

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

典型电子材料户外大气 环境腐蚀行为与机理

肖 葵 李晓刚 董超芳 吴俊升 著



科学出版社

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

典型电子材料户外大气环境 腐蚀行为与机理

肖 葵 李晓刚 董超芳 吴俊升 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书总结了在北京、武汉、青岛、西双版纳和吐鲁番等五个大气腐蚀试验站展开的为期两年的电子材料户外环境适应性试验数据,分析阐明了印制电路板(PCB)腐蚀失效模式及其机理。本书共分为8章,概括介绍了电子材料大气环境腐蚀研究进展,以及电子材料在我国典型大气环境腐蚀的试验方法,分析了PCB在热带雨林、干热沙漠、干燥城市、湿热城市、污染海洋等我国典型大气环境中的自然暴露试验及腐蚀行为和机理。

本书可供从事电子材料、元器件、电子设备等设计、生产和维护的科研人员阅读,也可作为材料腐蚀与防护研究领域的研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

典型电子材料户外大气环境腐蚀行为与机理/肖葵等著. —北京:科学出版社, 2017.1

(中国腐蚀状况及控制战略研究丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-051391-5

I. ①典… II. ①肖… III. ①电子材料—大气腐蚀—腐蚀机理—研究
IV. ①TN04

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第315733号

责任编辑:顾英利 李丽娇/责任校对:贾伟娟

责任印制:张 伟/封面设计:铭轩堂

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年1月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2017年1月第一次印刷 印张:12 1/2

字数:252 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书
顾问委员会

主任委员：徐匡迪 丁仲礼

委 员（按姓氏笔画排序）：

丁一汇	丁仲礼	王景全	李 阳	李鹤林	张 偲
金翔龙	周守为	周克崧	周 廉	郑皆连	孟 伟
郝吉明	胡正寰	柯 伟	侯立安	聂建国	徐匡迪
翁宇庆	高从堦	曹楚南	曾恒一	缪昌文	薛群基
魏复盛					

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书
总编辑委员会

总 主 编：侯保荣

副总主编：徐滨士 张建云 徐惠彬 李晓刚

编 委（按姓氏笔画排序）：

马士德	马化雄	马秀敏	王福会	尹成先	朱锡昶
任小波	任振铎	刘小辉	刘建华	许立坤	孙虎元
孙明先	杜 敏	杜翠薇	李少香	李伟华	李言涛
李金桂	李济克	李晓刚	杨朝晖	张劲泉	张建云
张经磊	张 盾	张洪翔	陈卓元	欧 莉	岳清瑞
赵 君	胡少伟	段继周	侯保荣	宫声凯	桂泰江
徐玮辰	徐惠彬	徐滨士	高云虎	郭公玉	黄彦良
常 炜	葛红花	韩 冰	雷 波	魏世丞	

丛书序

腐蚀是材料表面或界面之间发生化学、电化学或其他反应造成材料本身损坏或恶化的现象,从而导致材料的破坏和设施功能的失效,会引起工程设施的结构损伤,缩短使用寿命,还可能导致油气等危险品泄漏,引发灾难性事故,污染环境,对人民生命财产安全造成重大威胁。

由于材料,特别是金属材料的广泛应用,腐蚀问题几乎涉及各行各业。因而腐蚀防护关系到一个国家或地区的众多行业和部门,如基础设施工程、传统及新兴能源设备、交通运输工具、工业装备和给排水系统等。各类设施的腐蚀安全问题直接关系到国家经济的发展,是共性问题,是公益性问题。有学者提出,腐蚀像地震、火灾、污染一样危害严重。腐蚀防护的安全责任重于泰山!

