

Кинетика влагонасыщения композиционных материалов

Высокие температуры бессвинцовой пайки заставляют вернуться к проблемам предотвращения расслоений композиционных оснований печатных плат, что может быть вызвано интенсивным испарением влаги при групповом нагреве во время пайки печатных узлов.

**Аркадий Медведев,
д. т. н., профессор МАИ
Александр Разоренов
Аркадий Сержантов**

Введение

Существуют различные меры, способствующие увеличению устойчивости плат к расслоениям при нагреве. К ним относят использование материалов оснований с высокой температурой стеклования [1], выполнение массивных полигонов внутренних слоев в виде сеток [2], упрочнение адгезионных связей специальной обработкой металлических поверхностей (оксидацией) [3]. Однако в этом ряду стоит особняком удаление влаги из оснований печатных плат перед пайкой, поскольку необходимость в этом процессе была очевидной не для всех. И если для электронных компонентов установлены жесткие правила, предотвращающие их увлажнение перед пайкой [4], то для монтажных подложек таких правил нет. Хотя для печатных плат не менее существенно поддерживать минимальный уровень объемной влаги, чтобы предотвратить их расслоение при пайке [5]. Особое значение это имеет при групповых методах нагрева и еще более необходимо для пайки волной припою.

Конечно, стандартные методики испытаний базовых материалов предусматривают их устойчивость к термоударам, имитирующим процессы пайки. Но путь от полуфабриката до готовой продукции столь длинен и разнообразен, что трудно ожидать от печатных плат такой же устойчивости к пайке, если не принять специальных мер, включая глубокую сушку.

В первую очередь следует напомнить, что большая проникающая способность воды обусловлена малым размером ее молекулы по сравнению с капиллярами и межмолекулярными полостями в твердых материалах [6].

Влага, накапливающаяся в объеме оснований печатных плат, имеет различные формы, отличающиеся прочностью связей. При сушке энергия нагрева и диффузионные процессы, стимулированные нагревом, должны разрывать эти связи и удалять определенную долю влаги из объема. Эта доля существенно зависит от соотношения прочности различных видов связи влаги с макро- и микроструктурой объема и энергией и механизмами нагрева при сушке.

Формы увлажнения композиционных материалов

Влагопроницаемость и сорбция воды композиционным материалом определяются физическим состоянием материала, поверхностными явлениями, надмолекулярной структурой, а для полимеров — и химическим строением структурного звена и цепи полимера.

Свойства увлажненного материала зависят от формы и вида связи влаги с веществом сухого материала.

Наиболее полно классификация форм связи влаги с материалом приводится в теории сушки [7]. Поскольку процесс удаления жидкости из материала сопровождается нарушением ее связи со структурой этого материала, на что затрачивается определенная энергия, предложена следующая классификация форм связи:

- химическая связь;
- физико-химическая связь;
- физико-механическая связь.

Рассмотрим определение основных форм связи воды с композиционным материалом.

Химическая связь характеризуется связью в строго определенных молекулярных соотношениях (стехиометрическая связь); к ней относится ионная связь, образованная в результате химической реакции, и молекулярная связь с образованием кристаллогидратов. В процессе сушки химически связанная влага настолько прочно закреплена в объеме материала, что, как правило, не удалится при приемлемых температурах сушки.

Физико-химическая связь происходит в различных, нестрогих определенных соотношениях. К ней относятся адсорбционная связь (связь жидкости в гидратных оболочках) и осмотическая связь.

При контакте адсорбционно-связанной жидкости с поверхностью материала происходит выделение тепла, при этом наибольшее количество тепла выделяется при образовании первого мономолекулярного слоя. Первый слой воды находится под большим давлением, обусловленным молекулярным

силовым полем, в результате чего плотность жидкости в этом нанослое больше обычной. Адсорбционно-связанная вода имеет свойства упругого твердого тела, тонкие пленки которой толщиной около 0,1 мкм обладают расклинивающим свойством. Малейшие неплотности на границе стекловолокно-смола в композиционных диэлектриках являются средоточием расклинивающих процессов, распространяющихся вдоль волокон стеклоткани.

Сорбционная форма связи (в части активированной сорбции) — физико-химическая форма связи в микрокапиллярах.

Осмотическая связь характерна для полимеров, содержащих низкомолекулярные фракции, такие как остатки растворителей, недополимеризованные продукты, низкомолекулярные пластификаторы и т. д. Такие полимеры с разной молекулярной массой поглощают значительное количество влаги (набухают). Процесс набухания связан с диффузией влаги к низкомолекулярной растворимой фракции через полупроницаемые стенки замкнутых клеток из высокополимерной нерастворимой фракции. Образующийся гелеподобный раствор сосредоточивается между стенками высокомолекулярной клетки. За счет неравновесной диффузии создается разность осмотических давлений на стенках клеток. Как правило, к такому процессу склонны недополимеризованные продукты связующего композиционных диэлектриков. Низкомолекулярные фракции гидролизуются и накапливают связанную влагу в клетках полимеризованного продукта.

