

# 典型航空印刷电路板盐雾环境腐蚀损伤规律研究

李敏伟, 傅耘, 李明, 蔡良续, 赵乃亮

(中国航空综合技术研究所, 北京 100028)

**摘要:** 针对盐雾环境对航空电子产品腐蚀的突出作用, 研究了典型航空印刷电路板在盐雾环境中的腐蚀(损伤)特征, 并与印刷电路板的海洋大气环境效应进行了对比分析, 获取了典型航空印刷电路板盐雾环境腐蚀(损伤)机理, 建立了航空印刷电路板腐蚀(损伤)随盐雾环境作用时间的演变规律。

**关键词:** 印刷电路板; 盐雾; 腐蚀; 损伤

**中图分类号:** TG172.3; V216.5; V241      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2012)06-0029-07

## Research on Salt Fog Corrosion Damage Law of Typical Aircraft Printed Circuit Board

LI Min-wei, FU Yun, LI Ming, CAI Liang-xu, ZHAO Nai-liang

(China Aero-polytechnology Establishment, Beijing 100028, China)

**Abstract:** The corrosion characteristics of typical aircraft printed circuit in salt fog environment were studied based on the severe corrosion of salt fog environment on aircraft electronic products. The salt fog test result was analyzed and compared with marine atmospheric effect of the printed circuit board. The corrosion mechanism of typical aircraft printed circuit in salt fog environment was obtained and its corrosion law with reaction time was found.

**Key words:** printed circuit; salt fog; corrosion; damage

航空产品在其寿命期内很难避免表面不被盐雾污染。盐雾环境的电化学腐蚀、应力腐蚀和盐在水中电离后形成的酸/碱溶液化学腐蚀等, 会导致产品材料、结构、外观出现腐蚀, 使产品表面、接触点变得粗糙, 还可能降低电子产品的电性能和机械性能, 使其可靠性降低。由此可见, 盐雾环境对航空产品的危害十分突出。

印刷电路板作为航空电子产品的关键部件, 其

复杂的结构形式和高精度要求使其更容易受到盐雾环境的影响, 并且印刷电路板多安装于产品内部, 一旦盐雾大气渗透进产品内部, 盐雾的聚集和滞留会使其受到盐雾环境的作用时间更长。因此, 印刷电路板是航空电子产品中对盐雾环境最敏感的部件, 印刷电路板的盐雾环境效应及其防护技术研究已成为电子产品研制生产的关注焦点。选取了典型航空印刷电路板, 探讨其在盐雾环境中的腐

收稿日期: 2012-09-01

作者简介: 李敏伟(1982—), 男, 湖南慈利县人, 硕士, 工程师, 主要从事实验室环境试验技术研究。

蚀(损伤)规律,为印刷电路板的防腐蚀设计提供理论指导。

## 1 试验方法

### 1.1 试验件的选取

为探讨印刷电路板不同组装工艺和封装工艺对盐雾环境效应的影响,选取了单面混合组装、双面组装、双面混合组装3种组装工艺,塑料封装、玻璃封装和陶瓷封装3种封装工艺的印刷电路板作为研究对象。另外,选取两种典型航空用三防漆(氟聚氨酯清漆和丙烯酸清漆)作为印刷电路板的表面防护工艺。试验件组成及表面防护工艺见表1。

表1 试验件的组成及表面防护工艺

Table 1 Composition of test specimen and its surface protection technology

序号	种类	样品说明
1	单面混合组装工艺印制板	未涂三防漆,元器件采用了4种不同的封装形式
2	双面组装工艺印制板	表面涂丙烯酸清漆,表面布线和贴片
3	双面混合组装工艺印制板	表面涂氟聚氨酯清漆(TS96-1),带多种封装元器件

### 1.2 试验条件

1) 中性盐雾试验条件。采用 GJB 150.11—86《军用设备环境试验方法 盐雾试验》规定的试验条件,具体条件见表2。

表2 盐雾试验条件

Table 2 The salt fog test condition

温度/℃	盐溶液			盐雾沉降率/ (mL·80 cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	成分	质量分数/%	允差/%	
35	NaCl	5	±1	6.5~7.2