我国在腐蚀防护领域的发展水平总体上仍落后于发达国家,它不仅表现在防腐蚀技术方面,更表现在防腐蚀意识和有关的法律法规方面。例如,对于很多国外的房屋,政府主管部门依法要求业主定期维护,最简单的方法就是在房屋表面进行刷漆防蚀处理。既可以由房屋拥有者,也可以由业主出资委托专业维护人员进行防护工作。由于防护得当,许多使用上百年的房屋依然完好、美观。反观我国的现状,首先是人们的腐蚀防护意识淡薄,对腐蚀的危害认识不清,从设计到维护都缺乏对腐蚀安全问题的考虑;其次是国家和各地区缺乏与维护相关的法律与机制,缺少腐蚀防护方面的监督与投资。这些原因就导致了我国在腐蚀防护领域的发展总体上相对落后的局面。

中国工程院“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目工作的开展是当务之急,在我国经济快速发展的阶段显得尤为重要。借此机会,可以摸清我国腐蚀问题究竟造成了多少损失,我国的设计师、工程师和非专业人士对腐蚀防护了解多少,如何通过技术规程和相关法规来加强腐蚀防护意识。

项目组将提交完整的调查报告并公布科学的调查结果,提出切实可行的防腐蚀方案和措施。这将有效地促进我国在腐蚀防护领域的发展,不仅有利于提高人们的腐蚀防护意识,也有利于防腐技术的进步,并从国家层面上把腐蚀防护工作的地位提升到一个新的高度。另外,中国工程院是我国最高的工程咨询机构,没有直属的科研单位,因此可以比较超脱和客观地对我国的工程技术问题进行评估。把这样一个项目交给中国工程院,是值得国家和民众信任的。

这套丛书的出版发行,是该重大咨询项目的一个重点。据我所知,国内很多领域的知名专家学者都参与到丛书的写作与出版工作中,因此这套丛书可以说涉及

了我国生产制造领域的各个方面,应该是针对我国腐蚀防护工作的一套非常全面的丛书。我相信它能够各领域的防腐蚀工作者提供参考,用理论和实例指导我国的腐蚀防护工作,同时我也希望腐蚀防护专业的研究生甚至本科生都可以阅读这套丛书,这是开阔视野的好机会,因为丛书中提供的案例是在教科书上难以学到的。因此,这套丛书的出版是利国利民、利于我国可持续发展的大事情,我衷心希望它能得到业内人士的认可,并为我国的腐蚀防护工作取得长足发展贡献力量。

徐匡迪

2015年9月

丛书前言

众所周知,腐蚀问题是世界各国共同面临的问题,凡是使用材料的地方,都不同程度地存在腐蚀问题。腐蚀过程主要是金属的氧化溶解,一旦发生便不可逆转。据统计估算,全世界每 90 秒钟就有一吨钢铁变成铁锈。腐蚀悄无声息地进行着破坏,不仅会缩短构筑物的使用寿命,还会增加维修和维护的成本,造成停工损失,甚至会引起建筑物结构坍塌、有毒介质泄漏或火灾、爆炸等重大事故。

腐蚀引起的损失是巨大的,对人力、物力和自然资源都会造成不必要的浪费,不利于经济的可持续发展。震惊世界的“11·22”黄岛中石化输油管道爆炸事故造成损失 7.5 亿元人民币,但是把防腐蚀工作做好可能只需要 100 万元,同时避免灾难的发生。针对腐蚀问题的危害性和普遍性,世界上很多国家都对各自的腐蚀问题做过调查,结果显示,腐蚀问题所造成的经济损失是触目惊心的,腐蚀每年造成损失远远大于自然灾害和其他各类事故造成损失的总和。我国腐蚀防护技术的发展起步较晚,目前迫切需要进行全面的腐蚀调查研究,摸清我国的腐蚀状况,掌握材料的腐蚀数据和有关规律,提出有效的腐蚀防护策略和建议。随着我国经济社会的快速发展和“一带一路”战略的实施,国家将加大对基础设施、交通运输、能源、生产制造及水资源利用等领域的投入,这更需要我们充分及时地了解材料的腐蚀状况,保证重大设施的耐久性和安全性,避免事故的发生。

