

· 产品与可靠性 ·

盐雾试验条件对试验结果的影响

唐 毅¹, 宋爱民²

(1. 中国电子科技集团公司 第二十四研究所, 重庆 400060; 2. 重庆教育学院, 重庆 400067)

摘 要: 盐雾试验利用人工模拟盐雾环境考核元器件的耐腐蚀性能, 为改变元器件外壳质量提供试验依据。文章通过分组试验, 对比影响盐雾试验有效性的各主要因素, 列举试验温度、氯化钠溶液浓度和 pH 值、盐雾沉降率, 以及产品放置角度等因素发生变化时的试验结果, 从理论上分析以上外界因素对中性盐雾试验结果的影响。

关键词: 环境试验; 盐雾试验; 盐雾腐蚀; 盐雾沉降率

中图分类号: TN407

文献标识码: A

文章编号: 1004-3365(2009)02-0289-04

Effect of Salt Spray Conditions on Test Results

TANG Yi¹, SONG Aiming²

(1. Sichuan Institute of Solid State Circuits, China Electronics Technology Group Corp., Chongqing 400060, P. R. China;

2. Chongqing Education College, Chongqing 400067, P. R. China)

Abstract: In salt spray test, an artificial salt spray environment was made to examine anticorrosion performance of electronic components, in order to provide test data for improving package quality of components. In this paper, major factors affecting the effectiveness of salt spray test were compared by groups of tests. Changes in test results as a function of test temperature, concentration and pH value of NaCl solution, salt spray sedimentation rate, placement angle of products, etc, were discussed. Effect of these factors on results of neutral salt spray test was analyzed.

Key words: Environmental test; Salt spray test; Salt spray corrosion; Salt spray sedimentation rate

EEACC: 0170L

1 引言

产品的耐盐雾腐蚀试验方法可分成两大类: 天然环境暴露试验和人工加速模拟盐雾环境试验。天然环境暴露试验是将样品放在某一典型气候区域, 在贮存环境下考察样品的耐盐雾腐蚀性情况。天然环境暴露试验的周期一般很长, 需要几年甚至十几年, 同时, 需要试验人员长期进行检查和记录, 所需人力、财力、物力较大。其试验结果也只适用部分地区, 在另一些地区则可能不适用。

人工加速模拟环境试验是利用具有一定容积空间的试验设备——盐雾试验箱, 在其容积空间内用人工方法造成盐雾环境, 对元器件的耐盐雾腐蚀性质量进行考核。它弥补了天然环境暴露试验的不

足, 通过提高盐雾环境中氯化物的浓度, 使腐蚀速度大大提高, 得出结果的时间也缩短了很多。人工模拟盐雾环境试验, 使样品的耐盐雾腐蚀质量不受自然环境条件的影响, 因此得到了较快的发展, 从单一的氯化钠盐雾试验发展成为多种类型试验。常见的盐雾试验可分为 4 类: 中性盐雾试验, 醋酸盐雾试验, 铜加速醋酸盐雾试验, 交变盐雾试验。本文主要分析中性盐雾试验各项试验条件对试验结果的影响。

中性盐雾试验(NSS)是最早出现的人工模拟盐雾试验, 也是目前应用最广的一种试验方法。国际标准化组织(ISO)、国际电工委员会(IEC)及工业发达国家和我国的产品标准大都规定中性盐雾试验为产品标准盐雾腐蚀质量项目的试验方法。中性盐雾试验模拟的环境条件相似于沿海地区的大气环境,

试验可以揭示元器件镀层存在的缺陷,以及不符合质量要求的工艺处理,对同一种镀层采用不同方法处理的质量评价也可以得出较满意的效果。

2 盐雾试验

2.1 试验设备

盐雾试验箱为工业和信息化部电子五所研制,型号为 Q-FOG/CCT600。试验箱温度范围:室温~60 ;温度偏差:±2 ;湿度偏差:±2.5%;盐雾沉降率:(1~2) mL/80 cm²·h;喷雾压力:0~35 psi;工作室尺寸:109 cm×66 cm×72 cm。

2.2 试验方法

试验方法采用 GJB548B-2005 方法 1009.2 中

性盐雾试验的相关规定,试验时间为 24 h,基本技术参数范围:温度 25 ~ 50 ,氯化钠溶液浓度 0.5%~5%,样品摆放角度 15°~45°,盐溶液 pH 值 6.5~7.2,沉降率(1~2.47) mL/80 cm²·h。

