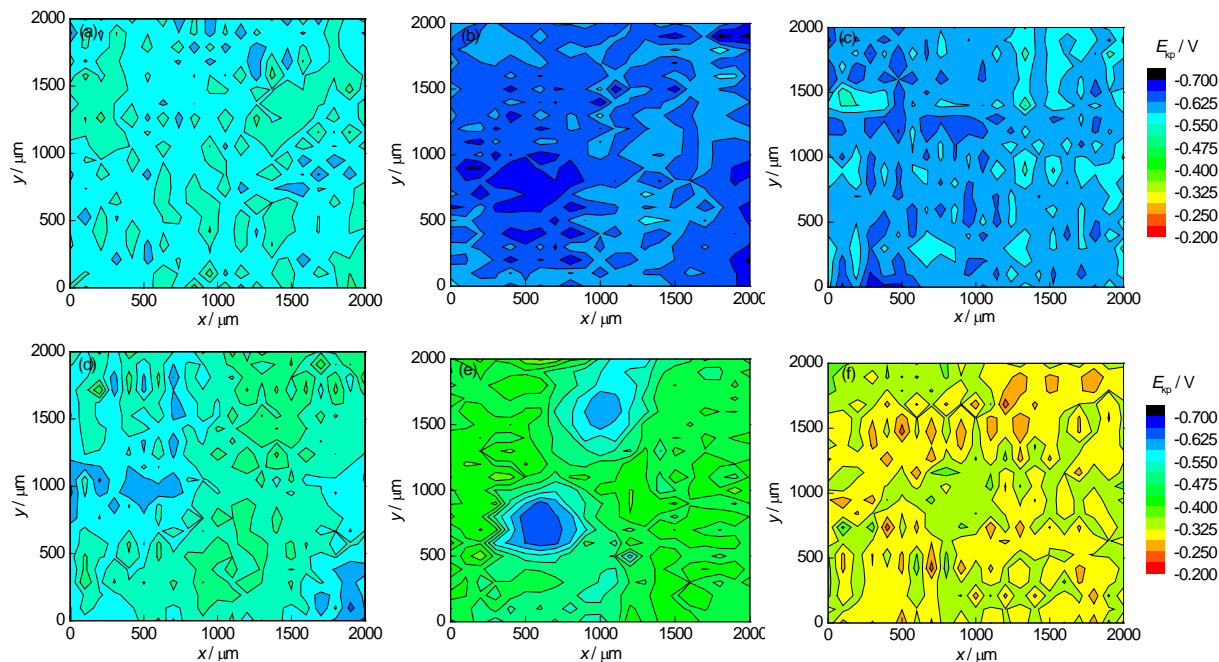


图 4 在 0.1 mol/L 溶液中浸泡不同时间后 PCB-HASL 试样表面 Kelvin 电位分布

Fig.4 Surface Kelvin potentials distribution of PCB-HASL after immersed in 0.1 mol/L NaHSO₃ solution for 0 h (a), 0.5 h (b), 3 h (c), 12 h (d), 36 h (e), 120 h (f) (E_{kp} —surface Kelvin potential)

为了研究在 0.1 mol/L NaHSO₃ 溶液中浸泡不同时间后 PCB-HASL 试样表面电位状态变化与腐蚀行为规律, 对浸泡不同时间后的试样表面进行 Kelvin 电位 E_{kp} 测定, 结果如图 4 所示. 根据 Kelvin 探针的原理, 通过测量空气中金属表面电子逸出功以测定金属表面的 E_{kp} , 该电位与金属在空气中的表面电位 E_{corr} 存在线性关系:

$$E_{corr} = \left(\frac{W_{ref}}{F} - \frac{E_{ref}}{2} \right) + E_{kp} \tag{1}$$

式中, W_{ref} 为电极功函数, $E_{ref}/2$ 为参比电极(振动探针)的半电池电势, 这 2 项在特定体系下为常数, 故 E_{kp} 的变化反映了表面电位状态的变化^[15].