2) 海洋大气暴露试验条件。参照 GB/T 9276—1996《涂层自然气候暴露试验方法》,选择在海南万宁试验站开展海洋平台棚下暴露试验,投试环境及场地的地理位置及气候类型见表3。

表3 试验环境地理位置及气候类型

Table 3 The geographical position of outdoor exposure test and its climate type

试验场站	地理位置			气候类型
	东经	北纬	海拔	
万宁站	110° 30'	18° 58'	12.3 m	热带海洋性气候

### 1.3 腐蚀损伤表征方法

选取外观腐蚀(宏观和微观)、腐蚀产物成分、电性能参数(层间绝缘电阻)来表征印刷电路板的腐蚀损伤。实验室盐雾试验每24 h观察样品表面变化情况,定期取出试验样品,对其表面腐蚀情况(针脚、器件、布线等)进行拍照记录,并对印制板的层间绝缘电阻进行测量。样品表面出现严重的腐蚀时,取出试样。

海洋大气暴露试验按照1,2,3,6,9,12个月的时间间隔对印制板表面腐蚀情况和电性能参数进行测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀结果分析

未涂三防漆印制板盐雾试验不同腐蚀时间的外观形貌如图1所示。

由图1可以看出,盐雾试验192 h后,大部分通孔出现铜锈,元器件周围出现白色腐蚀产物;试验384 h后,002号印制板元器件周围引脚出现暗红色腐蚀,通孔开始出现红褐色腐蚀;腐蚀672 h后,001号印制板上的一个元器件发生脱落,连接盘上露出断裂的焊点。

涂覆丙烯酸清漆的印制板盐雾试验后宏观腐蚀形貌如图2所示。

由图2可以看出,盐雾试验384 h后,涂覆丙烯酸清漆的印制板表面没有明显腐蚀迹象;经过672 h盐雾试验后,印制板少数通孔或引线孔附近出现了少量白色附着物,印制板边缘出现了涂层与基板的分层(白色半透明膜层)。

盐雾试验后涂覆氟聚氨酯清漆印制板的宏观腐蚀形貌如图3所示。

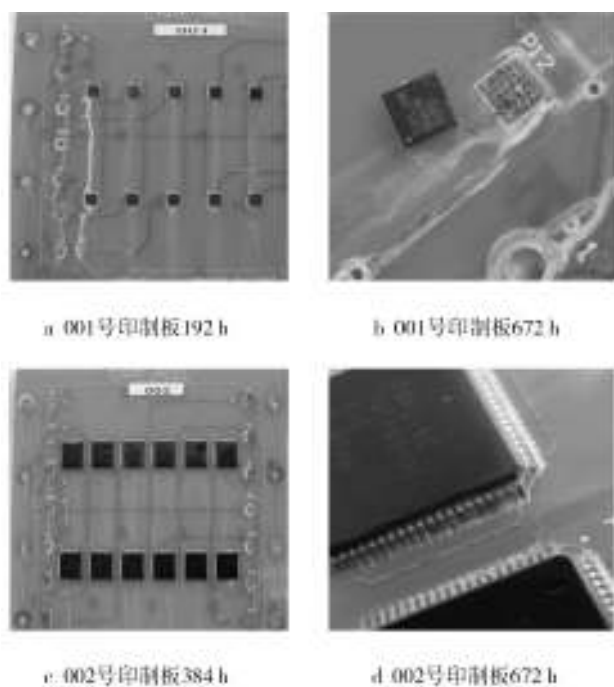


图1 未涂三防漆印制板盐雾试验后宏观腐蚀形貌  
Fig. 1 The macro corrosion morphology of uncoated printed circuits after salt fog test

