

无铅焊料合金中重金属元素浸出行为的研究

赵杰, 孟宪明, 陈忱, 臧华勋, 马海涛

(大连理工大学材料科学与工程学院三束材料改性国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 选用 Sn-3.5Ag-0.5Cu、Sn-3.5Ag、Sn-0.5Cu 无铅焊料合金及它们与 Cu 的钎焊接头, 研究了它们在典型的酸性、碱性和盐溶液中的重金属元素的浸出规律. 结果表明, 焊料合金中的主要浸出元素 Sn 在酸性或碱性溶液中的浸出量都不是太多, 而在 NaCl 盐溶液中浸出量增大 2 个数量级. 制备成钎焊接头后, 在酸性环境中, Sn-3.5Ag 和 Sn-0.5Cu 钎焊接头中 Sn 的浸出量增加 1 个数量级以上, 而在 NaOH 碱性环境中, Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎焊接头中 Sn 的浸出量相对较高. 该结果对电子垃圾填埋环境选择及相关决策提供了参考.

关键词: 无铅焊料; 重金属元素; 腐蚀溶液; 浸出行为

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2341-04

Leaching Behavior of Heavy Metal Elements in Lead-free Solders

ZHAO Jie, MENG Xian-ming, CHEN Chen, ZANG Hua-xun, MA Hai-tao

(State Key Laboratory of Materials Modification, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Leaching behavior of heavy metal elements from Sn-3.5Ag-0.5Cu, Sn-3.5Ag, Sn-0.5Cu lead-free solders and their joints were investigated in typical acid, alkaline and saline corrosion solutions. It is found that for solder alloys, significant leaching of Sn was observed in NaCl saline solution, about two orders of magnitude higher than that in acid and alkaline solution. However, in the case of solder joints, more leaching of Sn was observed in acid solution from Sn-3.5Ag/Cu and Sn-0.5Cu/Cu joints, and in NaOH alkaline solution for Sn-3.5Ag-0.5Cu joint.

Key words: lead-free solder; heavy metal element; corrosion solution; leaching behavior

由于市场的巨大驱动以及电子封装技术的不断进步, 促进了电子产品的迅猛发展, 而这也使每年的电子垃圾物快速增长. 由于电子焊料消耗量增加迅速, 即使对电子产品的回收采取相应的措施, 但电子垃圾的填埋在相当时期内仍然是重要的方式, 因此焊料中的重金属元素对环境存在着长期潜在的危害.

为了应对铅等有害元素对环境及人类健康的有害影响, 以欧盟 WEEE 和 RoHS 指令的出台为标志^[1,2], 在国际范围内实施了电子产品的无铅化进程, 而发展无铅焊料以替代传统 Sn-Pb 焊料是其中重要的一环^[3,4]. 使用无铅焊料虽然在一定程度上可以减轻 Pb 对环境的有害作用, 但不能根本上解决电子焊料中重金属对自然环境可能产生的危害及影响, 不能过于乐观地认为无铅化进程解决了焊料的污染. 实际上, 即使是无铅焊料, 其中所含的重金属在自然环境中的散布及影响也需要引起人们的高度重视. 目前, 无铅焊料普遍使用 Sn、Cu, 而溶解在水中的 Sn 可能与环境中的有机酸发生化学反应, 生成毒性较大的有机锡; 人体摄入过量的 Cu 可能导致铜中毒, 引起胃肠道疾病. 我国卫生部所颁布的“职业病危害因素检测项目”中^[5], Sn、Cu、Zn、Ag 等金属元

素及其化合物是重点的有害化学因素检测项目. 在最近报道的美国含铅和无铅焊料的生命周期影响研究中^[6], 认为即使是电子组装业一致推崇的含铅焊料的最佳替代物 Sn-Ag-Cu 合金, 与锡铅焊料相比, 多数条目中其对环境的影响更大. 而目前对电子焊料中的重金属元素在自然环境中的腐蚀溶解现象和规律的研究主要是关于含 Pb 焊料^[7~9], 有关无铅焊料中重金属元素在腐蚀溶液环境中的浸出行为尚缺乏充足的数据及研究. 因此, 在推广无铅焊料时, 充分关注焊料中主要的重金属元素在环境中可能的散布规律, 对国家的环境及产业决策, 对保障人们健康水平无疑有重要的意义.

