

模拟海洋大气环境下 PCB-HASL 的 腐蚀行为与机理

战贵盼¹, 韩永恒¹, 谭晓明², 丛凯¹, 赵仁杰¹

(1.海装驻北京地区军事代表局, 北京 100074; 2.海军航空大学青岛校区, 山东 青岛 266041)

摘要: **目的** 基于舰载机服役海洋环境, 针对热风整平无铅喷锡印制电路板 (Hot Air Solder Level Printed Circuit Board, PCB-HASL) 开展加速腐蚀试验研究, 揭示其腐蚀机理, 表征其宏/微观腐蚀电化学行为。**方法** 根据实测的服役海洋大气环境数据, 基于编制的加速腐蚀试验环境谱, 针对 PCB-HASL 开展了加速腐蚀试验。采用电化学工作站测试不同腐蚀周期试样的极化曲线和电化学阻抗谱, 表征了腐蚀电化学机理和宏观电化学特性。采用扫描 Kelvin 探针技术测试了不同腐蚀周期试样表面 Kelvin 电位分布特征, 表征了微区电化学特性。**结果** 腐蚀第 6 周期时, PCB-HASL 的绝缘电阻大幅度衰减, 达到失效临界状态; 第 0~2 周期, 自腐蚀电流密度由 $1.43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 陡增至 $3.97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 腐蚀速率快速增大, 局部区域诱发腐蚀; 第 2~3 周期, 自腐蚀电流密度降低, 腐蚀速率降低; 第 3~4 周期, 自腐蚀电流密度稍有增大, 腐蚀速率稍微增加, 腐蚀产物局部发生脱落; 第 4~7 周期, 自腐蚀电流密度减小, 在第 7 周期达到最小, 为 $0.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 相比第 2 周期降低了 86%, 呈明显的均匀腐蚀特征。Kelvin 电位分布和电荷转移电阻的倒数 ($1/R_{ct}$) 随加速腐蚀试验周期的变化规律与自腐蚀电流密度的变化规律相吻合。**结论** PCB-HASL 的腐蚀速率随加速试验周期大致呈增大—减小—小幅增大—减小的变化规律, 由初期的局部区域腐蚀逐渐转变为后期的均匀腐蚀, 在表面形成较为致密的腐蚀产物层, 使得腐蚀速率大大降低。

关键词: 海洋环境; PCB-HASL; 微区电化学; 扫描 Kelvin 探针技术; 电化学阻抗谱; 腐蚀行为和机理

中图分类号: TG174.4; TB37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)05-0245-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.025

Corrosion Behavior and Mechanism of PCB-HASL in Simulated Marine Atmospheric Environment

ZHAN Gui-pan¹, HAN Yong-heng¹, TAN Xiao-ming², CONG Kai¹, ZHAO Ren-jie¹

(1. Military Representative Office of the Ministry of Naval Equipment in Beijing, Beijing 100074, China;

2. Qingdao Branch of Naval Aeronautical University, Shandong Qingdao 266041, China)

ABSTRACT: Based on the marine environment of Shipborne aircraft in service, the accelerated corrosion test was carried out for hot air leveling lead-free tin sprayed printed circuit board (PCB-HASL), which revealed the corrosion mechanism and characterized the macro/micro corrosion electrochemical behavior. According to the measured marine atmospheric environment

收稿日期: 2021-08-20; 修订日期: 2021-12-20

Received: 2021-08-20; Revised: 2021-12-20

作者简介: 战贵盼 (1995—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为飞机电子设备腐蚀与防护控制。

Biography: ZHAN Gui-pan (1995-), Male, Master, Assistant engineer, Research focus: corrosion and protection control of aircraft electronic equipment.

引文格式: 战贵盼, 韩永恒, 谭晓明, 等. 模拟海洋大气环境下 PCB-HASL 的腐蚀行为与机理[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 245-253.

ZHAN Gui-pan, HAN Yong-heng, TAN Xiao-ming, et al. Corrosion Behavior and Mechanism of PCB-HASL in Simulated Marine Atmospheric Environment[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 245-253.

data, based on the prepared accelerated corrosion test environment spectrum, the accelerated corrosion test was carried out for PCB-HASL. The polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy of samples with different corrosion cycles were measured by electrochemical workstation, and the corrosion electrochemical mechanism and macro electrochemical characteristics were characterized; Scanning Kelvin probe technique was used to measure the distribution characteristics of Kelvin potential on the surface of samples with different corrosion cycles, and the micro area electrochemistry characteristics were characterized. During the 6th cycle of corrosion, the insulation resistance of PCB-HASL decreases greatly and reaches the critical state of failure; In cycle 0th-2nd, the self corrosion current density increased from 1.43 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ increased sharply to 3.97 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, the corrosion rate increases rapidly and corrosion is induced in local areas; In the 2nd-3rd cycle, the self corrosion current density decreases and the corrosion rate decreases; In the 3rd-4th cycle, the self corrosion current density increased slightly, the corrosion rate increased slightly, and the corrosion products fell off locally; In the 4th-7th cycle, the self corrosion current density decreases and reaches the minimum in the 7th cycle, which is 0.55 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, decreased by 86% compared with the second cycle, showing obvious uniform corrosion characteristics. The variation law of Kelvin potential distribution and reciprocal of charge transfer resistance ($1/R_{ct}$) with the accelerated corrosion test cycle is consistent with the variation law of self corrosion current density. The corrosion rate of PCB-HASL roughly increases-decreases-slightly increases-decreases with the accelerated test cycle, and gradually changes from local corrosion in the initial stage to uniform corrosion in the later stage. A relatively dense corrosion product layer is formed on the surface, which greatly reduces the corrosion rate.

KEY WORDS: marine environment; PCB-HASL; micro area electrochemistry; scanning Kelvin probe technique; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion behavior and mechanism

腐蚀是导致航空电子设备和系统故障的主要原因之一。美军资料表明, 大约 40% 的军用飞机机载电子设备故障是由腐蚀直接导致的^[1-2]。印制电路板作为飞机电子设备和系统的重要组成部分, 在严酷海洋环境条件下容易发生腐蚀, 成为影响任务成功率和战备完好性的关键因素。热风整平无铅喷锡印制电路板 (PCB-HASL) 以其优良的耐蚀性、经济性和可焊性等优点而广泛应用于航空电子设备中, 且随着战技指标要求的提高, 印制电路板逐渐向微型化、集成化方向发展^[3-5]。在恶劣的海洋环境条件下, 印刷电路板会直接或间接遭受湿热、盐雾、酸性大气等环境条件的交互或协同侵蚀作用^[6-8], 腐蚀介质的吸附和薄液膜的积聚使得印刷电路板容易发生电化学腐蚀, 腐蚀产物的堆积会影响电路板的导电和绝缘性能等参数的改变, 导致其发生短路、断路、接触不良等故障, 严重时导致系统失效^[9], 对航空电子设备的可靠性和完好性构成严重的挑战^[10-12]。