Осмотический характер сорбции имеет и классическое происхождение для загрязнений монтажных подложек неорганическими продуктами, неизбежных в ходе изготовления плат. Молекулы воды, диффундируя через материал основания или через паяльную маску, задерживаются у частицы соли загрязнения, растворяя ее с образованием солевого раствора. Так как упругость паров воды в растворе меньше упругости паров чистой воды, то через стенки ячейки с раствором внутрь ее медленно диффундирует вода. За счет этого стенки ячейки растягиваются, и их упругое натяжение создает своего рода противодействие дальнейшему поглощению воды (обратный осмос). Внутри ячейки с раствором загрязнений образуется осмотическое давление, расклинивающее материал.

Физико-механическая связь удерживает влагу в неопределенном количестве. К этой связи относятся капиллярная связь и связь смачивания (прилипание воды при непосредственном соприкосновении с поверхностью тела). Капиллярная связь делится в свою очередь на два вида: связь в микрокапиллярах (когда радиус капилляра меньше 10^{-5} см) и связь в макрокапиллярах (когда радиус капилляра больше 10^{-5} см). Такое условное деление предложено исходя из длины свободного пробега молекул паров воды, равной примерно 10^{-5} см.

Давление пара жидкости над мениском макрокапилляра практически (с точностью до 1%) равно давлению насыщенного пара над свободной поверхностью жидкости, завися-

щему от температуры. В то время как давление насыщенного пара жидкости в микрокапиллярах зависит еще и от радиуса мениска жидкости.

В общей сложности различают следующие основные виды связи влаги в материале: ионную, молекулярную (гидратную), адсорбционную, осмотическую, структурную, капиллярную, смачивания и водородную. Адсорбционная влага в свою очередь делится на:

- влагу мономолекулярной адсорбции;
- влагу полимолекулярной адсорбции.

Капиллярная связь влаги, как уже было сказано выше, делится на влагу макрокапилляров и влагу микрокапилляров. Влага макрокапилляров подразделяется в зависимости от положения в порах на:

- капиллярную;
- фуникулярную (фитильную);
- пендулярную (стыковую).

Влага микрокапилляров является активированной, и перенос ее происходит в виде диффузии (молекулярного течения). Конденсат влаги в таких капиллярах происходит уже при относительной влажности порядка 60%.

В зависимости от формы и видов связи влаги с материалом и от соотношения количества поглощенной влаги материалы оснований делятся на три группы:

- 1-я группа. Капиллярно-пористые материалы. Влага, содержащаяся в таких материалах, в основном связана капиллярными силами. Капиллярно-пористые материалы впитывают любую смачивающую жидкость независимо от ее состава. Типичными представителями капиллярно-пористых тел являются влажный кварцевый песок, древесный уголь, некоторые строительные материалы, силикагель и т. д. В нашем случае следует отнести к этой группе композиционные диэлектрики, то есть подавляющее большинство материалов оснований печатных плат.
- 2-я группа. Коллоидные тела. Влага в материале связана главным образом осмотически или структурно. При удалении жидкости эти тела значительно изменяют свои размеры (сжимаются), сохраняя эластические свойства. Типичными представителями коллоидных тел являются желатин, агар-агар, мучное тесто. Очевидно, эту группу материалов мы оставим без внимания.
- 3-я группа. Капиллярно-пористые коллоидные тела. К этой группе относятся тела, содержащие жидкость, связанную осмотически и капиллярно, то есть обладающие свойствами тел первых двух групп. В этой группе нас могут интересовать материалы оснований с незавершенным отверждением связующего.

Деление всех материалов на три указанные группы носит условный характер и не определяется какой-либо одной формой связи влаги с материалом. Следует отметить, что нет резкой границы между отдельными формами связи жидкости с телом, и поэтому можно говорить лишь о преобладании той или иной формы связи.