对 PCB-HASL 液滴区域的表面 Kelvin 电位分布进行了 Gauss 拟合, 拟合曲线和相应的参数见图 5 和表 1. 拟合公式为^[16]:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{8\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{8\sigma^2}\right) \quad (2)$$

式中, A 为常数; y 为纵坐标 SKP 电位分布计数值; y_0 为纵坐标偏移量; x 为横坐标 SKP 电位值; μ 是期望值, 即电位分布的集中位置; σ 是 Gauss 分布的标准差, 代表电位分布的离散程度, 该值越大, 电位分布越分散.

从图 4a, 5a 和表 1 可以看到, 未浸泡前 PCB-HASL 试样表面电位分布较为均匀, 集中在 -0.5558 V 附近, σ 值很小. 浸泡 0.5 h 后, 由于 NaHSO_3 对 PCB-HASL 试样表面的活化作用, 表面电位有所下降, 电位期望值降至 -0.6312 V , 局部区域电位进一步降低, 电位图(图 4b)中颜色较深的区域作为阳极优先发生腐蚀, 成为后面的“点蚀”源, 整个表面的电位分布差值增大, μ 值由 0.0228 增大至 0.0276. 随着时间推移, 试样表面微小的腐蚀坑迅速扩展, 由于腐蚀区域腐蚀产物的堆积, 电子逸出困难, 导致这些区域电位升高^[17,18], 在电位图中零散分布, 结合图 4c 和 d 可以发现, 电位图局部电位升高区域呈逐渐扩大趋势, 同时 σ 值达到极大值, 表面电位差值极大. 36 h 时, 表面大部分区域发生腐蚀, 电位大幅上升, 而局部未腐蚀区域电位极低, 与试样表面形貌特征(图 1e)一致, 整体电位期望值升至 -0.4498 V . 浸泡到 120 h 时, 表面腐蚀产物的积累增加, 导致电位进一步升高, 局部区域由于结晶产物的阻碍作用, 电位大幅提升, 电位差值也达到最大.

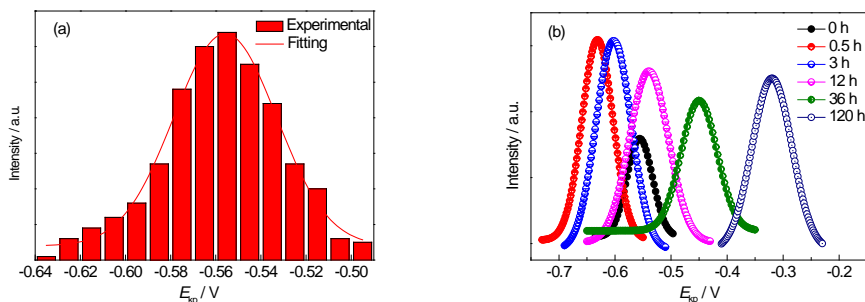


图 5 浸泡不同时间后 PCB-HASL 试样表面 SKP 电位分布 Gauss 拟合曲线

Fig.5 Column diagram of Kelvin potentials distribution for PCB-HASL before immersion (a) and Gauss fitting curves after different immersion times (b)

表 1 浸泡不同时间后 PCB-HASL 试样表面 SKP 电位分布 Gauss 拟合结果

Table 1 Gauss fitting results of surface SKP potentials distribution^[16]

Time / h	μ / V	σ
0	-0.5558	0.0228
0.5	-0.6312	0.0276
3	-0.6024	0.0316
12	-0.5393	0.0349
36	-0.4498	0.0320
120	-0.3197	0.0355

Note: μ —Kelvin potentials expectation value, σ —standard deviation of Gaussian distribution