在海洋环境条件下印制电路板主要发生电化学腐蚀^[13], 服役环境中 Cl^- 、 SO_2 、pH 值等因素的影响显著, 印制电路板腐蚀失效的可能性会显著增加^[14]。国内外研究人员采用各种宏微观测试手段对印制电路板在各种模拟环境下的腐蚀行为做了大量的研究工作。丁康康等^[15-16]利用 EIS 和 SKP 等手段分析了 PCB 板在稀 H_2SO_4 和 NaHSO_3 溶液下的腐蚀行为, 发现 PCB-HASL 在酸性薄液膜下表面活性较高, 破坏了锡表面保护性的氧化膜, 使表面电位降低, 产生了较高的腐蚀倾向, 并发生进一步的腐蚀溶解。易盼等^[17]分析了盐雾环境下镀锡和化金的印制电路板的

腐蚀行为, 发现盐雾环境下 PCB-HASL 腐蚀初期发生局部腐蚀, 随后出现类似均匀腐蚀的迹象, 而 PCB-ENIG 腐蚀初期主要发生微孔腐蚀, 发生 Ni-Au 电偶腐蚀加速了腐蚀的进行, 最终导致基底铜箔裸露。邹士文等^[18]采用 EIS 分析了盐雾对不同表面处理电路板的腐蚀行为的影响, 结果显示, Cl^- 会优先侵蚀镀锡层的薄弱区, 导致局部腐蚀的发生, 随后生成的大量 SnO 、 SnO_2 等腐蚀产物逐渐堆积在试样表面, 形成较为致密的产物膜层, 降低腐蚀速率, 减缓腐蚀的进程。白子恒等^[3,19]分析了霉菌对 PCB-Cu 和 PCB-HASL 腐蚀行为的影响, 研究表明电路板在霉菌环境下的腐蚀机制主要是电化学腐蚀, 且霉菌的附着会使得电路板的耐蚀性变差。

系统分析可知, 针对印制电路板腐蚀方面研究主要是在盐雾、霉菌等单一腐蚀因素条件下开展的, 而飞机实际服役情况是多种腐蚀因素协同作用, 例如舰载机服役海洋环境条件主要包括盐雾、湿热和酸性大气 (主要来自于舰载机发动机尾气中的 SO_2) 等, 多种腐蚀因素的协同作用更符合实际情况, 其腐蚀行为和机理也不尽相同。所以, 非常有必要针对 PCB-HASL 在实验室条件下模拟服役海洋大气环境开展加速腐蚀试验研究, 采用多种技术手段从腐蚀宏/微观形貌、腐蚀产物成分、宏观电化学行为、微区电化学行为和绝缘电阻等方面, 深入分析电化学腐蚀机理, 全面表征腐蚀行为规律, 为海洋环境下航空电子设备的使用寿命预测奠定数据基础, 为电子设备海洋环境适应性设计、考核验证和评估分析提供技术支持。

1 试验

1.1 试样

研究对象为热风整平无铅喷锡印制电路板, 表面处理工艺制作流程如下: 首先将印制电路板浸入熔融的焊料中, 再利用热风将电路板焊盘和通孔表面多余的焊料去掉, 得到一层平整、光滑且均匀的镀锡层。PCB-HASL 的基本参数如下: 基板材料为 FR-4, 底板厚度为 1 mm, 铜箔厚度为 30 μm , 表面喷锡层厚度为 10 μm 。试验前依次用丙酮超声清洗 10 min, 去离子水超声清洗 10 min, 再用无水乙醇擦洗, 自然晾干。

1.2 加速腐蚀试验

在海洋环境条件下, 舰载机机载电子设备中的印制电路板腐蚀对湿热、盐雾、酸性大气比较敏感。为了在实验室条件下较好地模拟和再现服役海洋环境下 PCB-HASL 的腐蚀行为, 基于实测的某型机服役海洋环境数据, 借鉴 GJB 150.28—2009《军用装备实验室环境试验方法 第 28 部分: 酸性大气试验》^[20], 编制了适用于印制电路板的加速腐蚀试验环境谱, 如图 1 所示, 其能够较好地模拟印制电路板遭受的湿热、盐雾、酸性大气等海洋环境要素的联合作用。

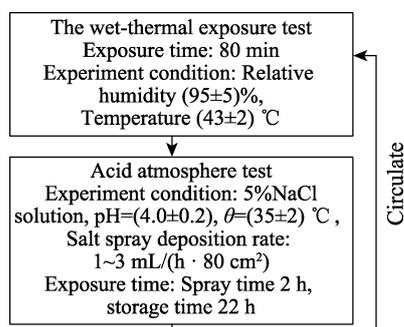


图 1 加速腐蚀试验环境谱
Fig.1 Accelerated corrosion environment spectrum

按照如图 1 所示的加速腐蚀试验环境谱, 每个试验循环包括 2 个试验模块, 一个是湿热试验模块, 相对湿度为 95%, 温度为 43 $^{\circ}\text{C}$, 实验时间 80 min; 另一个是酸性大气环境试验模块, 喷雾 2 h, pH 值为 4.0, 质量分数 5% 的 NaCl 溶液, 盐雾箱内贮存 22 h。在实验室内采用 CHALLENGE 1200 温湿交变试验箱和 DCTC 1200P 盐雾腐蚀试验箱开展加速腐蚀试验, 共进行 9 个周期的加速腐蚀试验。每个周期腐蚀试验结束后, 随机取出 3 个试样, 用去离子水清洗试样, 并用无水乙醇擦洗, 晾干。

1.3 腐蚀微观形貌和产物测试

采用 ZEISS Ultra 55 型扫描电镜 (SEM) 观察腐蚀前后试样的表面微观腐蚀形貌, 并结合 OXFORD X-Max 型 X 射线能谱分析仪 (EDS) 对试样表面腐

蚀产物的元素成分组成和含量变化进行分析, 得到腐蚀产物的主要成分。

1.4 宏观腐蚀电化学行为测试

采用 PARSTAT 4000 电化学工作站测试不同腐蚀试验周期 PCB-HASL 的宏观电化学行为。采用导电胶带将试样的非工作面与铜导线连接, 并用环氧树脂密封, 保留一个光滑导电的表面, 试样有效尺寸为 10 mm \times 10 mm。在开路电位下进行测试, 采用三电极体系, 工作电极为 PCB-HASL 电路板试样, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), Pt 电极为辅助电极, 试验所用溶液为 0.01 mol/L、pH=4.0 的 NaCl 溶液, 频率范围为 $10^{-2}\sim 10^5$ Hz, 振幅为 10 mV, 为确保试验结果的准确性和可重复性, 减小试验误差, 每个试样的电化学阻抗均重复测量 3 次, 随机选取一组数据为试验结果, 并采用 Zview 软件进行拟合。极化曲线测试参数设置: 起始电位为 -500 mV (vs. OC), 终止电位为 500 mV (vs. OC), 步长为 1 mV, 扫描速率为 0.1 mV/s。