Рассмотрим некоторые группы электроизоляционных материалов оснований печатных плат:

- Слоистые пластики и лакоткани — в основном капиллярно-пористые тела, для которых характерна преимущественно физико-механическая связь влаги в макро- и микрокапиллярах. Материалы такого типа можно отнести к материалам, для которых характерна неактивированная сорбция в процессе термовлагодарения.
- Эластомеры — в основном квазикапиллярно-пористые материалы (полиэфирные, полиимидные и др. пленки гибких оснований, для которых характерна физико-химическая осмотическая связь влаги с материалом). Эластомеры также следует отнести к материалам, которым свойственна осмотическая сорбция.
- Синтетические полимеры в основном характеризуются сорбционной формой связи или водородной формой связи, близкой к химической форме (характерно, например, для полиамидов, лавсана, поликарбоната). Знание форм и видов связи влаги с диэлектриком помогает объяснить многие явления, связанные с увлажнением электроизоляционных материалов.

Диффузия влаги и влагопроницаемость

Любой электроизоляционный материал, находясь во влажном воздухе, поглощает некоторое количество влаги. Сначала на поверхности материала происходит адсорбция паров воды, затем происходит диффузия паров воды в направлении уменьшения градиента концентрации влаги и (в случае мембраны, разделяющей два пространства с разной концентрацией водяных паров), десорбция паров воды со стороны пространства с меньшей концентрацией паров воды. В том случае если электроизоляционный материал сильно увлажнен, а окружающий его воздух сух, происходит диффузия влаги в направлении стороны, обращенной к сухому воздуху, и десорбция влаги в окружающее пространство, то есть сушка материала.

В условиях высокой относительной влажности воздуха на поверхности электроизоляционного материала формируется полимолекулярный слой воды, толщина которого тем больше, чем выше значение относительной влажности воздуха. Адсорбция паров воды диэлектриком и его смачиваемость в значительной степени зависят от полярности последнего так, что чем полярнее диэлектрик, тем адсорбция паров воды и смачиваемость больше.

Объемное поглощение влаги материалом, происходящее путем диффузии, является частью сорбции и называется абсорбцией.

Различают два типа абсорбции — активированную и неактивированную.

Неактивированная сорбция происходит из-за наличия в материале пор и капилляров, чьи размеры, количество и характер не связаны с температурой в той мере, в которой

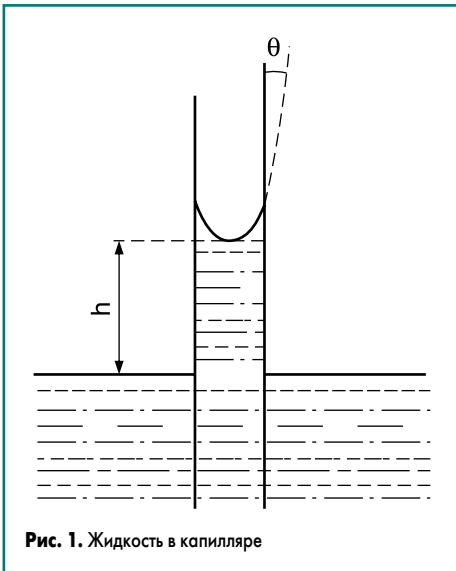


Рис. 1. Жидкость в капилляре

можно пренебречь зависимостью размеров пор от теплового расширения. В условиях высокой влажности на стенках внутренних пор и капилляров адсорбируется слой воды, и при большой внутренней поверхности материал поглотит значительное количество влаги и резко ухудшит свои электрические характеристики.

Для неактивированной сорбции характерно молярное перемещение влаги внутрь материала по законам капиллярного движения. В зависимости от величины краевого угла смачивания жидкость в капилляре, погруженном в нее, может или подниматься, или опускаться.

Если обозначить через r радиус цилиндрической стеклянной трубки (рис. 1), настолько тонкой, что форму мениска можно считать сферической, а через θ — краевой угол между поверхностью жидкости и стеклом (обычно близкий к нулю), то радиус кривизны мениска будет равен $r/\cos\theta$ и давление непосредственно под мениском будет понижено по сравнению с давлением на той же высоте в жидкости с плоской поверхностью на величину $2\gamma\cos\theta/r$, где γ — коэффициент поверхностного натяжения, или свободная энергия единицы поверхности жидкости. Это создает выталкивающее давление, стремящееся поднять жидкость в капилляре, в результате чего мениск поднимается на высоту h , при которой вес столба жидкости, поднятой выше уровня ее плоской поверхности вне капилляра, уравнивает это выталкивающее давление. Если $\eta_1 - \eta_2$ выражает разность плотности жидкости (η_1) и окружающего газа (η_2), то h определяется из соотношения:

$$2\gamma\cos\theta/r = gh(\eta_1 - \eta_2)$$

или

$$\gamma\cos\theta = 1/2grh(\eta_1 - \eta_2).$$

Если же краевой угол смачивания больше 90° , то $\cos\theta$ отрицателен, откуда отрицательно и h , то есть жидкость в капилляре опускается. Это наблюдается, например, в том случае, когда капилляр покрыт изнутри парафином, а внутри капилляра находится вода.