本研究选用几种常用的无铅焊料合金, 分析了它们在典型的酸性、碱性和盐溶液中的重金属元素的浸出规律, 对比了焊料合金及钎焊后重金属元素浸出行为的差异, 以期对电子垃圾的掩埋提供有价值的信息及信息.

收稿日期: 2007-08-16; 修订日期: 2007-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(50471068)

作者简介: 赵杰(1964~), 男, 教授, 主要研究方向为无铅焊料及环境行为, E-mail: jiezhao@dlut.edu.cn

1 材料与方法

本实验借助模拟土壤溶液环境研究无铅焊料中的重金属元素的浸出行为,由于模拟土壤溶液环境的复杂性,本研究着重考虑以下3个因素:pH值、含氧量及温度.同时这也是为以后进一步在实际土壤溶液环境中研究重金属元素的浸出行为打下基础.

试样选用 Sn-3.5Ag-0.5Cu、Sn-3.5Ag、Sn-0.5Cu 这3种焊料合金及它们与 Cu 的钎焊接头.焊料合金用纯度为 99.95% 的锡锭、99.9% 银块、99.999% 的铜片按质量比配好后放在 600℃ 下的真空炉熔炼并制备而成,随后加工成直径 6 mm,厚 1.5 mm 的焊料片.钎焊接头的制备如下:将 0.1 mm 厚、纯度 99.999% 的纯铜片抛光后,用 50% HCl 水溶液除去表面氧化膜,然后用超声波水洗;在焊料片上涂覆一层中性松香钎剂(RMA)后,放在基体 Cu 片上面,在 250℃ 下钎焊 60 s 获得各种钎焊接头.

我国土壤溶液的 pH 值在 3.37 ~ 11.3 之间^[10].由此本实验选择溶液成分为 pH = 4 的 H₂SO₄ 溶液和 pH = 10 的 NaOH 溶液对比研究了 3 种焊料合金及钎焊接头的浸出行为.同时选择最常用的 Sn-3.5Ag-0.5Cu 无铅焊料及钎焊接头,研究了它们在 H₂SO₄、NaOH 以及 pH = 4 的 HNO₃ 溶液和 NaCl 盐溶液中的浸出行为.

实验方法如图 1 所示.其中左侧试管里是焊料合金,右侧试管里制备的钎焊接头试样,它们均粘贴在玻璃棒一端,放置于溶液中.由于土壤中的氧浓度对焊料合金的腐蚀及浸出行为有较大影响,可以有效地增加焊料的腐蚀及浸出速率,为了提高实验结果的准确性及可重复性,试管的玻璃管上接入氧气输入设备,控制气流速度在 46 mL/min 以保持溶液中的饱和氧浓度.所有试管放置在恒温水浴槽中,温度在 45℃ ± 3℃,这是根据地表温度来设定并为了提高重金属元素的浸出速率.实验反应时间为 30 d.

实验后将试管内的溶液倒入 25 mL 的容量瓶中定容,使用原子吸收光谱仪 SOLAN969 测量溶液中锡、银、铜的浓度,并计算单位表面积焊料合金及钎焊接头中重金属元素的浸出量.

2 结果与讨论

2.1 典型酸碱溶液内焊料及钎焊接头中重金属元素浸出行为比较

图 2 是 3 种无铅焊料及钎焊接头在 pH = 4 的 H₂SO₄ 溶液和 pH = 10 的 NaOH 溶液中 Sn 的浸出量.