1.5 微区腐蚀电化学行为测试

采用 VersaSCAN 扫描开尔文探针测试系统对腐蚀试验后的试样进行微区电化学分析, 测试其表面 Kelvin 电位分布, 试样规格与 1.4 节相同。选用 Step Scan 面扫描模式, 调整探针与试样表面距离为 (100 \pm 2) μm , 扫描步径为 100 μm , 振动频率为 80 Hz, 振幅为 30 μm , 扫描面积为 2 000 $\mu\text{m}\times$ 1 500 μm 。

1.6 绝缘电阻测试

绝缘电阻是印制电路板最基本的绝缘指标。通过对绝缘电阻的分析有助于对印制电路板的绝缘性能做出正确的判断, 当绝缘介质受潮或存在缺陷时, 绝缘电阻会呈较低值, 甚至丧失绝缘性能。采用 UT512 绝缘电阻测试仪测试不同腐蚀周期下 PCB-HASL 的引脚与印制电路板基材之间的绝缘电阻, 测试档位设为 “2 500 V”, 连接测试仪各端口, 红、绿鳄鱼夹夹稳被测电路, 反复测量 3 次, 取平均值。

2 结果与分析

2.1 宏观腐蚀形貌

采用科士达 KH-7700 数字显微镜对 PCB-HASL 试样表面宏观腐蚀形貌进行观察, 如图 2 所示。结果显示, 加速腐蚀 7 个周期, PCB-HASL 由局部区域腐蚀逐渐发展为均匀腐蚀。腐蚀前 (第 0 周期) 试样表面较为平整光滑, 没有明显的腐蚀, 如图 2a 所示; 第 1 周期, 试样萌生点蚀, 分布较为零散, 局部区域颜色较深, 有少量腐蚀产物附着, 如图 2b 所示; 第 2~3 周期, 表面颜色加深, 腐蚀面积不断扩大, 局部腐蚀区域逐渐扩大, 连成片区, 呈 “斑状” 形貌, 如图 2c 和图 2d 所示; 第 4 周期, 试样表面有将近一半

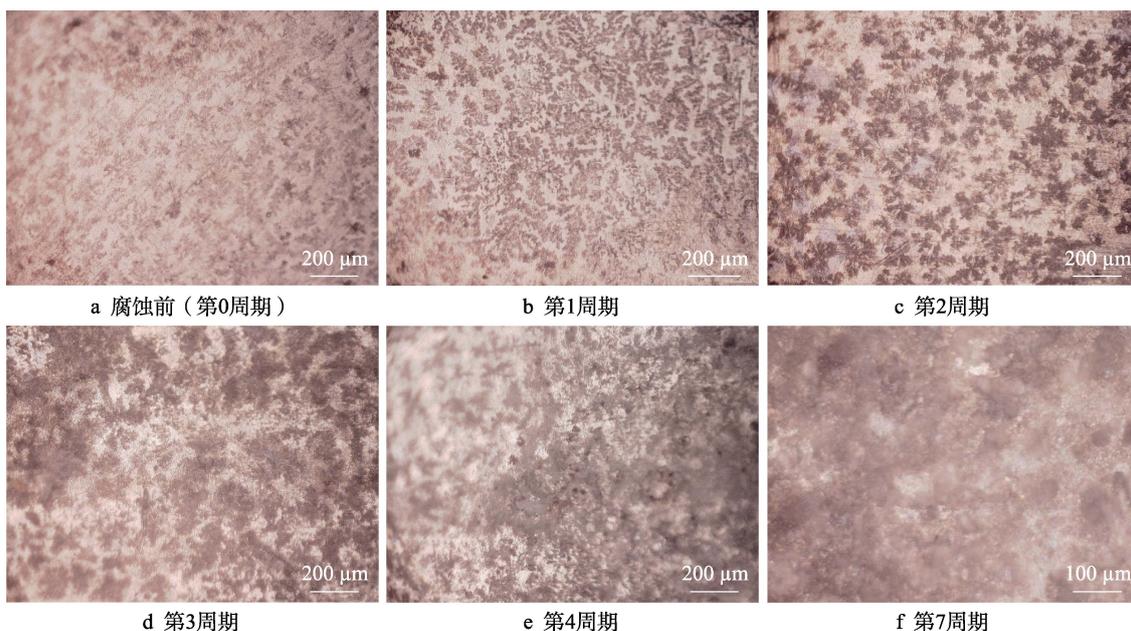


图2 宏观腐蚀形貌

Fig.2 Macro corrosion morphology: a) before corrosion (0th cycle); b) 1st cycle; c) 2nd cycle; d) 3rd cycle; e) 4th cycle; f) 7th cycle

的面积被腐蚀产物所覆盖，表面颜色进一步加深，局部腐蚀产物出现剥落现象，裸露出微小的蚀坑，如图2e所示；第7周期，整个试样表面已经完全被腐蚀产物所覆盖，形成一层较为致密的腐蚀产物层，具有均匀腐蚀的特征，如图2f所示。

2.2 微观腐蚀形貌

采用扫描电镜，针对不同腐蚀试验周期的试样腐蚀微观形貌进行观测，如图3所示。结果显示，第0

周期，表面较为平整，没有明显的腐蚀痕迹，如图3a所示；第1周期，局部区域萌生轻微腐蚀，表面出现少量的微孔，最大尺寸可达2 μm左右，如图3b所示；第2周期，腐蚀明显加重，表面将近一半区域的镀锡层遭受腐蚀，裸露出基体，如图3c所示；第4周期，腐蚀面积不断增大，腐蚀加重，腐蚀产物堆积在试样表面，局部区域腐蚀产物发生脱落，呈现“分层”现象，如图3d所示；第7周期，镀锡层整个表面均发生腐蚀，几乎全部被腐蚀产物覆盖，形成致密的腐蚀产物层，如图3e所示。