Неактивированная сорбция характерна для таких материалов неорганического происхождения, как мрамор, шифер, а также для композиционных материалов, в которых строение материала допускает наличие капилляров, а элементы конструкций (торцы, отверстия) создают доступ влаги в объем материала.

Для большинства полимерных диэлектриков характерна активированная сорбция, при которой происходит непосредственное внедрение молекул воды между молекулами диэлектрика. Благодаря тепловым колебаниям самих молекул полимера и их звеньев молекулы воды могут из-за своих малых размеров (табл. 1) беспрепятственно проникать в полимер. Для активированной сорбции характерно молекулярное перемещение влаги внутри материала по законам диффузии.

Таблица 1. Размеры каналов водопоглощения

Каналы проникновения	Размер каналов, Å
Макропоры в керамике	$10^3 - 10^6$
Капилляры в волокнах целлюлозы	1000
Межмолекулярная пористость	10–50
Внутримолекулярная пористость	до 10
Размер молекул воды	2,7

Процесс проникновения молекул воды в полимер происходит следующим образом. Если диэлектрик находится во влажном воздухе, то молекулы воды, двигаясь с большими скоростями, будут ударяться о поверхность диэлектрика. Время от времени отдельные молекулы или звенья длинных молекул, получив от соседних молекул добавочную тепловую энергию (энергию активации), перескакивают в новое положение, а на месте ушедшей молекулы остается «дырка», в которую может влететь молекула воды и закрепиться там благодаря ван-дер-ваальсовым силам. Как известно, ван-дер-ваальсовы силы притяжения молекул относительно слабы, вследствие чего имеется вероятность отрыва закрепившейся молекулы для перехода в следующую «дырку», если такая образуется.

Если в соседнем слое новая «дырка» не образуется, то молекула воды, закрепившаяся в «дырке» поверхностного слоя, через некоторое время оторвется от молекулы материала и перейдет обратно во внешнюю среду. Так происходит десорбция влаги.

Внедрение молекул воды в диэлектрик связано с затратой добавочной тепловой энергии — энергии активации. Естественно, в связи с этим для активированной сорбции характерна температурная зависимость.

Активированная сорбция делится на четыре вида:

- сорбция в неполярных или слабополярных материалах, подчиняющаяся закону Генри (например, в парафине и полистироле);
- сорбция в полярных материалах (например, в целлулоиде);
- сорбция в волокнистых материалах (например, в электрокартоне и бумаге);
- сорбция осмотического характера при высоких значениях относительной влажности воздуха (например, в эластомерах).

Последние три вида сорбции не подчиняются закону Генри. Закон Генри определяет взаимосвязь количества поглощенной влаги с давлением паров воды, окружающих материал, и количеством паров воды, растворившихся в нем, в результате чего происходит набухание полимерного диэлектрика:

$$C = hp,$$

где C — количество поглощенной влаги, $\text{кг}/\text{м}^3$; p — давление паров воды, Па; h — коэффициент растворимости, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$.

Известно, что для неполярных и слабополярных диэлектриков с ростом температуры коэффициент растворимости уменьшается; количество поглощенной влаги является функцией относительной влажности воздуха и мало зависит от температуры. Но скорость сорбции с ростом температуры увеличивается, и состояние насыщения достигается быстрее.

В тех случаях активированной сорбции, где неприменим закон Генри, зависимость концентрации растворенной влаги от давления имеет следующий вид:

$$C = hp^n.$$

При высокой относительной влажности рост концентрации происходит значительно быстрее, чем по закону Генри, и показатель $n > 1$. Это отклонение от закона Генри вызвано для полярных материалов наличием сильного взаимодействия с молекулами воды или наличием в материале водорастворимых примесей.

Диффузия молекул воды внутрь полярного диэлектрика осложняется тем, что молекулы воды, имеющие дипольный момент, закрепляются около полярных радикалов. Коэффициент растворимости для полярных материалов с ростом температуры обычно падает.

При наличии в материале водорастворимых солей поглощение влаги имеет мощный осмотический характер.

Известно несколько способов определения степени увлажнения материалов, чтобы принимать решение, сушить или не сушить платы перед пайкой [8]: весовые, изменение давления паров, применение радиоактивных индикаторов, метод равновесного поглощения, измерение диэлектрической проницаемости, сорбционный и др.

Метод равновесного поглощения самый простой из рассматриваемых и сводится к периодическому взвешиванию увлажненных материалов на аналитических весах. Основным недостатком этого метода — большая длительность, так как насыщение влагой материала или его сушка до установившегося значения для композиционных диэлектриков может происходить в течение нескольких месяцев.