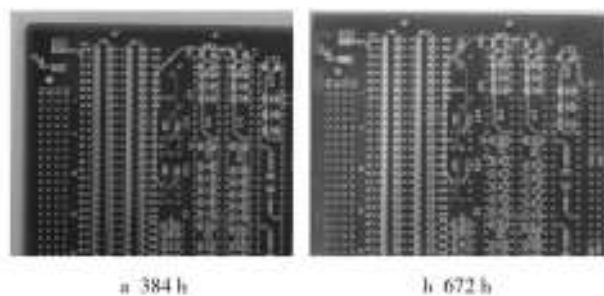


图2 涂覆丙烯酸清漆印制板盐雾试验后宏观腐蚀形貌  
Fig. 2 The macro corrosion morphology of printed circuits with acrylic varnish coating after salt fog test

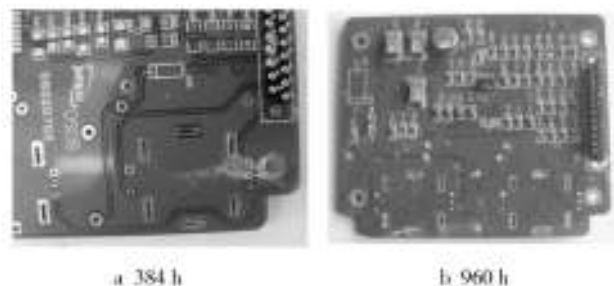


图3 盐雾试验后涂覆氟聚氨酯清漆印制板外观形貌  
Fig. 3 The macro corrosion morphology of printed circuits with fluorinated polyurethane varnish coating after salt fog test

由图3可以看出,经过盐雾试验384 h后,涂覆氟聚氨酯清漆印制板的通孔处开始出现灰黑色腐蚀,且在通孔/基板边缘开始出现白色的附着物;试验960 h后,金属封装元器件壳体边缘出现了红锈,矩形片式元件焊点处出现了腐蚀产物,印制板通孔均出现了灰黑色腐蚀,部分元器件周围出现了涂层与基板的分层(白色半透明膜层)。

对比分析未涂三防漆印制板、涂覆丙烯酸清漆印制板和涂覆氟聚氨酯清漆印制板的宏观腐蚀形貌可以看出:

- 1) 相同盐雾试验时间后,涂覆三防漆印制板的腐蚀程度明显小于未涂三防漆印制板,表明三防漆可以减缓盐雾环境对印制板的腐蚀作用;
- 2) 相同盐雾试验时间后,涂覆丙烯酸清漆印制板的腐蚀程序明显小于涂覆氟聚氨酯清漆印制板,表明印制板的组装工艺越复杂、表面元器件越多,在盐雾环境下,腐蚀扩展速度越快;
- 3) 在盐雾环境中,印制板的腐蚀多是从通孔(引线孔)、元器件引脚、元器件的棱角和棱边处诱发,首先是表面涂层的溶胀、分层,然后是涂层下电子金属材料的腐蚀。

为研究印制板在盐雾环境中的腐蚀特征,进一步对涂覆氟聚氨酯清漆印制板的微观腐蚀及产物进行分析。

盐雾试验960 h后涂氟聚氨酯漆印制板不同部位的表面SEM照片如图4所示。由图4可以看出,在盐雾环境条件下,涂覆氟聚氨酯清漆印制板呈现出如下腐蚀特征。

- 1) 连接盘/基板边界处出现了明显的涂层脱落、开裂,这与图3的宏观形貌相吻合;连接盘表面产生了斑状的涂层剥落,露出了浅色的金属镀层,并沿着连接盘边缘扩展。
- 2) 通孔周围的涂层已经出现局部脱落且具有微裂纹,露出了基板表面;通孔内已经出现了腐蚀,片状腐蚀产物沿通孔边缘零散分布。
- 3) 外引线表面出现了较多的涂层鼓泡,部分鼓泡已经破裂,而在外引线的焊点处,呈现出疏松多孔的形貌,有较多枝晶状物质。
- 4) 塑封元器件表面边缘出现了较多涂层的鼓泡,大部分鼓泡已发生破裂;金属封装元器件帽壳边缘已发生了腐蚀断裂现象,表明不同的封装工艺对