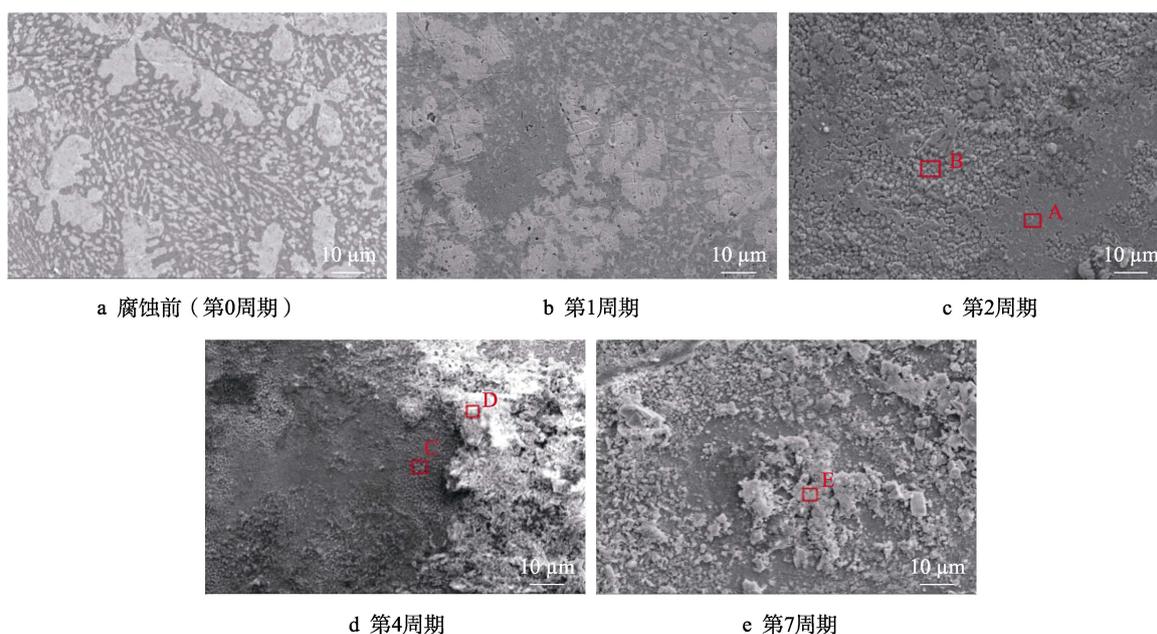


图3 PCB-HASL 试样微观腐蚀形貌

Fig.3 Micro corrosion morphology of PCB-HASL sample: a) before corrosion (0th cycle); b) 1st cycle; c) 2nd cycle; d) 3rd cycle; e) 4th cycle; f) 7th cycle

2.3 腐蚀产物分析

针对图 3 标示的不同腐蚀周期下不同区域的表面腐蚀产物进行成分分析, 结果如表 1 所示。A 区 Sn 和 O 含量较多, Cu 较少, 说明表面镀锡层已经发生了氧化, 形成了致密的氧化膜, 主要成分为锡和亚锡的氧化物。B 区相比 A 区, O 增多, Sn 较少, Cu 较多, 有少量的 Cl, 说明 B 区的氧化膜遭到侵蚀, 裸露出基底 Cu, 腐蚀较为严重。从微观形貌来看, A 区比较平整, B 区比较粗糙, 如图 3c 所示, 这与成分分析结果相吻合。C 区为腐蚀产物脱落区域, 相比于 B 区, O 增多, Sn、Cu 减少, 说明 C 区的氧化产物更多, 腐蚀更严重。D 区和 E 区均为腐蚀产物覆盖区域, 两者元素成分相差不大, Cu 较少, Sn 和 O 的原子数分数之比大约为 1 : 2.5, 说明腐蚀产物中可能含有锡或亚锡的氧化物或氢氧化物; D 区和 E 区相比于 C 区, Cu 显著减少, Cl 增多, 说明可能生成了铜或锡的氯化物, 腐蚀产物层已经把基底 Cu 覆盖, 如图 3e 所示, 有减缓腐蚀的作用。

表 1 腐蚀产物元素成分
Tab.1 Corrosion products component

Area	C	O	Cl	Na	Sn	Cu	at. %
A	4.56	21.48	—	—	65.54	8.42	
B	3.35	31.73	2.04	—	29.43	33.45	
C	3.63	38.41	0.95	—	24.51	32.50	
D	9.00	48.58	13.44	6.58	21.19	1.21	
E	4.76	54.26	8.93	4.75	20.17	7.14	

2.4 腐蚀电化学行为

采用电化学工作站测试得到不同腐蚀试验周期下 PCB-HASL 试样的极化曲线, 如图 4 所示。运用 Cview 软件对测得的极化曲线进行数据拟合, 得到自腐蚀电流密度和自腐蚀电位, 结果如表 2 所示, 自腐蚀电流密度随腐蚀时间的变化曲线如图 5 所示。根据

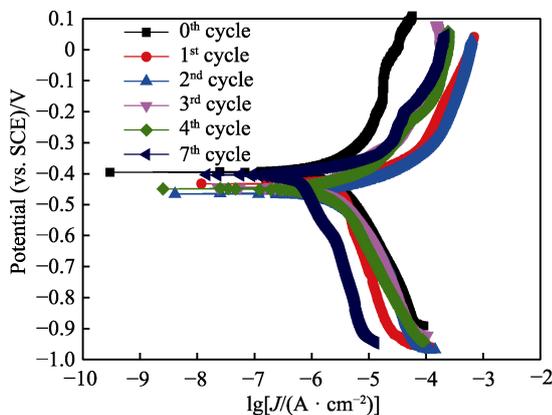


图 4 不同腐蚀周期下的极化曲线

Fig.4 Polarization curve with different corrosion periods

表 2 自腐蚀电流密度和自腐蚀电位的变化规律
Tab.2 Variation rule of self-corrosion current density and self-corrosion potential

Cycle	E_{corr}/mV	$J_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$
0 th	-394.25	1.43
1 st	-435.59	2.78
2 nd	-465.26	3.97
3 rd	-444.71	2.55
4 th	-448.77	2.65
7 th	-408.82	0.55

图 5 和表 2 可知, 自腐蚀电流密度随加速腐蚀试验时间的增加大致呈增大—减小—小幅增大—减小的规律。第 0~2 周期, 自腐蚀电位由 -394.25 mV 迅速负移至 -465.26 mV, 自腐蚀电流密度由 1.43 $\mu A/cm^2$ 陡增至 3.97 $\mu A/cm^2$, 腐蚀速率增大。第 2~3 周期, 自腐蚀电位正移, 自腐蚀电流密度降低, 分析其原因是由于腐蚀产物逐渐在试样表面堆积, 有效地保护了基底材料, 使得腐蚀速率降低。第 3~4 周期, 自腐蚀电位稍微发生负移, 自腐蚀电流密度由 2.55 $\mu A/cm^2$ 稍增至 2.65 $\mu A/cm^2$, 又根据表 1 以及图 3d 可知, 局部区域 Cl 元素含量大幅增加, 腐蚀产物发生脱落, 分析其原因是由于 Cl 的侵蚀性较强, 导致 PCB-HASL 腐蚀加剧, 局部区域腐蚀产物脱落, 导致腐蚀速率有所升高。第 4~7 周期, 自腐蚀电位逐渐正移, 自腐蚀电流密度减小, 在第 7 周期后达到最小, 为 0.55 $\mu A/cm^2$, 这主要是因为随着腐蚀的进行, 试样表面腐蚀产物逐渐积聚, 形成了致密的腐蚀产物层, 阻挡了腐蚀介质的侵蚀、渗透以及氧气的扩散, 腐蚀速率大幅度降低。以上规律与 2.2 节腐蚀微观形貌变化规律以及 2.3 节腐蚀产物分析结果相吻合。