Диффузионные механизмы увлажнения и сушки

Диффузия с молекулярной точки зрения представляет собой хаотическое перемещение молекул, на которое накладывается перемещение, вызванное наличием градиента концен-

трации. В этом суммарном потоке вещества движения отдельных молекул также происходят независимо друг от друга и подчиняются вероятностным законам.

В действительности процесс протекает во времени не стационарным образом; при малых концентрациях и для слабо сорбирующихся веществ диффузия сначала возрастает со временем, а затем достигает постоянного значения (насыщение материала диффундирующим веществом).

Если градиент концентрации влаги направлен по оси x , то поток влаги вдоль этой оси выражается линейным законом Фика:

$$M = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_t,$$

где D — коэффициент диффузии; C — концентрация влаги.

Первый закон Фика отражает тот эмпирический факт, что диффузионный поток исчезает, если образец становится однородно насыщен диффузантом, то есть концентрации диффузанта выравниваются по рассматриваемому направлению диффузии.

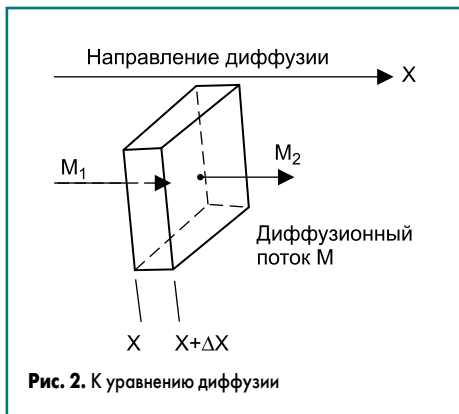


Рис. 2. К уравнению диффузии

Рассмотрим единичную площадку, расположенную перпендикулярно оси x (рис. 2). Пусть M_1 — поток воды через эту площадку в сечении x , а M_2 — в сечении $x + \Delta x$ (поток направлен вдоль оси x). Если Δx очень мало, то:

$$M_1 = M_2 - \Delta x \frac{\partial M}{\partial x}. \quad (1)$$

Так как количество воды M_1 входящей в элемент объема Δx (единичная площадка, умноженная на толщину) в единицу времени t , отлжно от количества выходящей M_2 , то концентрация в объеме изменяется. Увеличение количества воды в элементе объема Δx равно:

$$M_1 - M_2 = \Delta x \frac{\partial C}{\partial t} = -\Delta x \frac{\partial M}{\partial x}. \quad (2)$$

Уравнение первого закона Фика справедливо в любом случае, даже если концентрация или градиент концентрации в данной точке меняются в зависимости от времени. На основании уравнения первого закона Фика вместо уравнения (2) получаем:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (3)$$

Этот второй закон диффузии Фика.

Если величина D не зависит от координат, то уравнение (3) принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (4)$$

По кривым сорбции в зависимости от времени пребывания образца в условиях повышенной влажности можно использовать это основное уравнение диффузии для определения коэффициентов диффузии и растворимости (считаем, что диффузия идет в одном направлении).

В связи с тем что распределение концентраций с обеих сторон образца одинаково, расчет ведется для половины образца толщиной $2d$.

Примем граничные условия:

- 1) при $t = 0$ для всех x значение $C = 0$;
- 2) для всех t при $x = d$ имеем $C = C_\infty$, где C_∞ — равновесная концентрация (состояние насыщения);
- 3) $dC/dx = 0$.

Окончательное решение уравнения (4) дает изменение относительной концентрации паров воды в толще образца на глубине x за время t в пределах половины образца толщиной d при коэффициенте диффузии D и концентрации насыщения C_∞ и имеет вид:

$$\frac{C_\infty - C}{C_\infty} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \cos \frac{(2n-1)\pi x}{2d}}{2n-1} e^{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{4D^2}}. \quad (5)$$

При снятии кривых сорбции практически имеют дело не с концентрацией, а с количеством поглощенной воды Q . После интегрирования уравнения (5) и введения ряда упрощений окончательно получаем:

$$Q = Q_\infty - \frac{8}{\pi^2} Q_\infty \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{4D^2}}, \quad (6)$$

$$\frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left\{ e^{-\theta} + \frac{1}{9} e^{-9\theta} + \frac{1}{25} e^{-25\theta} + \dots \right\}, \quad (7)$$

где $\theta = (4\pi^2 D t)/(4d^2)$; Q — суммарное количество влаги за время t ; Q_∞ — равновесное количество влаги при насыщении.