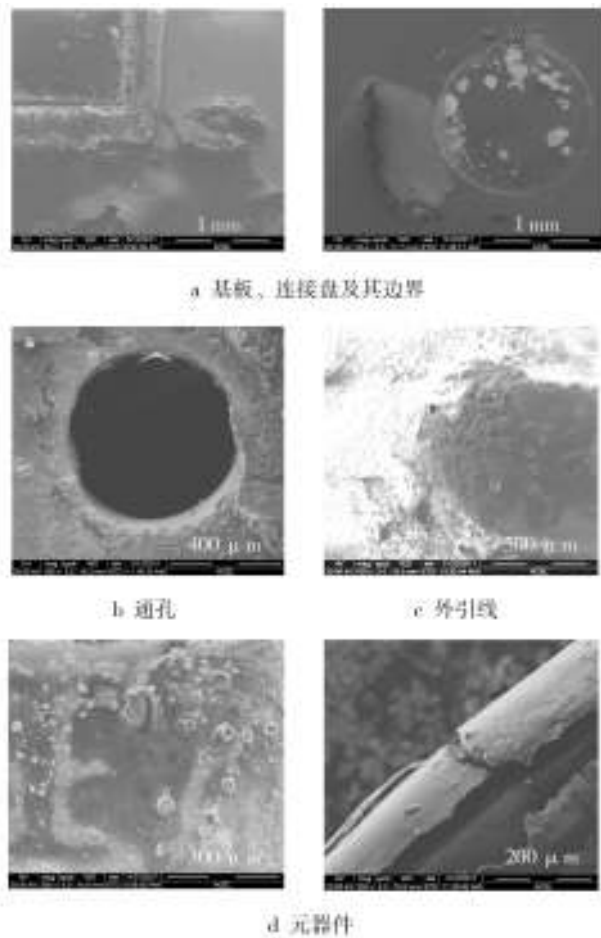


图4 盐雾试验960 h后涂氟聚氨酯漆印制板不同部位的表面SEM形貌

Fig. 4 The SEM images of different parts of printed circuits with fluorinated polyurethane varnish coating after 960 h salt fog test

印刷电路板的盐雾环境效应具有一定影响。

对外引线焊点处的腐蚀产物进行成分分析,结果如图5所示。

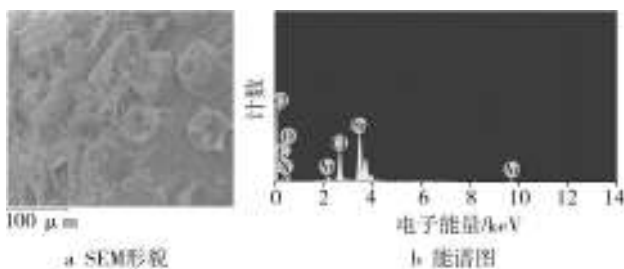


图5 盐雾试验后涂三防漆印制板焊点能谱

Fig. 5 The energy spectrum of solder joints of printed circuits with varnish coating after salt fog test

由图5可以看出,元器件外引线的焊点处,呈现出疏松多孔的形貌。放大后可以发现,焊点处出现了较多枝晶状物质,这主要是由于印制板焊点多采用Sn-Pb焊料,所以焊点发生腐蚀后,会生成较多Sn的氧化物或氯化物,呈现出枝晶状。

在盐雾环境中,印制板表面涂层的腐蚀损伤呈现出局部开裂、脱落、鼓泡的特征,且多分布在不同材料的界面或元器件的棱角和棱边处,沿着边界向中心扩展;涂层下电子金属材料的腐蚀呈现出缝隙腐蚀的特征,腐蚀产物多为金属的氧化物或氯化物,且较为疏松、多孔。

### 2.2 电性能测试结果

盐雾试验过程中,定期对未涂三防漆和涂丙烯酸漆印制板的电性能(层间绝缘电阻)进行测量,具体结果如图6所示。印制板的初始层间绝缘电阻平均值均大于9999 MΩ,图6中10 000 MΩ的点其测量值均为大于9999 MΩ。