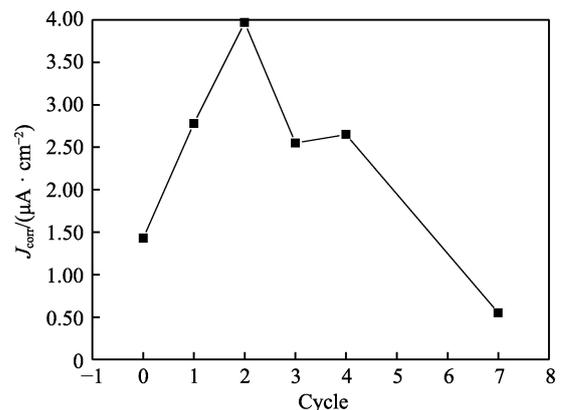


图 5 自腐蚀电流密度的变化规律

Fig.5 Variation rule of self-corrosion current density

不同腐蚀试验周期下 PCB-HASL 试样的电化学阻抗谱如图 6 所示。由图 6 可知, Nyquist 图似乎只有 1 个容抗弧, 但是试验前 PCB-HASL 试样表面镀锡层已经发生了氧化, 形成一层氧化膜^[17], 且经过腐蚀试验后 PCB-HASL 表面腐蚀产物不断堆积, 形成

一层较厚的腐蚀产物层，因此应该具有 2 个时间常数，即高频区与氧化膜或腐蚀产物层相关的时间常数以及低频区与基体或溶液界面相关的时间常数，故采用图 7 所示的等效电路进行拟合，其中 R_s 代表溶液电阻， Q_c 和 R_c 分别表示试样表面氧化膜或腐蚀产物层的膜层电容和膜层电阻， Q_{dl} 和 R_{ct} 分别表示与传质作用相关的双电层电容和电荷转移电阻。

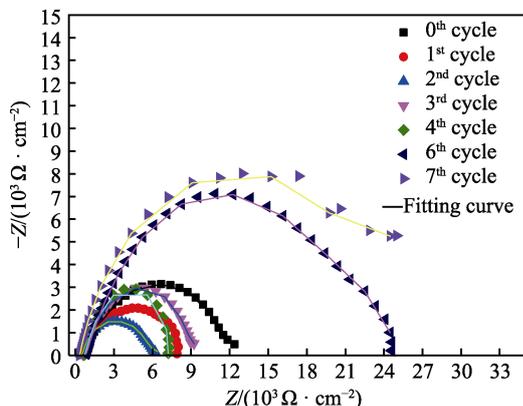


图 6 不同腐蚀周期下的电化学阻抗谱
Fig.6 Electrochemical impedance with different corrosion periods

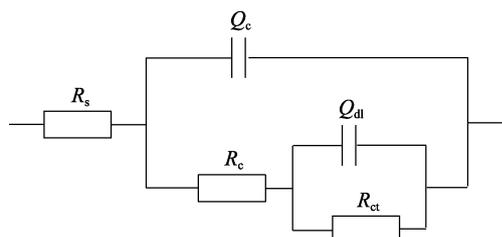


图 7 等效电路
Fig.7 Equivalent circuit

表 3 为采用等效电路对电化学阻抗的拟合结果。采用电荷转移电阻的倒数 $1/R_{ct}$ 作为试样腐蚀速率的评判标准^[21]。图 8 为 $1/R_{ct}$ 随腐蚀试验周期的变化规律。根据表 3 和图 8 可知，随着腐蚀试验周期的增加，PCB-HASL 试样的腐蚀速率总体呈增大—减小—小幅增大—减小的规律，与图 5 所示自腐蚀电流密度的变化规律基本吻合。

表 3 等效电路参数拟合结果

Tab.3 Fitting results equivalent circuit parameters

Cycle	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\mu\text{S} \cdot \text{s}^{n_1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\mu\text{S} \cdot \text{s}^{n_2} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0 th	412.5	4.15	0.839 0	381.3	47.83	0.561 0	12 058
1 st	397.6	3.19	0.815 5	231.6	31.22	0.572 1	7 789
2 nd	339.5	2.05	0.566 4	150.3	21.48	0.662 1	5 604
3 rd	382.5	5.78	0.503 2	320.8	12.01	0.763 9	8 968
4 th	483.5	1.00	0.649 7	302.2	7.74	0.859 9	6 906
6 th	406.5	1.40	0.501 0	474.8	6.26	0.736 7	23 937
7 th	342.0	5.88	1.000 0	476.3	30.47	0.676 3	25 792

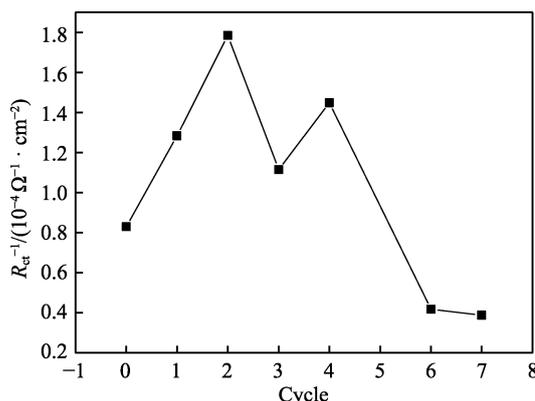


图 8 $1/R_{ct}$ 的变化曲线
Fig.8 Variation curves of $1/R_{ct}$

2.5 微区电化学行为

采用扫描 Kelvin 探针技术测试得到不同腐蚀试验周期下 PCB-HASL 试样表面 Kelvin 电位的分布情况，如图 9 所示。经分析，每个试验周期的 Kelvin 电位数据均服从 Gauss 分布。图 10 为第 2 周期 PCB-HASL 表面 Kelvin 电位分布直方图。图 11 为不同腐蚀试验周期下 Kelvin 电位 Gauss 分布拟合曲线。