При соблюдении неравенства $Dt/d^2 > 0,1$, что обычно встречается в практике, можно с достаточной степенью точности пренебречь всеми членами ряда (7), кроме первого, и тогда получить простое уравнение:

$$\frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D t}{4d^2}} \quad (8)$$

или

$$Q = Q_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D t}{4d^2}} \right). \quad (9)$$

Преобразовав уравнение (9) и прологарифмировав его, получим:

$$\frac{Dt}{d^2} = -\frac{4}{\pi} \lg \left(1 - \frac{Q}{Q_\infty} \right) = -0,08 - 0,933 \lg \left(1 - \frac{Q}{Q_\infty} \right). \quad (10)$$

Из уравнения (10) по кривым сорбции легко определить коэффициент диффузии D .

Коэффициент растворимости, определяемый количеством килограммов воды, растворенной в 1 м³ материала, отнесенным к разности давлений, легко вычисляется по значению Q_∞ , так как для растворимости паров воды:

$$h = (Q_\infty \delta) / M p \quad (11)$$

или для растворимости воды:

$$h = Q_\infty / M p, \quad (12)$$

где p — парциальное давление, Па; M — первоначальная масса образца, кг; δ — плотность материала, кг/м³.

Чем выше температура при относительной влажности воздуха, близкой или равной 100%, тем больше число молекул воды в нем и тем интенсивнее происходит заполнение «дырок» на поверхности материала.

В случае полярных материалов наблюдается сильное взаимодействие воды с полярными радикалами. Молекулы воды, имеющие дипольный момент, стремятся закрепиться около полярных радикалов. Это должно способствовать более интенсивному увлажнению материала. В таблице 2 приведены значения констант диффузии, найденные автором в немногочисленных источниках.

Таблица 2. Значения констант диффузии для некоторых материалов (при $t = +20^\circ \text{C}$)

Материал	Коэффициент диффузии (D), м ² /с	Коэффициент влагопроницаемости (P), кг/(м·с·Па)	Коэффициент растворимости (h), кг/(м ³ ·Па)
Полиэтилентерефталат	10×10 ⁻¹²	3×10 ⁻¹⁴	4×10 ⁻³
Полиэтилен	9×10 ⁻¹¹	14×10 ⁻¹⁵	1×10 ⁻³
Эмаль ЭП-4114	3×10 ⁻¹¹	11×10 ⁻¹³	4×10 ⁻²
Полиэтрафторэтилен	4×10 ⁻¹²	4×10 ⁻¹⁶	1×10 ⁻⁴
Поликапролактан	6×10 ⁻¹¹	9×10 ⁻¹³	2×10 ⁻²
Стеклоэпоксидная композиция	4×10 ⁻¹¹	7×10 ⁻¹⁴	2×10 ⁻²
Полиимиды	5×10 ⁻¹⁰	11×10 ⁻¹³	2×10 ⁻²

Термовлагодиффузия

Если внутри влажного электроизоляционного материала имеется перепад температур, то под влиянием температурного градиента влага в виде жидкости или в виде пара перемещается по направлению потока тепла в холодную сторону.

Одной из причин такой миграции влаги является молекулярное движение жидкости и пара — явление термодиффузии. С увеличением температуры уменьшается поверхностное натяжение воды и соответственно

ее поверхностное давление. В местах с более высокой температурой поверхностное давление воды меньше, объемное давление больше, поэтому влага в капиллярно-пористых телах перемещается в сторону низких температур. Перемещению влаги внутри нагретого капиллярно-пористого тела способствует и увеличение объема воздуха в капиллярах и полостях, благодаря чему происходит механическое проталкивание влаги по капиллярам.

Таким образом, основными законами перемещения влаги в материале являются законы диффузии (молекулярное перемещение), закон капиллярного движения (молярное перемещение) и механическое проталкивание влаги капиллярным воздухом. Законы диффузии и капиллярного перемещения объединяются в один закон — закон влагопроводности, который может быть сформулирован следующим образом: плотность потока влаги прямо пропорциональна градиенту концентрации или градиенту влажности в направлении нормали к изоконцентрической поверхности.

Перемещение влаги в нагретом капиллярно-пористом теле называется термовлагопроводимостью. Это явление было объяснено в 1934 г. А. В. Лыковым [7].

Следует учитывать, что по закону Фурье, устанавливающему зависимость между плотностью теплового потока и температурным градиентом, тепловой поток распространяется от более нагретого места к менее нагретому; поток влаги также распространяется от места с большей концентрацией к месту с меньшей концентрацией, а под влиянием температурного поля влага распространяется в направлении теплового потока, опережая его.