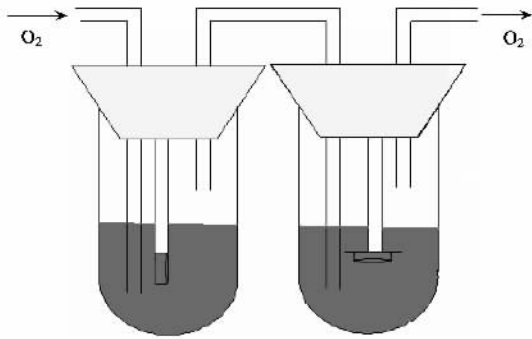
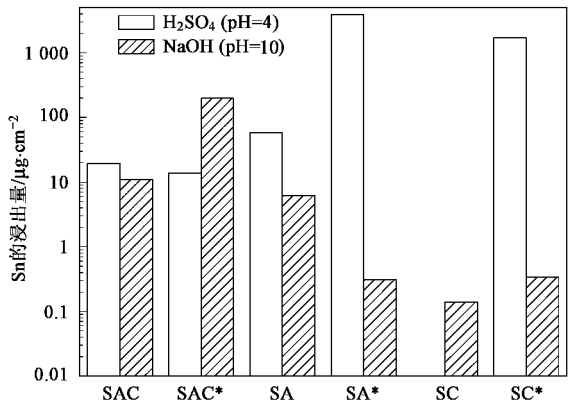


图 1 实验示意
Fig.1 Schematics of the experiments

可以看出,在 H₂SO₄ 酸性溶液中,Sn-3.5Ag 和 Sn-0.5Cu 钎焊接头中 Sn 的浸出量明显较高,而在 NaOH 碱性溶液中,Sn-3.5Ag-0.5Cu 焊料合金和钎焊接头中 Sn 的浸出量相对较高,特别是 Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎焊接头中 Sn 的浸出量明显高于其它情形.



SAC: Sn-3.5Ag-0.5Cu; SA: Sn-3.5Ag; SC: Sn-0.5Cu
* 表示在铜板上的钎焊接头试样,下同

图 2 试样在 H₂SO₄ 和 NaOH 溶液中 Sn 的浸出结果

Fig.2 Leaching result of Sn in H₂SO₄ and NaOH solutions

焊料合金和钎焊接头的对比试验结果表明,除了 Sn-3.5Ag-0.5Cu 外,其它焊料合金和钎焊接头中 Sn 在 H₂SO₄ 酸性溶液中的浸出量均比在 NaOH 碱性溶液中的多,可以设想大多数无铅焊料合金及接头在酸性土壤溶液环境中 Sn 元素的浸出量较多,而 Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎焊接头在碱性土壤溶液环境中则有较多的 Sn 元素的浸出.

图 3 是 Sn-3.5Ag-0.5Cu 和 Sn-3.5Ag 焊料合金和钎焊接头在 H₂SO₄ 溶液和 NaOH 溶液中的 Ag 的浸出量对比,图 4 是 Sn-3.5Ag-0.5Cu 和 Sn-0.5Cu 焊料合金和钎焊接头在 H₂SO₄ 溶液和 NaOH 溶液中的 Cu 的浸出量对比.可以看出,无论是在酸性溶液中

还是在碱性溶液中,焊料及钎焊接头中 Ag 和 Cu 的浸出量普遍比较少,相对而言,Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎焊接头在 NaOH 碱性溶液中 Cu 的浸出量较多. Ag 和 Cu 在腐蚀性环境中较少的浸出量与在无铅焊料中 Sn 的含量相对较多,Ag 和 Cu 的含量较少有关.但比较 Sn-3.5Ag 和 Sn-0.5Cu 钎焊接头在 H₂SO₄ 酸性溶液中的浸出量,即使按相同的比例换算,Sn 的浸出量也是明显较多.因此,这 2 种钎焊接头在酸性溶液中主要浸出的重金属元素是 Sn.