采用 Gauss 分布对 Kelvin 电位数据进行拟合分析，Gauss 分布拟合方程见式 (1)。式 (1) 中， A 为常数； y_0 为纵坐标偏移量； μ 是期望值，即表面伏打电位分布的均值； σ 是标准差，表示电位分布的集中或分散程度。分布参数拟合计算结果如表 4 所示。

$$y = y_0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1)$$

根据图 9 和表 4 可知，未腐蚀时，Kelvin 电位分布比较均匀，标准差 σ 仅为 24.95，电位集中分布在 -600.79 mV 附近；第 2 周期，由于 Cl^- 等腐蚀介质的侵蚀， σ 增至 40.29，表面仍表现为活性较高的冷色调，具有较高的腐蚀倾向，腐蚀速率较快；第 4 周期，试样表面电位均值达到 -459.98 mV， σ 达到最大，腐蚀速率最快，可以直观地看出试样表面分为明显的阴极区和阳极区^[22-26]，分析其原因是局部区域腐蚀产物的存在使得电子逸出困难，电位大幅升高，导致 Kelvin 电位分布比较分散，电位差值较大，这与图 3d 所示的腐蚀微观形貌一致；第 7 周期，试样表面的平均电位达到最高，为 -351.58 mV， σ 减小至 27.53，电位分布较为均匀，此时由图 3e 可知，试样表面几乎完全遭受腐蚀，被腐蚀产物覆盖，导致电位均值增大，分布较为均匀，腐蚀速率降低。试样表面 Kelvin 电位分布的变化规律与 2.4 节中自腐蚀电流密度和电荷转移电阻的倒数 $1/R_{ct}$ 的变化规律相吻合。

2.6 绝缘电阻

图 12 为 PCB-HASL 不同引脚与基材之间的绝缘

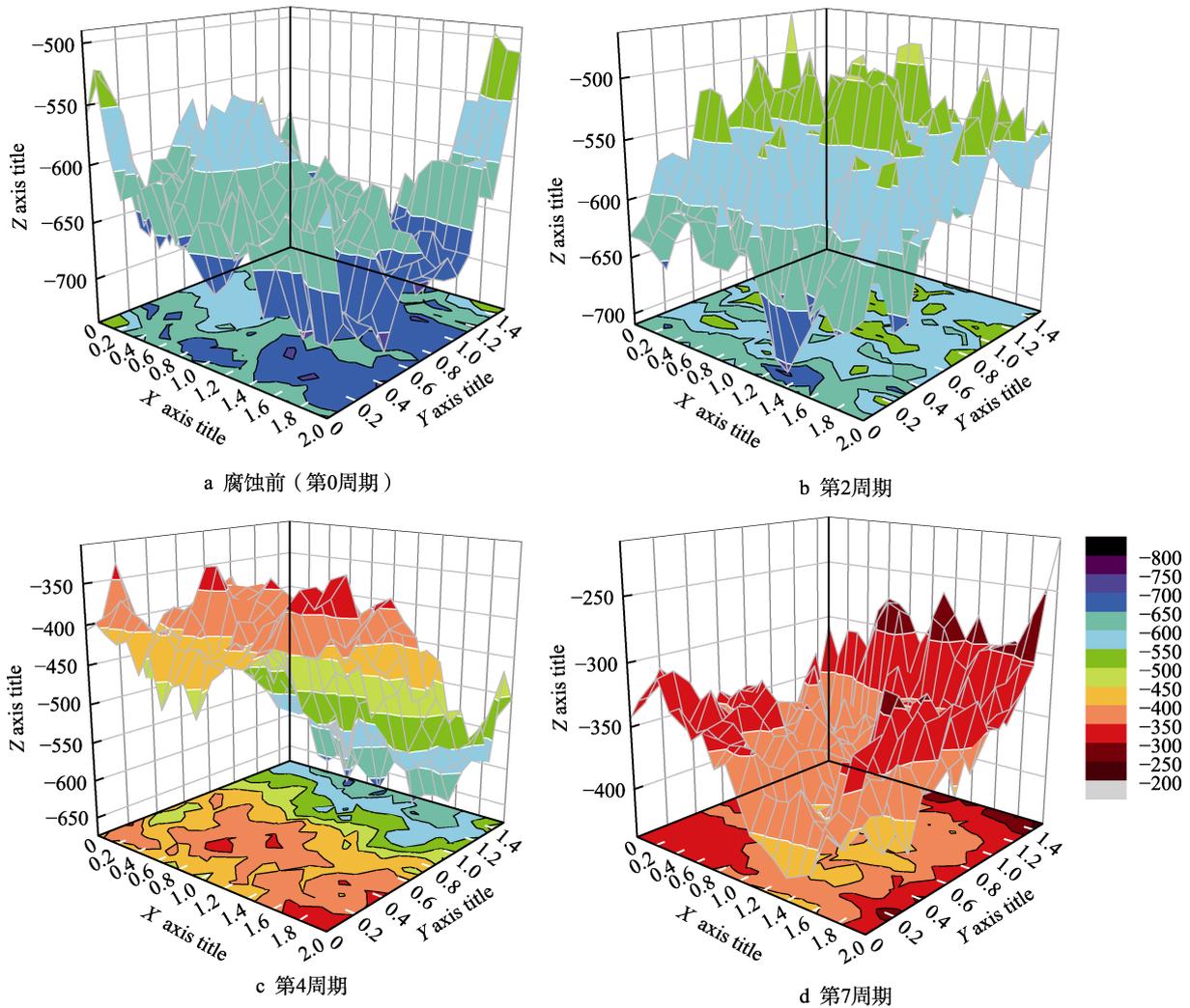


图 9 不同腐蚀周期下试样的 Kelvin 电位分布规律

Fig.9 Kelvin potential distribution of samples with different corrosion cycles: a) 0th cycle; b) 2nd cycle; c) 4th cycle; d) 7th cycle

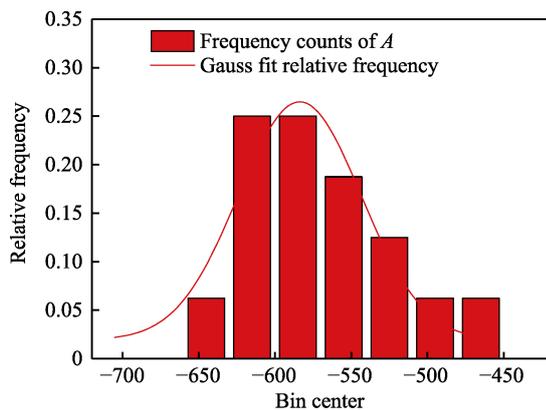


图 10 Kelvin 电位直方图 (第 2 周期)
Fig.10 Histogram of Kelvin potential (2nd cycle)