2.3 试验分组

选取 80 只外观无损伤、不漏气、表面干净、无明显划伤电子元器件,平均分成 4 组,每组 20 只;每组均采用 4 种不同的试验条件,每种试验条件使用 5 只电路。分组试验后的结果按照 GJB548B-2005 方法 1009.2 中图 2(计算腐蚀面积的卡片)给出的各腐蚀面积比例形态进行比对。

2.4 各分组试验条件及试验结果

各分组试验条件及试验结果见表 1~表 4,试验结果为各分组样品平均腐蚀面积。

表 1 温度变化与盐雾试验结果的关系

Table 1 Relationship of salt spray test results with temperatures

温度/	浓度/ %	pH 值	沉降率/(mL·80 cm ² ·h ⁻¹)	摆放角度/(°)	试验结果
25	1	6.5~7.2	1.5	30	电路表面腐蚀面约为 1%
35	1	6.5~7.2	1.5	30	电路表面腐蚀面约为 5%
40	1	6.5~7.2	1.5	30	电路表面腐蚀面约为 8%
50	1	6.5~7.2	1.5	30	电路表面腐蚀面约为 10%

表 2 浓度变化与盐雾试验结果的关系

Table 2 Relationship of salt spray test results with NaCl concentrations

浓度/ %	温度/	pH 值	沉降率/(mL·80 cm ² ·h ⁻¹)	摆放角度/(°)	试验结果
0.5	35	6.5~7.2	1.5	30	电路表面腐蚀面约为 1%
1	35	6.5~7.2	1.5	30	电路表面腐蚀面约为 3%
3	35	6.5~7.2	1.5	30	电路表面腐蚀面约为 5%
5	35	6.5~7.2	1.5	30	电路表面腐蚀面约为 7%

表 3 沉降率变化与盐雾试验结果的关系

Table 3 Relationship of salt spray test results with sedimentation rates

沉降率/(mL·80 cm ² ·h ⁻¹)	浓度/ %	pH 值	温度/	摆放角度/(°)	试验结果
1	1	6.5~7.2	35	30	电路表面腐蚀面约为 3%
1.5	1	6.5~7.2	35	30	电路表面腐蚀面约为 5%
2	1	6.5~7.2	35	30	电路表面腐蚀面约为 5%
2.47	1	6.5~7.2	35	30	电路表面腐蚀面约为 6%

表 4 摆放角度变化与盐雾试验结果的关系

Table 4 Relationship of salt spray test results with placement angles

摆放角度/(°)	温度/	浓度/ %	pH 值	沉降率/(mL·80 cm ² ·h ⁻¹)	试验结果
15	35	1	6.5~7.2	1.5	电路表面腐蚀面约为 1%
20	35	1	6.5~7.2	1.5	电路表面腐蚀面约为 1%
30	35	1	6.5~7.2	1.5	电路表面腐蚀面约为 5%
45	35	1	6.5~7.2	1.5	电路表面腐蚀面约为 8%

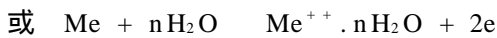
3 外界因素对盐雾试验结果的影响

3.1 盐雾腐蚀机理

盐雾对金属材料的腐蚀是以电化学方式进行的,主要是导电的盐溶液渗入金属内部发生电化学反应,形成“低电位金属-电解质溶液-高电位杂质”的微电池系统,发生电子转移,作为阳极的金属出现溶解,形成新的化合物,即腐蚀物。金属保护层和有机材料保护层也一样,当作为电解质的盐溶液渗入内部后,便会形成以金属为电极、金属保护层或有机材料为另一电极的微电池。

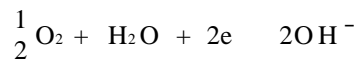
海水的主要成份是氯化钠,大约占 77.8%。盐雾腐蚀破坏过程中起主要作用的是氯离子 Cl^- , Cl^- 离子半径很小,只有 $1.81 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。它具有很强的穿透能力,容易穿透金属氧化层和防护层进入金属内部,破坏金属的钝态。同时,氯离子具有一定的水合能,容易吸附在金属表面的孔隙、裂缝等部位,取代保护金属的氧化层中的氧,使金属受到破坏。盐溶液的电化学腐蚀过程如下。