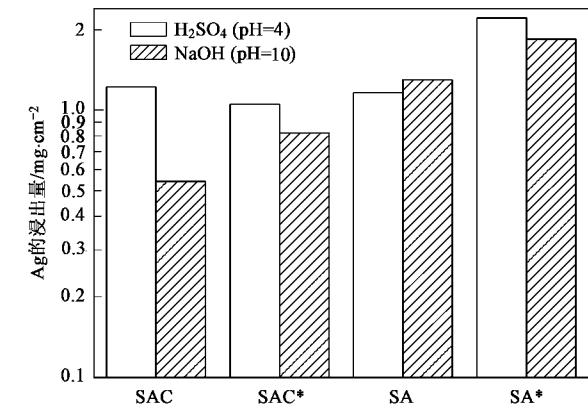


图3 试样在 H₂SO₄ 和 NaOH 溶液中 Ag 的浸出结果

Fig.3 Leaching result of Ag in H₂SO₄ and NaOH solutions

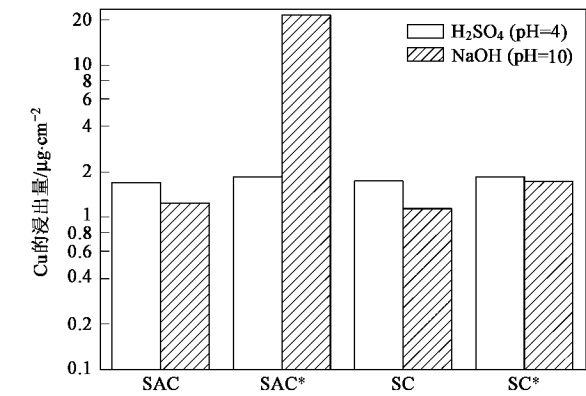


图4 试样在 H₂SO₄ 溶液和 NaOH 溶液中 Cu 的浸出结果

Fig.4 Leaching result of Cu in H₂SO₄ and NaOH solutions

2.2 Sn-3.5Ag-0.5Cu 焊料在几种溶液中的浸出行为

由于 Sn-3.5Ag-0.5Cu 是最重要的无铅焊料之一,因此,实验同时对比研究了 Sn-3.5Ag-0.5Cu 焊料合金及钎焊接头在 H₂SO₄、NaOH、HNO₃ 和 NaCl 这 4 种溶液中 Sn 和 Ag 的浸出行为.图 5 所示是 Sn 的浸出量的实验结果.Sn-3.5Ag-0.5Cu 焊料合金在酸性和碱性溶液中 Sn 的浸出量均较少,其中在 HNO₃ 中

的浸出量最少,而在 NaCl 溶液中 Sn 的浸出量则高出几个数量级.在 NaOH 和 HNO₃ 溶液中钎焊接头中 Sn 的浸出量相对焊料合金高.

图 6 所示是 Ag 的浸出量的实验结果.无论是在酸性溶液中还是在碱性溶液中,焊料及钎焊接头中 Ag 的浸出量普遍比较少,相对而言,Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎焊接头在 NaCl 溶液中 Ag 的浸出量相对较多.

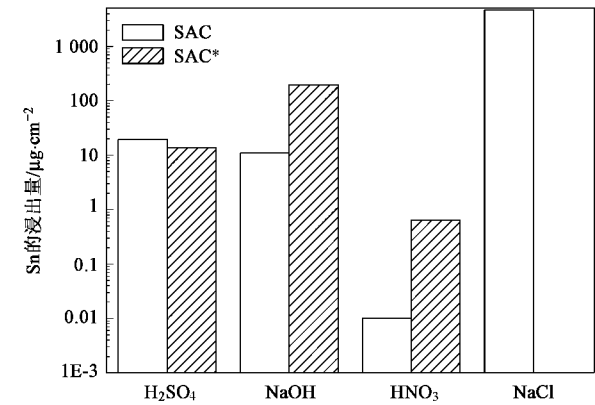


图5 Sn-3.5Ag-0.5Cu 焊料合金及钎焊接头中 Sn 在不同溶液中的浸出行为

Fig.5 Leaching result of Sn from Sn-3.5Ag-0.5Cu solder alloy and joints in various solutions