为此,中国工程院设立“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目,这是一件利国利民的大事。该项目的开展,有助于提高人们的腐蚀防护意识,为中央、地方政府及企业提供可行的意见和建议,为国家制定相关的政策、法规,为行业制定相关标准及规范提供科学依据,为我国腐蚀防护技术和产业发展提供技术支持和理论指导。

这套丛书包括了公路桥梁、港口码头、水利工程、建筑、能源、火电、船舶、轨道交通、汽车、海上平台及装备、海底管道等多个行业腐蚀防护领域专家学者的研究工作经验、成果以及实地考察的经典案例,是全面总结与记录目前我国各领域腐蚀防护技术水平和发展现状的宝贵资料。这套丛书的出版是该项目的一个重点,也是向腐蚀防护领域的从业者推广项目成果的最佳方式。我相信,这套丛书能够积极地影响和指导我国的腐蚀防护工作和未来的人才培养,促进腐蚀与防护科研成果的产业化,通过腐蚀防护技术的进步,推动我国在能源、交通、制造业等支柱产业上的长足发展。我也希望广大读者能够通过这套丛书,进一步关注我国腐蚀防护技术的发展,更好地了解 and 认识我国各个行业存在的腐蚀问题和防腐策略。

在此,非常感谢中国工程院的立项支持以及中国科学院海洋研究所等各课题承担单位在各个方面的协作,也衷心地感谢这套丛书的所有作者的辛勤工作以及科学出版社领导和相关工作人员的共同努力,这套丛书的顺利出版离不开每一位参与者的贡献与支持。

侯保荣

2015年9月

前 言

电子材料作为信息传输的载体和依托,广泛应用于各种电子设备中。电子设备的使用 90%以上是在大气环境中,影响电子产品可靠性极其重要的因素是其服役环境。环境因素多种多样,包括温度、湿度、压力、辐射、降雨、风、盐雾、砂尘、污染物、电磁辐射等,都不可避免地会对电子材料产生不良影响。电子材料的金属表面一旦形成薄液膜则开始发生腐蚀电化学反应,特别当存在 SO_2 、 H_2S 和 NO_x 等污染性气体及表面防护中使用的有机化合物分解产生气体和有机酸时,将使电子材料快速腐蚀,器件功能丧失殆尽,整体系统崩溃。因此,在电子产品的制造、使用过程中,必然要面临电子材料环境适应性的相关问题。

电子元器件是由多种金属和合金及众多电子材料部件组装而成的,其在生产、储存和使用过程中所面临的环境破坏问题经常比结构材料更严重,并且由环境产生的损伤往往严重影响甚至完全破坏电子材料的使用性能。近年来,电子产品向更高集成度、更快运行速度、更低功耗与多功能性发展,而且使用环境更加广泛、苛刻,因此,电子元器件发生的腐蚀比一般的环境损伤程度更快速,后果更严重,而且更难以预防,导致电子材料的环境适应性问题显得愈发重要。有资料显示,52%的电子产品故障失效是由环境效应引起的,其中,由温度引起的占 40%,由振动引起的占 27%,由湿度引起的占 19%,其余 14%是由砂尘、盐雾、污染物等因素引起的故障。因此,环境适应性试验作为电子材料可靠性试验的一种类型已经发展成为一种评价使用环境如何影响其性能和功能的方法。

电子材料种类繁多,应用结构复杂,其中 Cu、Ni、Au、Pd、Ag、Al 及其合金和 Sn 合金,在电子材料中获得了广泛的应用,它们主要被用作导电材料、触点或接点材料、插件材料和框架材料。在潮湿及污染空气中的插件、印制电路板(PCB)、连接焊点、传感器基膜等部位极易发生破坏性失效。在高集成度元器件和印制电路构成的多种金属和合金体系中,会发生电偶腐蚀、缝隙腐蚀、微孔腐蚀、应力腐蚀、杂散电流腐蚀等多种形式的失效问题。正是电子材料所用材料和所处环境的多样性及电子材料结构上的特殊性,使得电子材料的环境失效机理非常复杂。