阳极:金属以水化离子的形式进入溶液,并把当量的电子留在金属中



电子从阳极流到阴极。

阴极:留在金属中的剩余电子被氧去极化,氧通过扩散或对流,到达阴极表面,吸收电子而成为氢氧根离子



溶液中,氯化钠溶液溶解,同时生成腐蚀物



除了氯离子外,盐雾腐蚀机理还受溶解于盐溶液里(实质上是溶解在试样表面的盐液膜)氧的影响。氧能够引起金属表面的去极化过程,加速阳极金属溶解,由于盐雾试验过程中持续喷雾,不断沉降在试样表面上的盐液膜使含氧量始终保持在接近饱和状态。腐蚀产物的形成使渗入金属缺陷里的盐溶液的体积膨胀,因此增强了金属的内部应力,引起应力腐蚀,导致保护层鼓起。

3.2 试验结果分析

3.2.1 试验温度的影响

试验温度的高低也会影响腐蚀速度。试验温度

越高,元器件表面腐蚀速度越快。国际电工委员会 IEC60355 1971“An Appraisal of the Problems of Accelerated Testing for Atmospheric Corrosion”标准指出,“温度每升高 10°C ,腐蚀速度提高 2~3 倍,电解质的导电率增加 10%~20%”。这是因为,温度升高,元器件表面液膜中的离子运动加剧,化学反应速度加快。当盐雾试验箱温度波动较大时,因其湿度较高,会使盐雾在沉降过程中凝结在元器件表面,使腐蚀速度加快。根据阿累尼乌斯公式:

$$v = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

式中, v 是反应速度, e 为自然常数, R 是气体常数, T 为热力学温度, A 是试验常数。

从以上公式可知,温度每升高 10°C ,化学反应速度提高约 2~3 倍。这看似可以用提高温度的办法来提高试验速度,但随着温度的升高,氧气在溶液中溶解度降低,同时盐溶液容易产生盐析,影响试验效果。对于中性盐雾试验,GB548B-2005 规范要求 $35 \pm 3^\circ\text{C}$ 。一般认为,试验温度选在 35°C 较为恰当。这个温度模拟了大多数国家夏季最高平均温度。如果试验温度过高,盐雾腐蚀机理与实际情况差别较大。

3.2.2 盐溶液的浓度和 pH 值

氯化钠溶液浓度反映了溶液中氯化钠的含量。中性盐雾试验所用的盐溶液一般采用单一的氯化钠溶液,此种溶液比“人造海水”或“天然海水”配制方法简单,而且“人造海水”不可能完全模拟不同地区的海洋大气中盐雾的作用。

一般认为,提高氯化钠溶液的浓度对提高腐蚀速度有利。但实践证明,浓度在 5% 以下时,钢、镍、黄铜的腐蚀速度随浓度的增加而增加;当浓度大于 5% 时,这些金属的腐蚀速度随着浓度的增加而下降。这是因为盐溶液里的氧含量与盐的浓度有关,在低浓度范围内,氧含量随盐浓度的增加而增加,但是,当盐浓度增加到 5% 时,氧含量达到相对的饱和,如果盐浓度继续增加,氧含量则相应下降。氧含量下降,氧的去极化能力也下降,即腐蚀作用减弱,因此腐蚀降低。GB548B-2005 条件 1009.2 规定盐溶液浓度为 0.5%~3%,比较接近海水浓度(地球上海水的浓度为 1%~4.1%)。

溶液的 pH 值反映了溶液的酸碱度。pH 值越低,溶液中氢离子的浓度越高;酸性越强,腐蚀性越强。为了使腐蚀速度在稳定的范围内,避免氯化钠溶液在空气中受其他因素影响而引起酸性或碱性。中性盐雾试验规定溶液 pH 值在 6.5~7.2 之间。