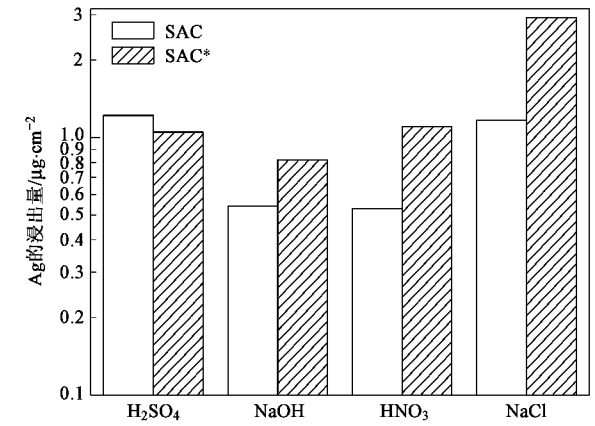


图6 Sn-3.5Ag-0.5Cu 焊料合金及钎焊接头中 Ag 在不同溶液中的浸出行为

Fig.6 Leaching result of Ag from Sn-3.5Ag-0.5Cu solder alloy and joints in various solutions

盐溶液环境对焊料中重金属元素的浸出有较大影响,说明 Cl⁻ 对金属材料的钝性破坏很大,促进溶液腐蚀的阳极过程,并能渗透过金属腐蚀层,与焊料合金元素反应生成可溶性腐蚀产物.Cl⁻ 是土壤中腐蚀性最强的一种阴离子,这一点在土壤腐蚀性调查中得到证实^[10].可以设想对于电子垃圾填埋的土壤环境,土壤中 Cl⁻ 含量愈高,土壤腐蚀性愈强,焊

料合金及钎焊接头中重金属元素的浸出量也就越大.

总体看来,无铅焊料在腐蚀性环境中的主要浸出元素是 Sn.作为焊料合金,在酸性或碱性溶液中的浸出量都不是太多,而在 NaCl 盐溶液中浸出量急剧增大.但是,制备成钎焊接头后,在酸性环境中, Sn-3.5Ag 和 Sn-0.5Cu 钎焊接头中 Sn 的浸出量明显增加,而在 NaOH 碱性环境中, Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎焊接头中 Sn 的浸出量相对较高.考虑到我国土壤的性质和电子产品中钎焊点的特点,依据重金属元素浸出行为的基础数据,对电子焊料产品在填埋后重金属元素的浸出过程有较为准确的预测,从而对电子垃圾填埋策略,填埋地修复周期等提供科学的依据.

3 结论

(1)无铅焊料及钎焊接头在酸性、碱性和盐腐蚀性环境中浸出的主要重金属元素是 Sn, Ag 和 Cu 的浸出量相对较少.

(2)焊料合金中的 Sn 在酸性或碱性溶液中的浸出量都不是太多,而在 NaCl 盐溶液中浸出量急剧增大.但是,制备成钎焊接头后,在酸性环境中, Sn-3.5Ag 和 Sn-0.5Cu 钎焊接头中 Sn 的浸出量明显增

加,而在 NaOH 碱性环境中, Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎焊接头中 Sn 的浸出量相对较高.

参考文献:

[1] 欧盟委员会.报废电子电气设备指令[R].WEEE-2002/96/EC.

[2] 欧盟委员会.关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令[R].RoHS-2002/95/EC.

[3] Sugamura K. Advances in lead-free electronics soldering[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2001, 5: 55-64.

[4] 夏志东,史耀武,雷永平,等.焊料无铅化——不可避免的选择[J].新材料产业, 2005, 10: 28-32.

[5] 中华人民共和国卫生部.卫生部职业卫生技术服务机构资质审定工作程序:职业病危害因素检测项目[R].2005-08-10.

[6] Socolof M L 著,夏志东 译.电子产品波峰焊使用的含铅和无铅钎料的生命周期影响[J].家电科技,2005, 11: 37-39.

[7] Ramsay C N, Lyons T D B, Hankin S M. Assessing exposure to lead in drinking water contaminated by corrosion of leaded solder[J]. Epidemiology, 2002, 13(4): 624-630.

[8] Subramanian K S, Sastri V S, Elboujdaini M, et al. Water Contamination-Impact of Tin-Lead solder [J]. Water Research, 1995, 29(8): 1827-1836.

[9] Lin N H, Torrents A, Davis A P, et al. Lead corrosion control from lead, copper-lead solder, and brass coupons in drinking water employing free and combined chlorine[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A: 1997, 32(4): 865-884.

[10] 曹楚南.中国材料的自然环境腐蚀[M].北京:化学工业出版社,2005.