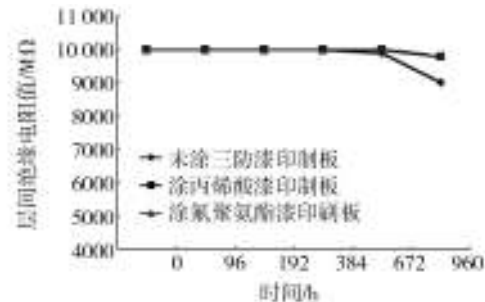


图6 盐雾试验印制板电性能随试验时间变化曲线

Fig. 6 The relation between electrical properties of printed circuits and salt fog test time

由图6可知,经过盐雾试验后,未涂三防漆印制板的层间绝缘电阻出现了轻微的下降,而涂丙烯酸漆印制板和涂氟聚氨酯漆印制板的层间绝缘电阻几乎没有变化。这说明印制板表面涂层或阻焊漆的老化会导致其防潮能力降低,三防漆的防护作用可以有效阻止印刷电路板的电性能退化。

### 3 腐蚀损伤规律分析

随着电子技术的发展,元器件越来越小型化,表面组装技术越来越精细化,致使印制板逐渐向薄型多层、精细线路、节距微导通孔和连接盘结构多功能

化等方向发展。印制板越来越精密,印制板表面形成的结构微区域越来越多,致使印制板发生缝隙腐蚀的概率越来越高。

通过对上述腐蚀损伤结果的综合分析,印刷电路板在盐雾环境下的腐蚀损伤可以分为4个阶段。

### 3.1 表面涂层损伤阶段

由于结构效应,印制板的通孔、外引线 and 焊点、元器件边缘、电子金属材料/基板等间隙区域,存在涂层厚度不均匀现象。涂层的微观孔隙较大且应力较为集中(如图7所示),这使得湿气、Cl<sup>-</sup>等更易从间隙区域处的涂层渗入,到达涂层/电子金属材料界面。由于界面处电解质溶液的介入,导致涂层湿附着力持续降低,根据涂层湿附着力的强弱,涂层将主要出现两种失效行为。

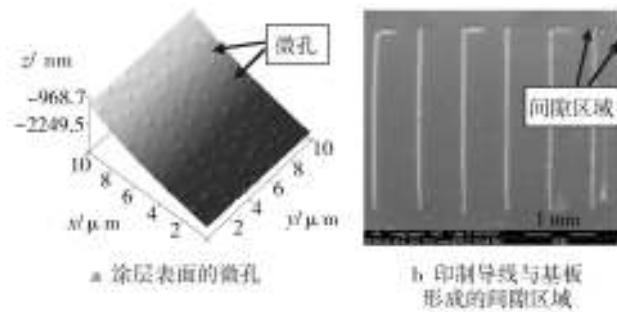


图7 带涂层印制板表面的间隙区域

Fig. 7 The surface clearance area of printed circuits with varnish coating

1) 电解质溶液在涂层内部形成侧向压力,当侧向压力大于涂层湿附着力时,涂层就会出现裂纹、开裂、脱落。

2) 湿附着力较强的涂层或涂层/金属界面出现腐蚀产物后,溶液侧向压力小于侧向阻力,则溶液在原始位置积累,涂层就会出现鼓泡,且鼓泡内外的电解质溶液浓度差会在泡壁上形成较强的渗透压,当渗透压超过涂层本身强度的时候,涂层鼓泡就会发生破裂。