2. 1. 4 腐蚀电化学规律

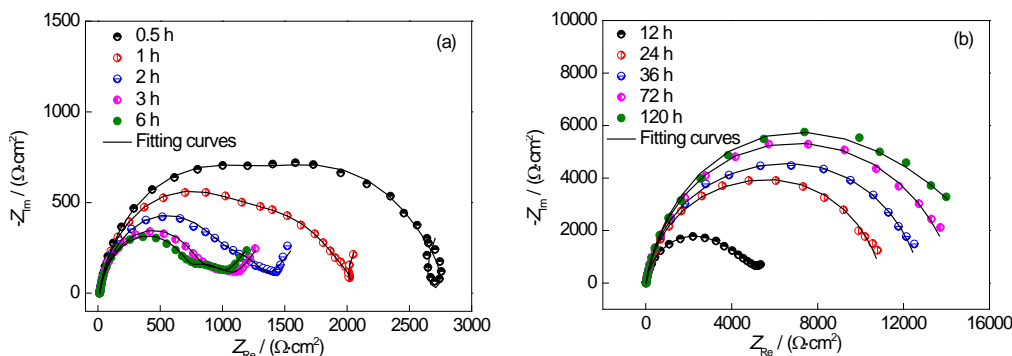


图 6 在 0.1 mol/L NaHSO₃ 溶液中浸泡不同时间后 PCB-HASL 试样 EIS 结果与拟合曲线

Fig.6 EIS and fitting curves of PCB-HASL immersed in 0.1 mol/L NaHSO₃ for 0.5~6 h (a) and 12~120 h (b) (Z_{Re} —real part of impedance, Z_{Im} —imaginary part of impedance)

为研究在 0.1 mol/L NaHSO₃ 溶液中浸泡后 PCB-HASL 试样电化学腐蚀界面过程和动力学参数随时间变化规律, 对试样进行了 EIS 测试, 结果如图 6 所示. 可以看出, 浸泡 0.5 h 后, PCB-HASL 的 Nyquist 图由中高频端的 2 个容抗弧和低频端的感抗弧及其末端与 x 轴约成 45° 角的直线构成, 直线段的出现表明低频下电极反应过程受反应离子扩散步骤控制, 显示表面氧化层对界面离子扩散过程的阻碍作用; 而感抗弧则是由于点蚀形核过程中电极表面氧化膜厚度动态变化造成的^[19,20]. 采用图 7a 所示等效电路进行拟合, 所得拟合曲线(图 6)与实验测量数据重合性良好. 其中, R_s 代表溶液电阻, R_f 和 CPE_f 分别代表试样表面氧化膜或腐蚀产物膜的电阻和膜层电容, CPE_{dl} 代表双电层电容, R_{ct} 代表电荷转移电阻, W 代表 Warburg 扩散阻抗, R_L 反映了孔核处与膜的生长溶解相关的电阻, 而 L 是孔核处与膜厚变化相关的等效电感^[20]. 此时, 试样表面处于点蚀形核阶段, 点蚀坑数目不断增加.

当浸泡时间达到 1 h, 结合 Nyquist 图判断, 腐蚀机理尚未改变, 只是低频的感抗弧发生大幅度的收缩, 表明点蚀萌生阶段接近结束. 到 2 h 时, 低频端感抗弧完全消失, 此时不再形成新的点蚀坑, 进入点蚀坑快速扩展阶段^[19]. 一直到 6 h, 阻抗谱 Nyquist 图形状未发生明显变化, 表明此阶段的腐蚀机理相同. 从图 6a 可以看到, 该阶段 Nyquist 图中频端的容抗弧严重收缩, 由于高频端容抗弧反映表面膜层信息, 中低频容抗弧反映电极界面反应过程, 因此该容抗弧的收缩表明反应阻力大幅下降. 此时, 采用图 7b 所示等效电路, 各物理量意义不变, 拟合结果见表 2. 从表中可以发现, 前 6 h 随着时间的推移, R_{ct} 逐渐减小, 一般认为电荷转移电阻 R_{ct} 反映了电极过程阻力的大小, 故此阶段试样表面腐蚀过程处于加速进行状态, 与图 2 反映的规律一致. 当浸泡 12 h 时, 由于腐蚀区域面积大幅增加, 阻抗整体上有增大.