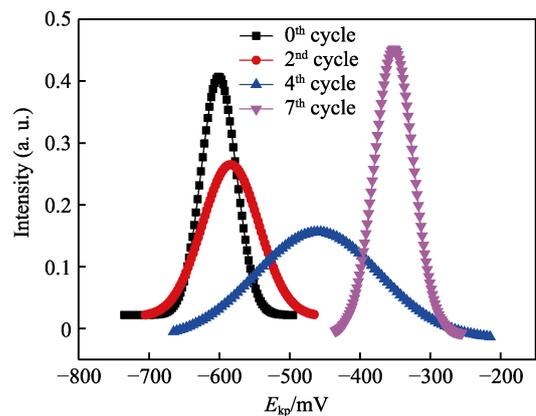


图 11 Kelvin 电位 Gauss 分布拟合曲线
Fig.11 Gauss fitting curve of Kelvin potential

电阻随加速腐蚀试验周期的变化规律。经分析可知, 引脚 1 和引脚 2 与基材之间的绝缘电阻在腐蚀初期 (第 0~1 周期) 两者差别较大; 随着腐蚀程度加重, 两者差别越来越小。引脚 1 和引脚 2 与基材之间的绝

缘电阻的变化规律大致可以分为 3 个阶段, 即第 0~3 周期为第 1 阶段, 在此阶段绝缘性能衰减幅度较小, 绝缘电阻值保持较高水平, 第 3 周期时绝缘电阻为 66.3~67.75 GΩ, 绝缘性能较好; 第 3~6 周期为第 2

表 4 Kelvin 电位高斯分布参数
Tab.4 Gauss parameter of Kelvin potential

Cycle	μ	σ
0 th	-600.79	24.95
2 nd	-583.74	40.29
4 th	-459.98	88.43
7 th	-351.58	27.53

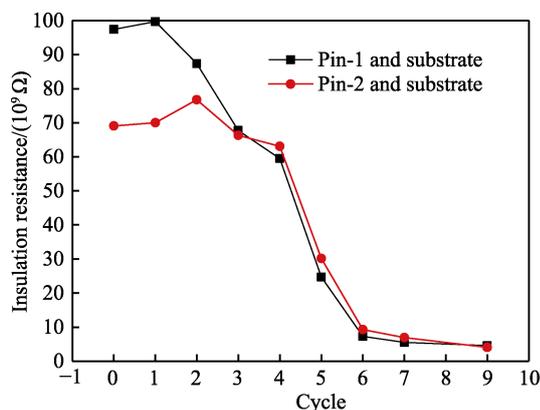


图 12 不同引脚与基材间的绝缘电阻
Fig.12 Insulation resistance between different pin and substrate

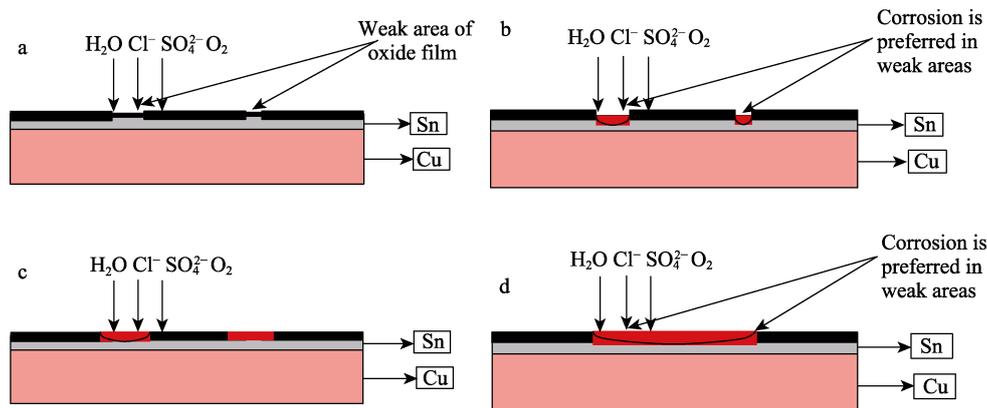


图 13 海洋环境下 PCB-HASL 腐蚀机理示意图
Fig.13 Schematic diagram of PCB-HASL corrosion mechanism in marine environment

3 结论

1) 在加速腐蚀试验条件下, PCB-HASL 先在氧化膜薄弱部位诱发腐蚀, 然后转变为均匀腐蚀, 腐蚀速率随加速试验周期的增加大致呈增大—减小—小幅增大—减小的变化规律。

2) 第 0~2 周期, 自腐蚀电流密度由 $1.43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 陡增至 $3.97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 腐蚀速率快速增大, 主要发生局部腐蚀; 第 2~3 周期, 自腐蚀电流密度降低, 腐蚀速率降低; 第 3~4 周期, 自腐蚀电流密度稍微增大, 腐蚀速率稍微增加, 腐蚀产物局部脱落; 第 4~7 周期, 自腐蚀电流密度减小, 在第 7 周期达到最小, 为 $0.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 相比第 2 周期降低了 86%, 呈明显的均匀腐蚀特征, 说明腐蚀产物的存在对基体具有一定的保护作用, 可以有效减缓腐蚀进程。

阶段, 在此阶段绝缘性能快速衰减, 第 6 周期时绝缘电阻仅为 $7.5 \text{ G}\Omega$ 左右, 相比未腐蚀状态大约降低了 2 个数量级, 绝缘性能基本达到失效临界状态^[27]; 第 6~9 周期为第 3 阶段, 在此阶段绝缘电阻的变化幅度很小, 保持失效状态。

2.7 腐蚀机理

图 13 为 PCB-HASL 表面镀锡层腐蚀机理示意图。腐蚀初期, Cl^- 对 PCB-HASL 试样的侵蚀和吸附性较强, 优先吸附并侵蚀破坏镀锡层氧化膜的薄弱处, 局部区域诱发腐蚀, 如图 13a—b 所示。随着加速腐蚀试验的进行, 局部腐蚀区域附近受 Cl^- 的侵蚀作用, 发生溶解和破坏, 腐蚀速率不断增加, 不断生成腐蚀产物, 并逐渐在试样表面堆积。腐蚀后期, PCB-HASL 试样表面的镀锡层几乎全部被腐蚀, 产生类似于均匀腐蚀的特征, 镀锡层表面形成一层厚且致密的腐蚀产物层, 如图 13d 所示。此时, 根据电化学阻抗谱拟合数据可知, 后期阻抗逐渐增大, 能够很大程度阻挡 Cl^- 等腐蚀性介质渗透侵蚀镀锡层, 腐蚀速率大大降低, 腐蚀仍然继续, 直至印制电路板性能失效。