Если сушка основания происходит путем нагрева ее окружающим воздухом (конвекционная сушка), то влага сначала начинает двигаться впереди теплового потока внутрь основания в еще не прогретый объем. Затем при выравнивании температуры по всему объему основания вступает в силу закон перемещения влаги в результате появляющегося градиента концентрации влаги внутри основания от центра объема к поверхности, с которой испаряется влага в окружающую среду.

Если сушка организована так, что поглощенные энергии и, соответственно, нагрев происходит по всему объему основания (ИК- или СВЧ-нагрев), то влага под воздействием теплового потока передвигается из объема к поверхности основания и затем от поверхности основания в окружающий ее воздух.

Количество испарившейся влаги прямо пропорционально разности парциальных давлений пара испаряющейся жидкости у поверхности и в окружающей среде, времени, интенсивности диффузии влаги из объема основания к поверхности и поверхности испарения.

Расслоения при пайке

Процесс увлажнения плат может длиться как угодно долго. Он ограничен только временем от отгрузки плат заказчику до поступления на сборочно-монтажную линию.

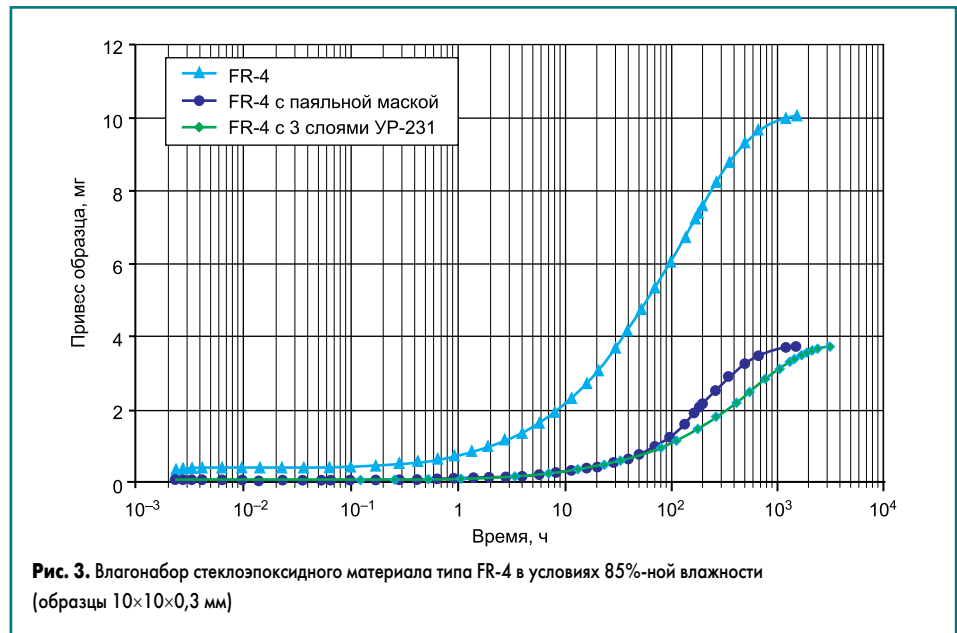


Рис. 3. Влагодобор стеклоэпоксидного материала типа FR-4 в условиях 85%-ной влажности (образцы 10×10×0,3 мм)

Но испарение влаги из основания при пайке происходит настолько быстро, что пары воды распирают материал, провоцируя расслоения.

На рис. 3 продемонстрирована динамика влагопоглощения композиционного стеклоэпоксидного диэлектрика типа FR-4. Характерно, что изначально влагопоглощение идет медленными темпами: происходит обычное проникновение влаги в объем основания через капилляры и межмолекулярные полости. В дальнейшем процесс ускоряется за счет гидролиза связующего. Именно этот процесс гидролиза наиболее опасен ввиду возникновения расслоения: ячейки с гидратированными продуктами при резком нагреве во время пайки взрываются, создавая многочисленные оспы в объеме и на поверхности оснований. Точно так же сорбционно связанная капиллярная влага при нагреве быстро вскипает, обнажая структуру стеклоткани. Чтобы представить интенсивность потока выделяющегося пара, можно, используя законы Авогадро и Бойля — Мариотта и данные графика на рис. 3, показать, что из образца 10×10×1,5 мм (объемом 1,5 мл) при температуре бессвинцовой пайки +260 °С за очень короткое время выделяется 100 мл пара, если образец совсем не подвергался сушке.

Кривая сушки имеет такой же, но обратный характер с некоторым гистерезисом за счет процессов гидролиза при увлажнении. При сушке гидратированная влага с трудом покидает объем материала, но интенсивно выделяется при пайке. Поэтому лучше вообще не допускать увлажнения плат, рассчитывая на дальнейшую сушку, чтобы предотвратить процессы гидролиза.