浸泡时间达到或超过 24 h 时, 阻抗谱 Nyquist 图低频端由于扩散阻抗引起的直线段消失, 此时由于试样表面大部分被腐蚀产物覆盖, 阻抗谱主要反映腐蚀区域的反应信息. 电极表面腐蚀产物的堆积一定程度上隔离了电解质溶液和电极界面, 导致 R_{ct} 大幅增大, 低频端容抗弧半径扩大. 此时的等效电路如图 7c 所示, 结合表 2 中拟合数据可以发现, 24 h 后随时间推移, 膜层阻抗呈增大趋势, R_{ct} 始终维持在一个较高水平, 表明试样表面堆积的腐蚀产物对基底金属起到一定的保护作用.

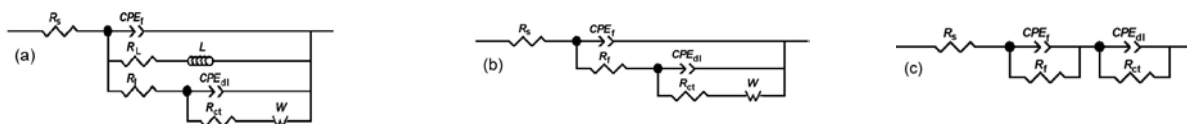


图 7 在 0.1 mol/L NaHSO₃ 溶液中浸泡不同时间的 EIS 等效电路

Fig.7 EIS equivalent circuits of PCB-HASL immersed in 0.1 mol/L NaHSO₃ solution for 0.5~1 h (a), 2~12 h (b) and 24~120 h (c) (R_s —solution resistance, CPE_f —film capacitor of surface oxides or/and corrosion products film,

R_f —resistance of surface oxides or/and corrosion products film, R_L —resistance related to the generating and dissolving process of surface film at pitting nuclear sites, L —equivalent inductance related to thickness change of surface film at pitting nuclear sites, CPE_{dl} —electric double layer capacitance, R_{ct} —charge transfer resistance, W —

Warburg impedance)

表 2 在 0.1 mol/L NaHSO₃ 溶液中浸泡不同时间的 PCB-HASL 试样的 EIS 谱拟合结果

Table 2 EIS fitting results of PCB-HASL immersed in 0.1 mol/L NaHSO₃ solution for different times

Time	R_s	CPE_f	n_1	R_f	L	R_L	CPE_{dl}	n_2	R_{ct}	W
h	$\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2}$		$\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\text{H}\cdot\text{cm}^2$	$\Omega\cdot\text{cm}^2$	$(\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$		$\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\text{S}\cdot\text{s}^5\cdot\text{cm}^{-2}$
0.5	13.45	6.96×10^{-6}	0.8687	1617	5.48×10^4	1.30×10^4	0.000078	0.8639	1014	0.004347
1	14.80	7.62×10^{-6}	0.8798	1291	7.79×10^4	1.41×10^4	0.000147	0.8144	627.6	0.007080
2	14.09	1.23×10^{-5}	0.8629	1057	-	-	0.000538	0.8778	265.2	0.012620
3	14.33	1.57×10^{-5}	0.8642	856.4	-	-	0.001199	0.9109	190.8	0.012550
6	14.35	2.49×10^{-5}	0.8748	769.4	-	-	0.001360	1.0000	198.1	0.012980
12	15.02	3.90×10^{-5}	0.8871	4231	-	-	0.000966	0.9675	721.2	0.005176
24	11.83	1.07×10^{-4}	0.9312	3229	-	-	0.000162	0.8475	7817	-
36	19.26	1.02×10^{-4}	0.9429	3435	-	-	0.000141	0.8429	9405	-
72	14.15	1.30×10^{-4}	0.9074	6213	-	-	0.000251	0.8375	8179	-
120	18.86	7.82×10^{-4}	0.7614	6418	-	-	0.000155	0.9063	10000	-

Note: n_1, n_2 —coefficient of constant phase angle element (CPE) reflecting the dispersion effect of surface capacitive reactance behavior