为了开展电子材料环境适应性评价,以电子材料中常用的 Cu、Ni、Ag、Al 等金属及其合金的环境腐蚀数据作为参考。虽然这些金属和合金材料已经在我国

典型自然环境中开展了广泛的材料投试工作, 积累了大量的数据可供参考, 但与结构材料相比, 电子材料的环境适应性规律具有独特性, 少量的污染物就可能导致电子材料的严重破坏, 即使印制电路板有有机膜保护, 也难以避免发生破坏。因此, 需要开展我国典型气候区域和海域及局部环境中电子材料的环境适应性数据积累、环境适应性评价试验方法和标准、环境失效机理模型, 以及环境严酷度分级标准的基础性研究工作, 为电子产品的设计、生产、防护措施的正确选择提供理论指导。

2013 年国家材料环境腐蚀平台在北京、武汉、青岛、西双版纳和吐鲁番五个大气腐蚀试验站展开了为期两年的印制电路板户外环境适应性试验工作, 来研究电子材料腐蚀失效模式及其机理。本书即为有关工作的系统总结, 全书共分为 8 章, 第 1 章概括介绍 PCB 大气环境腐蚀特征及电子材料腐蚀研究进展; 第 2 章详细介绍了 PCB 在我国典型大气环境腐蚀试验中的方法; 第 3~7 章分别重点介绍了 PCB 在热带雨林、干热沙漠、干燥城市、湿热城市、污染海洋等我国典型大气环境中自然暴露试验及腐蚀行为的研究成果。第 8 章系统总结了我国不同典型大气环境中 PCB 的腐蚀机理。

本系列研究工作是在国家自然科学基金面上项目 (No. 51271032, 51131005, 51671027)、航空科学基金项目 (No. 2011ZD74003) 和科技部国家科技基础条件平台建设项目 (No. 2005DKA10400) 的共同资助下完成的, 在此一并表示感谢!

本书系列研究工作是在李晓刚教授带领下完成的, 参加本研究工作的有肖葵研究员、董超芳教授、吴俊升研究员、易盼博士、颜利丹硕士、丁康康硕士、邹士文博士。感谢杜翠薇教授、高瑾研究员、程学群研究员、卢琳副教授、刘智勇副研究员、汪崧高工、张达威教授、黄运华教授等梯队同仁的大力支持, 同时也感谢国家材料环境腐蚀平台北京、武汉、青岛、西双版纳和吐鲁番五个大气腐蚀试验站的工作人员对本项目工作的大力支持。感谢王旭、毛成亮、蒋立、高雄、董鹏飞、胡玉婷、熊睿琳、白子恒、陈利红等学生的工作。特别感谢李晓刚教授对本书出版给予大力支持, 对全书进行细致的审核, 并提出了非常宝贵的意见。

由于受工作和认识的局限, 本书难免存在一些不妥之处, 希望读者赐教与指正。

肖 葵

2016 年 8 月

目 录

丛书序

丛书前言

前言

第1章 PCB 大气环境腐蚀概述	1
1.1 电子材料种类	1
1.2 PCB 的大气腐蚀失效形式	3
1.2.1 PCB 断路失效行为与机理	3
1.2.2 PCB 短路失效行为与机理	4
1.3 PCB 大气腐蚀类型	6
1.3.1 均匀腐蚀	6
1.3.2 电偶腐蚀	7
1.3.3 微孔腐蚀	8
1.3.4 腐蚀产物蠕动	9
1.3.5 缝隙腐蚀	9
1.3.6 振动腐蚀	10
1.3.7 微生物腐蚀	10
1.4 大气环境腐蚀性的主要环境因素	11
1.4.1 湿度	11
1.4.2 温度	12
1.4.3 污染性气体	12
1.4.4 尘埃	13
1.4.5 电场和磁场	13
1.5 PCB 大气腐蚀防护方法	14
1.5.1 PCB 镀层防护技术	14
1.5.2 三防技术	15
1.5.3 封装技术	16
参考文献	17
第2章 PCB 户外大气环境腐蚀试验方法	20
2.1 大气环境暴露试验方法	20