Для многослойных печатных плат, в структуре которых используют массивы фольги на внутренних слоях земли и питания, интенсивно выделяющийся пар, встречая непреодолимое сопротивление фольги, не успевая рассосаться, распирает слои, вызывая расслоение. Часто это явление сопровождается короблением плат, обнаруживаемым после пайки.

В процессе производства печатные платы периодически подвергаются сушке и нагреву

для отверждения покрытий. Но на конечном этапе они подвергаются всевозможным операциям тестирования и приемки. Хорошо, если они при тестировании находятся в контролируемой среде по температуре и влажности, если соблюдаются условия стерильности и в финале они подвергаются вакуумной упаковке перед отправкой заказчику. Вся дальнейшая судьба платы не может гарантировать ее приемлемо сухое состояние. Тем не менее если задать вопрос: «Где сушить платы? У производителя или у потребителя?» — можно ответить: «И там и там». Почему?

Во-первых, всякий контакт плат с внешней средой приводит не только к их увлажнению, но и к процессам гидролиза, то есть к таким формам влагопоглощения, устранение которых затруднено. Капиллярная влага за счет хорошей смачиваемости и поверхностного натяжения накапливается в объеме уже при относительной влажности порядка 60%. Конденсированная в капиллярах влага диффундирует в ближайший объем, и если она находит низкомолекулярные продукты, гидролизует их. Но гидролиз — медленный процесс, длительный во времени. И чем меньше ему предоставлено времени, тем лучше. Поэтому перед отгрузкой заказчику платы нужно сушить и поддерживать их сухое состояние за счет использования вакуумной упаковки.

Во-вторых, упаковка плат пленками создает лишь временный барьер для влаги, в то время как внешняя среда, сопровождающая транспортировку плат к заказчику, неконтролируема. В летний сезон в зонах умеренного климата температура и влажность характеризуются относительно большими значениями. Что касается климатических зон Юго-Восточной Азии, откуда могут поступать заказы печатных плат, то они круглогодично отличаются большой влажностью. В этих ситуациях вакуумная упаковка сухих плат не только замедляет диффузию влаги, но создает диффузионный барьер для воздействия агрессивной атмосферы промышленных зон, то есть предотвращает (или по крайней мере замедляет) коррозионные процессы металлических элементов печатных

плат и гидролиз изоляции. Но после транспортировки на место использования платы поступают к заказчику в неопределенном состоянии, поэтому требуют сушки («кондиционирования»).

В-третьих, современное сборочно-монтажное производство, как правило, оснащено «сухими» шкафами с поддержанием влажности на уровне 1, 3 и 5%. Они предназначены для хранения не использованных в производстве распакованных компонентов. «Сухие» шкафы — прекрасное средство сушки плат. Но если их нет, приходится использовать вентилируемые термошкафы, в которых при температуре +120 °С за 4 ч платы доходят до нужной кондиции сушки. Остается только не допустить их дальнейшего увлажнения до момента использования.

Заключение

Влага имеет возможность медленно накапливаться в основаниях печатных плат

и быстро испаряется при пайке. Интенсивное испарение создает мощный напор пара, провоцирующий различные формы расслоения оснований и их коробление.

Поэтому сухому состоянию печатных плат непосредственно перед пайкой нужно уделять такое же внимание, как и компонентам.

Для компонентов установлены нормы на время пребывания их в контролируемой среде сборочно-монтажных производств (температура (+21 ±1) °С и влажность (55 ±5)%). Для оснований печатных плат таких норм нет. Но сушка их перед поступлением на сборочно-монтажную линию — операция, уменьшающая риск их расслоения и коробления.

Литература

1. Медведев А. Требования к материалам и технологиям печатных плат при бессвинцовой пайке // Производство электроники. 2005. № 2.

2. Акулин А. Проектирование многослойных печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 6.

3. Галецкий Ф., Лейтес И., Петров Л., Николаева Е. Сравнительный анализ адгезионных слоев // Производство электроники. 2006. № 7.

4. Лейтес И. Бессвинцовая директива: что нас ожидает в ближайшем будущем // Производство электроники. 2006. № 5.

5. Макитрук А., Медведев А., Сержантов А. Исследование процессов увлажнения печатных плат. Вопросы радиоэлектроники. ЭВТ (Технология и производство ЭВМ). Вып. 11. 1985.

6. Богородицкий Н., Пасынков В. Материалы в радиоэлектронике. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1961.

7. Лыков А. Теория сушки. М.: Энергия. 1968.

8. Маслов В. Влагостойкость электрической изоляции. М.: Энергия. 1973.

9. Смольский Б. М. Внешний тепло- и массообмен в процессе конвективной сушки. Минск: Изд-во Белгосуниверситета. 1957.