2.2 pH 值对腐蚀行为与机理的影响

2.2.1 表面腐蚀形貌观察

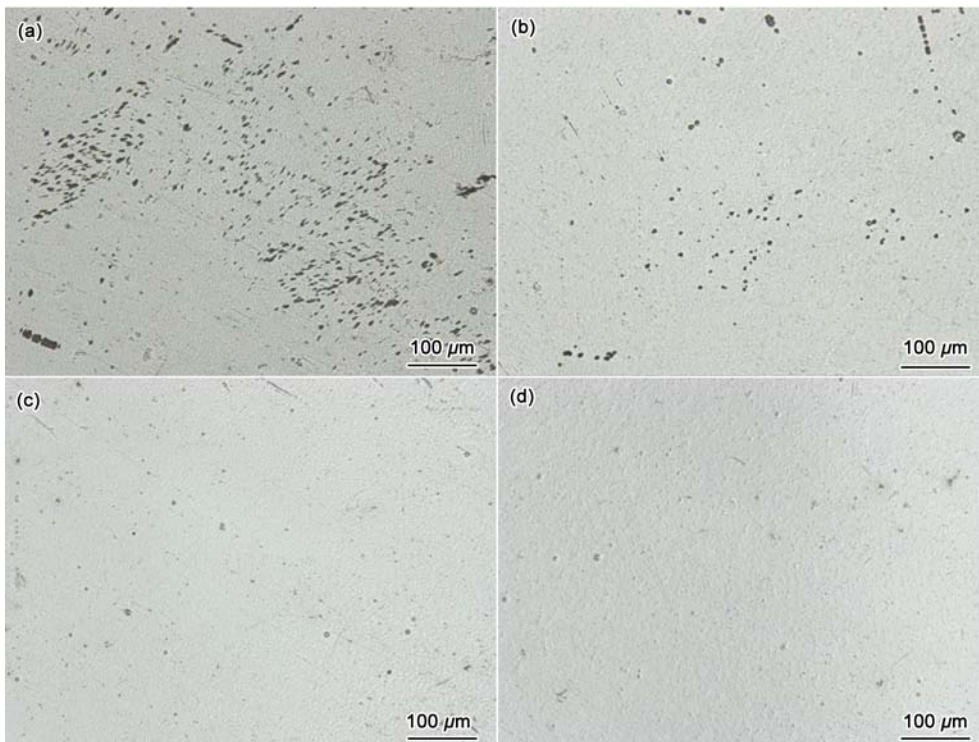


图 8 不同 pH 值 NaHSO₃/Na₂SO₃ 溶液体系中 PCB-HASL 的表面形貌

Fig.8 OM images of PCB-HASL in 0.1 mol/L NaHSO₃/Na₂SO₃ solution with different pH values

(a) NaHSO₃ without Na₂SO₃ (b) pH=6 (c) pH=7 (d) Na₂SO₃ without NaHSO₃, pH≈9.4

进一步研究了 pH 值对 PCB-HASL 腐蚀行为与机理的影响, 根据图 6a 和形貌观察(图 1)结果, 2~6 h 阶段内电极体系处于一个相对稳定的状态, 腐蚀形貌和 EIS 有较好的对应关系, 作为统一的浸泡时间较为合

适; 同时, 为了尽可能减少浸泡过程中形成的腐蚀产物对后续 EIS 测量结果的影响, 浸泡时间最终定为 2 h. 图 8 给出了在不同 pH 值 0.1 mol/L NaHSO₃/Na₂SO₃ 缓冲溶液体系中浸泡 2 h 后的 PCB-HASL 试样表面腐蚀形貌. 可以看到, 0.1 mol/L NaHSO₃ (pH≈4.5) 溶液中浸泡 2 h 后, 试样表面出现大量腐蚀坑. 当溶液 pH 值达到 6 时, 试样表面依然存在点状腐蚀坑, 但数目和大小均有所减小. 随 pH 值进一步升高, 达到中性乃至碱性时, 点蚀显著减少, 腐蚀形式接近于全面腐蚀.