2.1.1 直接暴露试验	20
2.1.2 半封闭和全封闭暴露试验	21
2.1.3 PCB 户外试验方法	22
2.2 腐蚀分析方法	23
2.2.1 腐蚀产物分析方法	23
2.2.2 腐蚀电化学分析	23
2.2.3 扫描开尔文探针测试分析	23
参考文献	25
第3章 PCB 在热带雨林大气环境中的腐蚀行为	26
3.1 西双版纳试验站大气环境特征	26
3.2 PCB 在热带雨林大气环境中的腐蚀形貌	27
3.2.1 PCB-Cu 腐蚀形貌	27
3.2.2 PCB-ImAg 腐蚀形貌	29
3.2.3 PCB-ENIG 腐蚀形貌	30
3.2.4 PCB-HASL 腐蚀形貌	32
3.3 PCB 在热带雨林大气环境中的腐蚀电化学分析	34
3.3.1 PCB-Cu 腐蚀电化学分析	34
3.3.2 PCB-ImAg 腐蚀电化学分析	36
3.3.3 PCB-ENIG 腐蚀电化学分析	37
3.3.4 PCB-HASL 腐蚀电化学分析	39
3.4 PCB 在热带雨林大气环境中的微区腐蚀分析	40
3.4.1 PCB-Cu 扫描开尔文探针测试分析	40
3.4.2 PCB-ImAg 扫描开尔文探针测试分析	42
3.4.3 PCB-ENIG 扫描开尔文探针测试分析	44
3.4.4 PCB-HASL 扫描开尔文探针测试分析	45
3.5 PCB 在热带雨林大气环境中的电化学迁移行为	47
3.5.1 PCB-Cu 电化学迁移行为	47
3.5.2 PCB-ImAg 电化学迁移行为	48
3.5.3 PCB-ENIG 电化学迁移行为	50
3.5.4 PCB-HASL 电化学迁移行为	50
3.6 小结	53
参考文献	53
第4章 PCB 在干热沙漠大气环境中的腐蚀行为	54
4.1 吐鲁番试验站大气环境特征	54
4.2 PCB 在干热沙漠大气环境中的腐蚀形貌	55

4.2.1 PCB-Cu 腐蚀形貌·····	55
4.2.2 PCB-ImAg 腐蚀形貌·····	57
4.2.3 PCB-ENIG 腐蚀形貌·····	59
4.2.4 PCB-HASL 腐蚀形貌·····	60
4.3 PCB 在干热沙漠大气环境中的腐蚀电化学分析·····	62
4.3.1 PCB-Cu 腐蚀电化学分析·····	62
4.3.2 PCB-ImAg 腐蚀电化学分析·····	64
4.3.3 PCB-ENIG 腐蚀电化学分析·····	65
4.3.4 PCB-HASL 腐蚀电化学分析·····	66
4.4 PCB 在干热沙漠大气环境中的微区腐蚀分析·····	68
4.4.1 PCB-Cu 扫描开尔文探针测试分析·····	68
4.4.2 PCB-ImAg 扫描开尔文探针测试分析·····	70
4.4.3 PCB-ENIG 扫描开尔文探针测试分析·····	72
4.4.4 PCB-HASL 扫描开尔文探针测试分析·····	74
4.5 PCB 在干热沙漠大气环境中的电化学迁移行为·····	75
4.5.1 PCB-Cu 电化学迁移行为·····	75
4.5.2 PCB-ImAg 电化学迁移行为·····	76
4.5.3 PCB-ENIG 电化学迁移行为·····	76
4.5.4 PCB-HASL 电化学迁移行为·····	78
4.6 小结·····	79
参考文献·····	80
第 5 章 PCB 在干燥城市大气环境中的腐蚀行为 ·····	81
5.1 北京试验站环境特征·····	81
5.2 PCB 在干燥城市大气环境中的腐蚀形貌·····	81
5.2.1 PCB-Cu 腐蚀形貌·····	81
5.2.2 PCB-ImAg 腐蚀形貌·····	83
5.2.3 PCB-ENIG 腐蚀形貌·····	85
5.2.4 PCB-HASL 腐蚀形貌·····	87
5.3 PCB 在干燥城市大气环境中的腐蚀电化学分析·····	88
5.3.1 PCB-Cu 腐蚀电化学分析·····	88
5.3.2 PCB-ImAg 腐蚀电化学分析·····	90
5.3.3 PCB-ENIG 腐蚀电化学分析·····	91
5.3.4 PCB-HASL 腐蚀电化学分析·····	92
5.4 PCB 在干燥城市大气环境中的微区腐蚀分析·····	94
5.4.1 PCB-Cu 扫描开尔文探针测试分析·····	94