因此,在盐雾腐蚀初期,印制板边界/边缘处涂层溶胀、鼓泡、开裂、脱落的现象较为突出,如图8所示。

### 3.2 涂层/电子金属材料界面腐蚀扩展阶段<sup>[7]</sup>

涂层的脱落和破裂,为湿气和腐蚀性介质的渗透、传递提供了更有效的通道。涂层下的连接盘、通

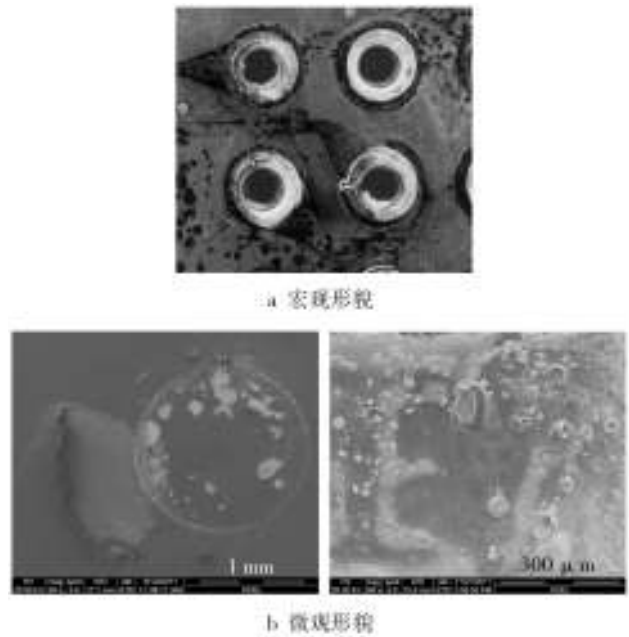
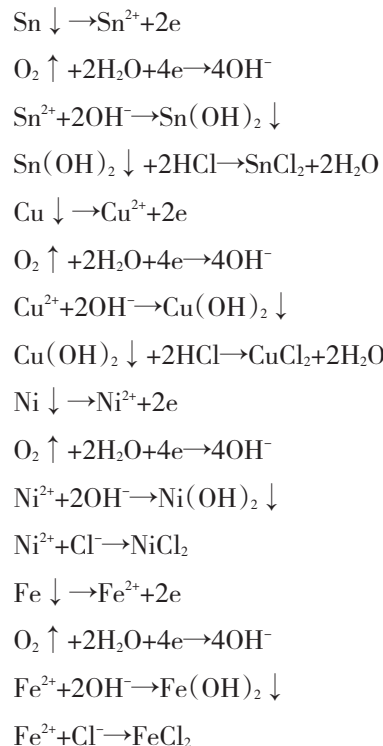


图8 盐雾试验后带涂层印制板涂层溶胀、鼓泡、开裂、脱落现象

Fig. 8 The phenomenon of swelling, bubbling, cracking and falling of printed circuits' coatings after salt fog test

孔、外引线 and 焊点、元器件表面的金属材料开始发生电化学腐蚀,主要是阳极金属的溶解和阴极氧的还原,体现出缝隙腐蚀的特征(如图9所示)。涉及化学反应如下:



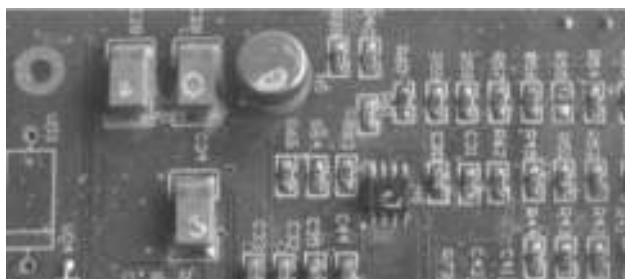


图9 盐雾试验后带涂层印制板缝隙腐蚀特征

Fig. 9 The crevice corrosion feature of printed circuits with varnish coating after salt fog test