2.2.2 腐蚀电化学规律

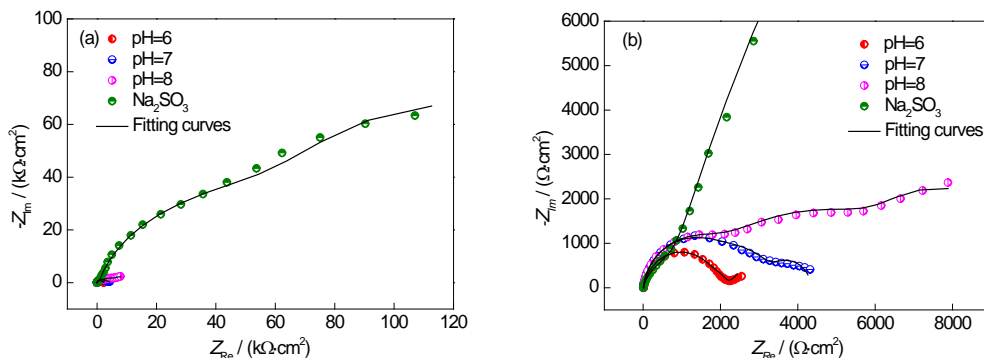


图 9 不同 pH 值 0.1 mol/L NaHSO₃/Na₂SO₃ 溶液中 PCB-HASL 试样 EIS 与拟合曲线
Fig.9 EIS results and fitting curves of PCB-HASL immersed in 0.1 mol/L NaHSO₃ with different pH values

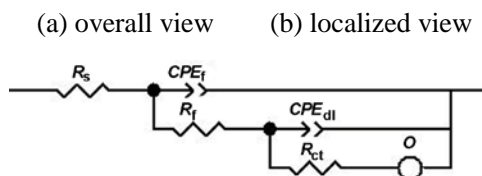


图 10 中性/碱性 NaHSO₃/Na₂SO₃ 缓冲溶液中 EIS 等效电路
Fig.10 EIS equivalent circuits of PCB-HASL in neutral or alkaline NaHSO₃/Na₂SO₃ solution system (O—finite-layer diffusion impedance element)

表 3 不同 pH 值 0.1 mol/L NaHSO₃/Na₂SO₃ 溶液中 PCB-HASL 试样 EIS 拟合结果
Table 3 EIS fitting results of PCB-HASL in 0.1 mol/L NaHSO₃/Na₂SO₃ solution with different pH values

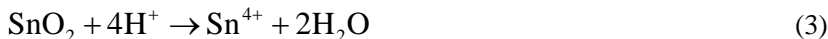
pH	R_s	CPE_f	n_1	R_f	CPE_{dl}	n_2	R_{ct}	W	O	B
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$		$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$		$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{S} \cdot \text{s}^{-5} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\text{S} \cdot \text{s}^{-5} \cdot \text{cm}^{-2}$	s^5
6	15.83	1.35×10^{-5}	0.8881	1914	6.6×10^{-4}	1.0000	230.1	0.00958	-	-
7	8.945	1.87×10^{-5}	0.9146	2532	2.4×10^{-4}	1.0000	702.0	-	2.89×10^{-3}	3.166
8	12.53	1.49×10^{-5}	0.9270	2332	2.0×10^{-4}	0.7269	3951	-	1.48×10^{-3}	5.851
Na ₂ SO ₃	9.967	4.41×10^{-6}	0.8467	1409	1.2×10^{-5}	0.8207	64400	-	4.79×10^{-5}	6.190

Note: B—coefficient related to state variables

对不同 pH 值缓冲液中浸泡 2 h 后的 PCB-HASL 试样进行了 EIS 测试, 结果如图 9 所示. 结合图 6 可以发现, 在溶液 pH 值等于 6 时, EIS 谱形状与在 0.1 mol/L NaHSO₃ 溶液中测得的 EIS 谱相同, 说明在溶液 pH 值低于或等于 6 的条件下腐蚀机理未发生改变, 故仍然采用图 7b 中等效电路拟合. 但当 pH 值达到 7 及以上时, EIS 谱形状发生较大改变, Nyquist 图由 3 个容抗弧组成, 高频端容抗弧反映了膜层信息; 中频端阻抗弧反映界面反应信息, 其直径随 pH 升高逐渐增大; 低频端容抗弧则是由有限层扩散造成的^[19]. 此时, 采用图 10 所示等效电路进行拟合, 其中 O 和 B 反映了有限扩散层的相关信息, 其他物理量意义同前, 拟合结果见表 3. 从表中可以看到, 当溶液 pH 达到中性乃至碱性时, R_{ct} 大幅提升, 溶液的侵蚀性下降. 由于表层致密氧化膜对电解质的阻挡作用, 在试样表面形成距离为氧化膜厚度的有限扩散层, 导致低频容抗弧的出现 [19,21,22]