5.4.2 PCB-ImAg 扫描开尔文探针测试分析	96
5.4.3 PCB-ENIG 扫描开尔文探针测试分析	97
5.4.4 PCB-HASL 扫描开尔文探针测试分析	100
5.5 PCB 在干燥城市大气环境中的电化学迁移行为	101
5.5.1 PCB-Cu 电化学迁移行为	101
5.5.2 PCB-ImAg 电化学迁移行为	102
5.5.3 PCB-ENIG 电化学迁移行为	103
5.5.4 PCB-HASL 电化学迁移行为	103
5.6 小结	105
参考文献	106
第 6 章 PCB 在湿热城市大气环境中的腐蚀行为	107
6.1 武汉试验站大气环境特征	107
6.2 PCB 在湿热城市大气环境中的腐蚀形貌	108
6.2.1 PCB-Cu 腐蚀形貌	108
6.2.2 PCB-ImAg 腐蚀形貌	109
6.2.3 PCB-ENIG 腐蚀形貌	111
6.2.4 PCB-HASL 腐蚀形貌	113
6.3 PCB 在湿热城市大气环境中的腐蚀电化学分析	115
6.3.1 PCB-Cu 腐蚀电化学分析	115
6.3.2 PCB-ImAg 腐蚀电化学分析	117
6.3.3 PCB-ENIG 腐蚀电化学分析	118
6.3.4 PCB-HASL 腐蚀电化学分析	120
6.4 PCB 在湿热城市大气环境中的微区腐蚀分析	121
6.4.1 PCB-Cu 扫描开尔文探针测试分析	121
6.4.2 PCB-ImAg 扫描开尔文探针测试分析	123
6.4.3 PCB-ENIG 扫描开尔文探针测试分析	125
6.4.4 PCB-HASL 扫描开尔文探针测试分析	127
6.5 PCB 在湿热城市大气环境中的电化学迁移行为	128
6.5.1 PCB-Cu 电化学迁移行为	128
6.5.2 PCB-ImAg 电化学迁移行为	129
6.5.3 PCB-ENIG 电化学迁移行为	130
6.5.4 PCB-HASL 电化学迁移行为	131
6.6 小结	132
参考文献	132