当缝隙腐蚀发展到一定程度时,由于缝隙几何尺度的限制和缝隙内腐蚀产物的堆积,造成氧的传输困难。缝隙内部贫氧,形成氧浓差腐蚀电池,加剧腐蚀的进行。缝内金属阳极溶解加剧,阳极金属离子及腐蚀产物的水解使得缝隙内微量溶液的pH值显著降低。此外,由于金属溶解以及水解产生的 $H^+$ 使得缝内溶液产生过量正电荷,为了保持液相电荷平衡,缝外溶液迁移性强的阴离子 $Cl^-$ 开始迁移进入缝内。这些反应必然造成缝内 $Cl^-$ 的积累,缝隙内溶液pH值下降,从而加剧缝内微环境的腐蚀性,促进金属溶解,进一步加速金属缝隙腐蚀的发展,即形成缝隙腐蚀的“自催化效应”。缝隙内越深位置氧的传输越困难,上述过程也越强烈,由此导致缝隙腐蚀向纵深方向发展,即印制板缝隙腐蚀沿着垂直于边界或边缘的方向发展(如图10所示);此外,在加剧缝隙内金属溶解的同时,缝隙口及缝隙外区域因电位较正而成为阴极区,其表面电解质液膜直接与大气接触,溶解氧充足,更新较快,阴极氧还原反应不断生成 $OH^-$ ,致使缝隙口溶液呈碱性。碱性环境破坏涂层与基板或电子金属材料的粘合,从而加速涂层的起泡剥离。

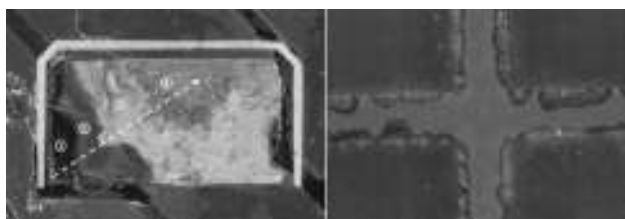


图10 印制板缝隙腐蚀的扩展途径

Fig. 10 The extension approach of crevice corrosion of printed circuits

### 3.3 电子金属材料腐蚀扩展阶段

在缝隙腐蚀的主行为下,由于盐雾环境中 $Cl^-$ 等强穿透性离子的存在,以及电子金属材料本身存在的微量元素与金属元素之间的电位差,容易引发涂层下金属的点蚀行为。随着点蚀的扩展使得涂层下电子金属材料呈现出孔蚀的特征(如图11所示)。

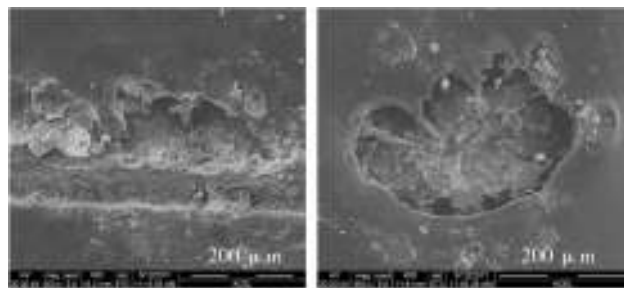


图11 涂层下电子金属材料的孔蚀

Fig. 11 The pitting corrosion of electronic metal material under coatings

### 3.4 元器件芯腔内腐蚀阶段

当印刷电路板上元器件的组装和封装结构腐蚀损伤到一定程度,盐雾气氛就会进入元器件封装的腔体内部,由于内、外引线为不同的电子金属材料,在水汽、腐蚀性介质作用下,内引线与外引线或封装壳体构成腐蚀原电池,致使内引线发生腐蚀,破坏元器件内部电路的性能。

## 4 结论

- 1) 在盐雾环境下,印制板的腐蚀首先从通孔、引线、焊点或元器件边缘处诱发,并沿着各边界或边缘呈点状随机分布,表现出明显的缝隙腐蚀特征。
- 2) 印制板盐雾环境腐蚀损伤分为4个阶段,包括表面涂层损伤阶段、涂层/电子金属材料界面腐蚀扩展阶段、电子金属材料腐蚀扩展阶段、元器件芯腔内腐蚀阶段。
- 3) 表面涂层损伤阶段,腐蚀初期,溶液的溶胀作用和渗透压是致使涂层开裂、鼓泡、脱落的主要原因。
- 4) 涂层/电子金属材料界面腐蚀扩展阶段,随着涂层的开裂和脱落,腐蚀介质逐渐到达涂层与电子金属材料界面,开始发生电化学腐蚀。主要是阳极