3) 电化学阻抗谱拟合参数中的电荷转移电阻的倒数 ($1/R_{ct}$) 随加速腐蚀试验周期的变化规律与自腐蚀电流密度的变化规律相吻合。

4) 随着腐蚀时间的延长, 表面 Kelvin 电位均值不断正移, 电位标准差 σ 经历减小—增大—减小的变化趋势。其中, 第 0、2 和 7 周期, 电位分布较为集中, σ 较小; 第 4 周期, 电位分布较为分散, σ 较大。

5) 引脚与基材之间的绝缘电阻随加速腐蚀周期的增加而不断下降, 相比于未腐蚀状态, 第 6 周期的绝缘电阻大约降低了 2 个数量级, 绝缘性能基本失效。

参考文献:

[1] 丁康康, 郭为民, 范林等. 电子器件海洋环境腐蚀失效

- 研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(S2): 184-189.
- DING Kang-kang, GUO Wei-min, FAN Lin, et al. Research Progress on Corrosion Failure mechanism of Electronic Components under Marine Environment[J]. Corrosion and Protection, 2015, 36(S2): 184-189.
- [2] 胡国团. 飞机电子系统腐蚀浅析[J]. 山东工业技术, 2013(6): 15-16, 2.
- HU Guo-tuan. Corrosion Analysis of Aircraft Electronic System[J]. Shandong Industrial Technology, 2013(6): 15-16, 2.
- [3] 李雪鸣, 胡玉婷, 易盼, 等. 热带雨林环境中典型霉菌对 PCB-HASL 腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 126-132.
- LI Xue-ming, HU Yu-ting, YI Pan, et al. Effect of Typical Molds on PCB-HASL Corrosion Behaviors in Tropical Rainforest Environment[J]. Surface Technology, 2018, 47(9): 126-132.
- [4] MINZARI D, JELLESSEN M S, MØLLER P, et al. On the Electrochemical Migration Mechanism of Tin in Electronics[J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3366-3379.
- [5] 李敏伟, 傅耘, 李明, 等. 典型航空印刷电路板盐雾环境腐蚀损伤规律研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 29-35.
- LI Min-wei, FU Yun, LI Ming, et al. Research on Salt Fog Corrosion Damage Law of Typical Aircraft Printed Circuit Board[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(6): 29-35.
- [6] 丁晓东. 电子元器件的腐蚀[J]. 环境技术, 2007, 25(3): 32-34.
- DING Xiao-dong. Corrosion of Electronic Components[J]. Environmental Technology, 2007, 25(3): 32-34.
- [7] 罗少锋, 陈文阁, 李娅菲. 气柱式便携封套野外封存应用验证[J]. 包装工程, 2021, 42(11): 256-260.
- LUO Shao-feng, CHEN Wen-ge, LI Ya-fei. Validation of Field Seal Application for Air Column Portable Envelope[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(11): 256-260.
- [8] 籍超男, 梁喆. 基于高阶谱的异步电机定子匝间短路故障诊断方法研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2020, 37(6): 1-6.
- Ji Chao-nan, LIANG Zhe. Study on Diagnosis Method of Stator Inter turn Short Circuit of Asynchronous Motor Based on High Order Spectrum[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University(Natural Science Edition), 2020, 37(6): 1-6.
- [9] 肖葵, 董超芳, 郑文茹, 等. 覆铜板在盐雾环境中的腐蚀行为与规律[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(S2): 153-156.
- XIAO Kui, DONG Chao-fang, ZHENG Wen-ru, et al. Corrosion Behavior and the Law of the Copper-Clad Laminate in Salt Spray Environment[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(S2): 153-156.
- [10] 谭晓明, 张丹峰, 王德, 等. 海洋环境下航空电连接器腐蚀行为规律研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(2): 56-60.
- TAN Xiao-ming, ZHANG Dan-feng, WANG De, et al. Corrosion Behavior of Aviation Electrical Connector in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(2): 56-60.
- [11] 谢义水. 舰载电子设备的三防设计[J]. 机械工程学报, 2007, 43(1): 83-86.
- XIE Yi-shui. three-Proofing Design of Shipborne Electronic Equipment[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2007, 43(1): 83-86.
- [12] LEYGRAF C, GRAEDEL T. Atmospheric Corrosion[M]. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [13] 肖葵, 李晓刚, 董超芳, 等. 电子元器件环境腐蚀研究进展[J]. 金属世界, 2012(2): 23-25, 41.
- XIAO Kui, LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, et al. Development on Environmental Corrosion of Electronic Components[J]. Metal World, 2012(2): 23-25, 41.
- [14] 程玉峰, 杜元龙. 电子设备的大气腐蚀[J]. 材料保护, 1995, 28(12): 16-19.
- CHENG Yu-feng, DU Yuan-long. Atmospheric Corrosion of Electronic Equipment[J]. Materials Protection, 1995, 28(12): 16-19.
- [15] 丁康康, 肖葵, 邹士文, 等. 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[J]. 金属学报, 2014, 50(10): 1269-1278.
- DING Kang-kang, XIAO Kui, ZOU Shi-wen, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of PCB-HASL in $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ Solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(10): 1269-1278.
- [16] 丁康康, 肖葵, 邹士文, 等. 稀 H_2SO_4 液滴对 PCB 初期腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2565-2575.
- DING Kang-kang, XIAO Kui, ZOU Shi-wen, et al. Effect of Dilute H_2SO_4 Droplets on Initial Corrosion Behavior of PCB[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2565-2575.
- [17] 易盼, 丁康康, 宋维锋, 等. 盐雾对喷锡和化金印制电路板腐蚀行为的影响[J]. 工程科学学报, 2015, 37(12): 1601-1609.
- YI Pan, DING Kang-kang, SONG Wei-feng, et al. Effect of Salt Spray Environment on the Corrosion Behavior of PCB-HASL and PCB-ENIG[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(12): 1601-1609.
- [18] 邹士文, 肖葵, 许文, 等. 盐雾环境中不同表面处理 FR-4 环氧玻璃布层压覆铜板的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(2): 115-122.
- ZOU Shi-wen, XIAO Kui, XU Wen, et al. Corrosion Behavior of FR-4 Epoxy Glass-Cloth Laminates Sheet/Copper-Clad Plate with Different Surface Treatments in Salt Spray Environment[J]. Corrosion and Protection, 2015, 36(2): 115-122.
- [19] 白子恒, 李雪鸣, 胡玉婷, 等. 热带雨林环境中霉菌对 PCB-Cu 腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 271-277.
- BAI Zi-heng, LI Xue-ming, HU Yu-ting, et al. Effect of Mold on the Corrosion Behavior of PCB-Cu in Tropical Forest Environment[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 271-277.