第 7 章 PCB 在污染海洋大气环境中的腐蚀行为	134
7.1 青岛试验站大气环境特征	134
7.2 PCB 在污染海洋大气环境中的腐蚀形貌	135
7.2.1 PCB-Cu 腐蚀形貌	135
7.2.2 PCB-ImAg 腐蚀形貌	138
7.2.3 PCB-ENIG 腐蚀形貌	141
7.2.4 PCB-HASL 腐蚀形貌	143
7.3 PCB 在污染海洋大气环境中的腐蚀电化学分析	146
7.3.1 PCB-Cu 腐蚀电化学分析	146
7.3.2 PCB-ImAg 腐蚀电化学分析	148
7.3.3 PCB-ENIG 腐蚀电化学分析	149
7.3.4 PCB-HASL 腐蚀电化学分析	151
7.4 PCB 在污染海洋大气环境中的微区腐蚀分析	153
7.4.1 PCB-Cu 扫描开尔文探针测试分析	153
7.4.2 PCB-ImAg 扫描开尔文探针测试分析	155
7.4.3 PCB-ENIG 扫描开尔文探针测试分析	156
7.4.4 PCB-HASL 扫描开尔文探针测试分析	158
7.5 PCB 在污染海洋大气环境中的电化学迁移行为	160
7.5.1 PCB-Cu 电化学迁移行为	160
7.5.2 PCB-ImAg 电化学迁移行为	162
7.5.3 PCB-ENIG 电化学迁移行为	163
7.5.4 PCB-HASL 电化学迁移行为	164
7.6 小结	166
参考文献	166
第 8 章 PCB 在典型大气环境中的腐蚀机理	168
8.1 PCB 在典型大气环境中的电化学腐蚀机理	170
8.1.1 热带雨林大气环境电化学腐蚀机理	170
8.1.2 干热沙漠大气环境电化学腐蚀机理	172
8.1.3 干燥城市大气环境电化学腐蚀机理	174
8.1.4 湿热城市大气环境电化学腐蚀机理	176
8.1.5 污染海洋大气环境电化学腐蚀机理	178
8.2 PCB 在典型大气环境中的电化学迁移机理	180
参考文献	181

第 1 章 PCB 大气环境腐蚀概述

随着电子技术的不断革新,印制电路板(printed-circuit board, PCB)作为电子元器件的支撑体和电气连接的提供者,正向着进一步微型化和高度集成化方向发展。PCB 一般在半封闭的大气环境中工作,不可避免地会受到外界大气湿度、污染气体、尘土等环境因素的影响,并且在运行过程中还会承受温度场、电场、磁场等多种因素的协同和交变作用,致使薄液膜的厚度随工作条件动态变化,甚至呈现不连续或微液滴形态的分布,这就意味着金属材料腐蚀通常是一种非稳态薄液膜下的电化学过程。这种非稳态薄液膜对金属腐蚀失效会产生显著影响,严重威胁电子元器件乃至整个电子设备系统运行的可靠性和安全性。

1.1 电子材料种类

铜及铜合金、银及银合金、镍及镍合金、金及金合金、钯及钯合金、锡及锡合金、铝及铝合金、钢及镀锌钢等被广泛应用于电子设备中,分别作为 PCB 导电材料、触点接点材料、可焊镀层材料、铆接焊接安装材料、设备的支撑和框架等。另外,硅铜树脂、聚酰胺和环氧树脂等聚合物分别作为涂层、胶囊包装材料和黏结剂等^[1]。

(1) 铜及铜合金。铜是电子设备中 PCB 的主要导电材料和电接触材料,作为电接触材料时表面通常镀有锡、银、金或镍。铜对温度、相对湿度、污染物(Cl^- 、 H_2S 、 SO_2 和 NO_x 等)和杂散电流等因素非常敏感,尤其是 H_2S 与 Cl_2 协同作用时腐蚀最为严重,表现为均匀腐蚀。铜发生腐蚀通常在表面生成铜的氧化膜和硫化膜。在 PCB 和集成电路模块中,避免铜这种主要导电材料发生腐蚀,对保证电子设备的可靠性意义重大。