金属的溶解和阴极氧的还原,体现出缝隙腐蚀的特征。氧浓差腐蚀电池的“自催化效应”是腐蚀扩展的主要动力,腐蚀沿着垂直于边界或边缘的方向扩展。

5) 电子金属材料腐蚀扩展阶段。在印制板缝隙腐蚀的主行为下,由于Cl<sup>-</sup>等强穿透性离子的存在,涂层下电子金属材料出现明显的点蚀行为。

6) 元器件芯腔内腐蚀阶段。当盐雾气氛进入元器件腔体内部,内引线与外引线或封装壳体构成腐蚀原电池是元器件内部腐蚀扩展的主要动力。

7) 在海洋大气环境和盐雾试验条件下,印制板的腐蚀损伤特征具有一定的相似性,即腐蚀首先从通孔、引线、焊点或元器件边缘处诱发,并沿着各边界或边缘呈点状随机分布,表现出缝隙腐蚀的特征。

参考文献:

[1] GJB 150.11—1986, 军用设备环境试验方法——盐雾试验[S].  
 [2] 杨德钧,沈卓身. 金属腐蚀学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003.  
 [3] 张安康. 半导体器件可靠性与失效分析[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 1986.  
 [4] 徐爱斌,郑廷圭. PCB的腐蚀失效及其分析[J]. 可靠性物理与失效分析技术, 2005(2): 28—30.  
 [5] 杜迎. 盐雾腐蚀对不同封装形式集成电路性能的影响[J]. 电子与封装, 2006, 6(2): 24—27.  
 [6] 杜迎,朱卫良. 盐雾对集成电路性能的影响[J]. 半导体技术, 2004, 29(5): 55—56, 58.  
 [7] 房爱存,解光胜. 微弧氧化技术在铝、镁及其合金海洋环境防腐中的应用[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 54—57.

(上接第12页)

2.4 典型地区的气候严酷度比较

对PS,PC的老化模型进行深入分析,可以看出b的绝对值越大,拉伸强度保持率越小。因此,可以尝试试把b的绝对值定义为大气环境严酷度,即其值越大,表明气候越严酷,材料性能下降越快。PS,PC老化模型在广州、琼海、拉萨3个大气试验站b的绝对值见表2。

表2 PS与PC在各大气试验站b的绝对值

Table 2 Absolute value of b for PS and PC in different test stations

高分子材料名称	广州	琼海	拉萨
PS	1.954 46	2.712 86	2.751 78
PC	4.435 28	4.484 92	4.801 45

从表2的数据可以看出,PS,PC在广州b的绝对值均为最小,说明当地气候最为温和。若定义广州地区的b值为1,即气候严酷度为1,则其余各地区相对于广州地区的气候严酷度和平均严酷度见表3。

对于高分子而言,拉萨和琼海的气候严酷度接近且比较严酷,约为广州的1.2倍左右。这也充分说明,辐照是引起高分子材料老化的主要因素,但温度和相对湿度的影响同样不容忽视。

表3 各大气试验站的相对严酷度

Table 3 Relative severity of different test stations

	广州	琼海	拉萨
PS	1	1.39	1.41
PC	1	1.01	1.08
平均	1	1.20	1.25

3 结论

对高分子材料在各地的性能变化数据进行拟合,得到高分子材料的性能老化模型。将模型中常数的绝对值作为气候严酷度的表征指标,可以定量地对各地的大气环境严酷度进行比较。琼海与拉萨气候严酷度接近,约为广州的1.2倍左右。

参考文献:

[1] WYPYCH George. Handbook of Material Weathering[C]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004: 259—263.(余不详)  
 [2] 胡行俊. 高分子材料光氧化[J]. 合成材料老化与应用, 1987, 16(4): 36—41.  
 [3] 孙世彧,李高原. 高分子材料的气候老化实验技术[J]. 塑料工业, 2006, 34(9): 36—39.  
 [4] 易平,何建新,杨秀清,等. 3种高分子材料自然环境多角度暴露对比试验[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 18—20.