在实际操作中,可使用化学纯氢氧化钠或盐酸在配制溶液时进行调整,使其 pH 值符合试验要求。

3.2.3 盐雾沉降率的影响

盐雾沉降率是单位时间内在单位面积上沉降的盐雾量,是盐雾试验的一个重要参数,反映喷雾密度和均匀性的特性。盐雾试验的腐蚀产生,除腐蚀介质氯离子本身的作用外,还受金属表面液膜中氧的扩散影响。盐雾颗粒越细,所形成的表面积越大,被吸附的氧量越多,腐蚀性也越强。自然界中,90%以上盐雾颗粒的直径为 $1\ \mu\text{m}$ 以下。研究表明:直径 $1\ \mu\text{m}$ 的盐雾颗粒表面所吸附的氧量与颗粒内部溶解的氧量是相对平衡的。盐雾颗粒再小,所吸附的氧量也不再增加。但如果液膜中的氧是静止的,当液膜与金属接触,金属会很快腐蚀,同时液膜中的氧也很快下降,使腐蚀反应减慢。如果液膜不断更新,腐蚀就会连续进行。金属表面液膜的更新速度随盐雾沉降率的增加而加快。盐雾沉降率太低,就会影响到金属表面液膜的更新速度。当沉降率小于 $0.3\ \text{mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ 时,腐蚀速度随沉降率的增加而增加。这是因为金属表面液膜较薄,氧很快到达阴极表面,故腐蚀率会缓慢上升,并逐步趋于平稳;当沉降率超过 $1.2\ \text{mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ 时,液膜继续增厚,氧扩散距离加大,到达阴极表面困难,腐蚀速度反而不加快。因此,取适中的盐雾沉降率,使腐蚀速度稳定,试验结果重现性好。通常要求盐雾沉降率控制在 $1\sim 2\ \text{mL}/80\ \text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 范围内,以保证试验结果的正确性。

3.2.4 产品摆放角度的影响

在盐雾试验中,试验箱内温度、盐溶液浓度是恒定的,金属腐蚀作用是根据盐雾的沉降而不是雾的凝聚,因此,元器件在盐雾箱中的放置角度对试验结果的影响较为明显。盐雾是以垂直方向沉降的,在初始阶段,腐蚀几乎全部在金属向上的一面发生,这和自然环境下的腐蚀情况不同。在自然环境下,金属样品两面都会受到腐蚀,而且有时背面还会严重些,说明盐雾试验本质上与自然环境试验不同。

金属样品放置角度(样品与水平面的夹角)的变

化会严重影响水平面上的投影面积,影响到样品表面的盐雾沉降量。GB548B-2005 方法 1009.2 规定试验样品与垂直方向成 $15^\circ\sim 45^\circ$ 角。通过试验,证明样品摆放成 30° 角较为合理。

4 结束语

盐雾试验是考核元器件抗盐雾腐蚀能力的重要方法,试验结果的科学性、合理性至关重要。如何按照常用规范规定的参数设置范围,取得更为合理的数值,进一步提高盐雾试验结果的稳定性和一致性,是本文讨论和分析的重点。

影响盐雾试验结果的因素很多。通过试验摸索和理论分析,我们认为,只要在整个试验过程中注意准确控制试验温度、氯化钠溶液浓度和 pH 值、盐雾沉降率、产品摆放角度等关键因素,如试验温度控制在 35°C ,溶液浓度控制在 $1\%\sim 5\%$,pH 值控制在 $6.5\sim 7.2$,盐雾沉降率控制在 $1\sim 1.5\ \text{mL}/80\ \text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 之间,产品摆放角度为 30° ,就能保证试验结果的正确性和良好的重现性。

参考文献:

- [1] 陈鸿海. 金属腐蚀学 [M]. 北京:北京理工大学出版社,1995: 12-56.
- [2] GB548B-2005. 微电子器件试验方法和程序 [S]. 2005: 26-30.
- [3] 徐京辉. 盐雾试验及盐雾试验箱应用技术基础 [M]. 北京:国防工业出版社,1993: 27-40.
- [4] 曾荣昌,韩恩厚. 材料的腐蚀与防护 [M]. 北京:化学工业出版社,2006: 9-75.
- [5] 费庆宇. 集成电路失效分析新技术 [J]. 电子产品可靠性与环境试验,2005,23(4): 1-5.
- [6] 杨德钧,沈卓身. 金属腐蚀学 [M]. 北京:冶金工业出版社,2003: 16-92.

作者简介:

唐 毅(1975—),男(汉族),重庆永川人,目前从事电子元器件环境试验工作。