(2) 银及银合金。银是导电性和导热性最好的金属,银镀层具有良好的可焊性,所以银在电子设备中应用广泛,主要用于插座、继电器及永久性连接接头和触点的表面镀层。纯银的硬度低,所以在用作继电器和触点材料时,通常采用银合金来提高耐磨蚀性能。银对 H_2S 和杂散电流腐蚀敏感性非常高,银及银合金在电子设备中的使用正在减少,但是在一些部位仍然具有不可替代性。

(3) 镍及镍合金。在电子设备中,镍及镍合金被用作扩散阻挡层、保护性和装饰性电镀层、双金属层、继电器触点型材、弹簧和铆钉触点材料。镍电镀层被

用作扩散阻挡层,避免铜的腐蚀产物通过贵金属表面镀层的微孔向表面扩散,从而避免生成二次腐蚀产物。镍的腐蚀类型以均匀腐蚀和点蚀为主。在轻微腐蚀环境下,镍的表面会形成一薄层氧化膜,对镍基底具有一定的保护作用。只有在高电压或高应力的环境下,这层氧化膜才会被击穿或破裂。

(4) 金及金合金。金的活泼性低,具有优良的延展性、可焊性和抗氧化性。常用厚度为 $0.1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的金、含 1% 镍或钴的金合金电镀层、包镀层或气相沉积层的材料作为触点材料和插孔焊盘的表面材料。用于表面处理的金镀层非常薄,难免存在少量的微孔,所以即使在轻微腐蚀性环境条件下,基底金属也会通过微孔接触腐蚀介质发生腐蚀。当接触腐蚀性强的介质时,腐蚀产物会通过微孔扩散到镀层表面,增大镀层的接触电阻,甚至会蔓延到邻近元件,引起短路。镀有金镀层的电路或元器件在高电场强度和高湿环境下容易发生由杂散电流引起的腐蚀。

(5) 钯及钯合金。钯被用作金的替代材料,通常在基底金属表面电镀一层钯,再镀一薄层金。钯镀层的硬度高,耐磨性能好,但是钯镀层表面容易产生一层绝缘产物膜,从而增加接触电阻,所以在钯镀层表面镀一层金可以降低发生腐蚀的概率。

(6) 锡及锡铅合金。锡和锡铅电镀层、热浸镀层和包镀层被用于电子设备中的永久连接和焊接材料,其表面会与空气中的氧气迅速反应生成一层氧化层,起到保护基底的作用。但是锡及锡铅合金对 Cl^- 和 Cl_2 敏感,容易发生腐蚀,造成焊点虚焊电路失效或焊点表面的腐蚀产物迁移、脱落,导致电路短路。锡和锡铅合金应避免与金银等惰性金属接触,否则容易发生电偶腐蚀,锡和锡铅合金作为阳极发生溶解。同时,应避免其与镍或硬质合金连用,否则容易发生振动腐蚀。在高温环境条件下,基底铜容易与锡或锡铅镀层发生扩散,从而发生腐蚀,造成电路失效。

(7) 铝及铝合金。在电子设备中,铝和铝合金分别被用于集成电路的框架和制作仪器箱。铝及铝合金在空气中很容易在表面生成致密的氧化铝膜,阻止基底的进一步氧化。但是在含氯的潮湿环境中,这种氧化膜容易被破坏,发生小孔腐蚀。当其与金、银等惰性金属接触时,容易发生电偶腐蚀。

(8) 钢及镀锌钢。带有有机涂层、电镀锌层、热浸锌层的钢材被用作电子设备的支撑材料,通常需要接地,在苛刻环境中也会发生腐蚀。

(9) 聚合物。硅铜树脂、聚酰胺和环氧树脂等聚合物分别作为涂层、胶囊包装材料和黏结剂等,广泛应用于电子设备中。它们的主要失效方式为高温解聚、降解和释放气体。聚合物降解释放出的气体容易在金属触点表面沉积,重新生成绝缘性的聚合物,导致触点失效;释放出的某些酸性气体在潮湿环境下易与金属反应,导致金属腐蚀,电路失效。