3 讨论

在一般大气环境下, Sn 镀层表面会存在一层致密的氧化膜(SnO_2), 对基底起到较好的保护作用. 但当浸泡于 $0.1 \text{ mol/L NaHSO}_3$ 模拟电解质溶液中时, PCB-HASL 表面处于活化状态, 并开始形成点蚀核, 表层氧化膜发生以下溶解反应^[23,24]:



点蚀萌生(形核)仅发生在浸泡初期, 浸泡时间超过 2 h 后, 基本不再形成新的点蚀坑, 进入点蚀坑快速发展阶段. 伴随着腐蚀区域的扩大, 电极表面发生阳极溶解过程:



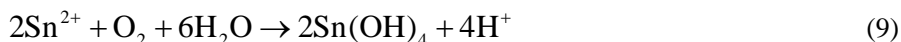
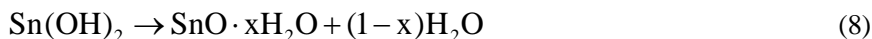
由于实验介质采用的 NaHSO_3 溶液呈微酸性, 它能够加快或催化 Sn 阳极溶解反应的进行^[25]. 事实上, 当溶液中不存在氧化性组分时, 纯 Sn 由于其偏大的氢过电势是不溶于酸溶液的; 但在氧饱和的酸溶液中却容易生成 Sn^{2+} ^[26]. 故本实验条件下电极反应阴极过程应该主要是 O_2 的还原:



总反应:



$\text{Sn}(\text{OH})_2$ 容易进一步发生脱水反应^[27], 同时, O_2 可能直接参与电极反应过程或后续氧化过程:



反应结果导致试样表面腐蚀区域较为粗糙, 主要腐蚀产物为 SnO , SnO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 等^[10,11]. 随浸泡时间进一步增加, 试样表面大部分被腐蚀产物覆盖, 对基底金属反而起到一定的保护作用. 腐蚀产物不断增加, 并倾向于达到一个稳定的状态, 产物膜的生成与溶解过程处于动态平衡, 使 R_{ct} 维持在一个较高的水平.

提高溶液的 pH 值后, 溶液的侵蚀性随之下降, 但在 pH 值等于或低于 6 条件下, 腐蚀机制并未发生明显改变. 当溶液达到中性乃至碱性时, 腐蚀坑的形成受到强烈地抑制, 腐蚀形式转变为全面腐蚀. 此时, 试样表面存在较为完整致密的氧化膜层^[11], 由于其隔离作用, 限制了电解质通过氧化膜向电极界面的传输过程, 在试样表面形成距离为氧化膜厚度的有限扩散层, R_{ct} 大幅提升^[19,21,22].

4 结论

(1) NaHSO_3 溶液对 PCB-HASL 试样表面具有活化作用, 初期腐蚀由于喷 Sn 层局部破损, 形成腐蚀坑, 随后腐蚀坑主要沿表面横向扩展.

(2) 浸泡前期, 试样表面处于加速腐蚀状态, 腐蚀产物覆盖率 $R \propto 3.581t^{1.158}$ (t -浸泡时间), 腐蚀产物主要为 Sn 的氧化物和微量硫酸盐; 浸泡后期反应阻力增大, $R \propto 30.76t^{0.310}$, 有 Sn 的硫酸盐结晶析出, 腐蚀产物膜的覆盖对基底有一定的保护作用.

(3) 中性或碱性 $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液体系中 PCB-HASL 试样腐蚀坑的形成受到抑制, 电解质溶液通过氧化膜向电极界面的传输过程限制了电极反应速率.

参考文献

- [1] Leygraf C, Graedel T. *Atmospheric Corrosion*. New York: John Wiley&Sons Inc, 2000: 142
- [2] Zhao Y, Lin C J, Li Y, Du R G, Wang J R. *Acta Phys-Chim Sin*, 2007; 23: 1342
(赵岩, 林昌健, 李彦, 杜荣归, 王景润. 物理化学学报, 2007; 23: 1342)
- [3] Huang H L, Dong Z H, Chen Z Y, Guo X P. *Corros Sci*, 2011; 53: 1230
- [4] Zou S W, Li X G, Dong C F, Ding K K, Xiao K. *Electrochim Acta*, 2013; 114: 363.
- [5] Xiao K, Zou S W, Dong C F, Wu J S, Li X G. *Sci Technol Rev*, 2011; 29: 25
(肖葵, 邹士文, 董超芳, 吴俊升, 李晓刚. 科技导报, 2011; 29: 25)
- [6] Qi H, Ganesan S, Pecht M. *Microelectron Reliab*, 2008; 48: 663
- [7] Shibutani T, Yu Q, Shiratori M, Pecht M G. *Microelectron Reliab*, 2008; 48: 1033
- [8] Fukuda Y, Osterman M, Pecht M. *Microelectron Reliab*, 2007; 47: 88
- [9] Park Y W, Sankara Narayanan T S N, Lee K Y. *Tribol Int*, 2008; 41: 616
- [10] Ammar I A, Darwish S, Khalil M W, Galal A. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 1983; 14: 330
- [11] Jouen S, Hannoyer B, Piana O. *Surf Interf Anal*, 2002; 34: 192
- [12] Muller J. *PhD Dissertation*, Université Paris Est Marne-La-Vallée, 2010
- [13] Lundren G, Wernfors G, Yamaguchi T. *Acta Crystallogr*, 1982; 38B: 2357
- [14] Ahmed M A K, Fjellvag H, Kjekshus A. *Acta Chem Scand*, 1998; 52: 305
- [15] Zou S W, Li X G, Dong C F, Li H Y, Xiao K. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 687
(邹士文, 李晓刚, 董超芳, 李慧艳, 肖葵. 金属学报, 2012; 48: 687)
- [16] Sun M, Xiao K, Dong C F, Li X G, Zhong P. *Acta Metall Sin*, 2011; 47:442
(孙敏, 肖葵, 董超芳, 李晓刚, 钟平. 金属学报, 2011; 47: 442)
- [17] Li P H. *Master Thesis, University of Science and Technology Beijing, 2011*
(李朴华. 北京科技大学硕士学位论文, 2011)
- [18] Rohwerder M, Turcu F. *Electrochim Acta*, 2007; 53: 290
- [19] Cao C N, Zhan J Q. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Beijing: Science Press, 2002: 54
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002: 54)
- [20] Chen Z Y. *PhD Dissertation*, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, 2010
(陈振宇. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 武汉, 2010)
- [21] Cao B. *Master Thesis, Nanjing Technology University, 2007*
(曹斌. 南京工业大学硕士学位论文, 2007)
- [22] Zhao W M, Wang Y, Xue J, Wu K Y. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 178
(赵卫民, 王勇, 薛锦, 吴开源. 金属学报, 2005; 41: 178)
- [23] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. New York: Pergamon Press, 1966: 15
- [24] Sasaki T, Kanagawa R, Ohtsuka T, Miura K. *Corros Sci*, 2003; 45: 847
- [25] Yan Z, Xian A P. *Trans Nonferrous Met Soc*, 2012; 22: 1398
(颜忠, 洗爱平. 中国有色金属学报, 2012; 22: 1398)
- [26] Mori M, Miura K, Sasaki T, Ohtsuka T. *Corros Sci*, 2002; 44: 887
- [27] Chang H, Chen H T, Li M Y, Wang L, Fu Y G. *J Electron Mater*, 2009; 38: 2170