

Ca-B-Si 体系 LTCC 材料腐蚀行为及腐蚀机理

罗淑文^{1,2}, 马名生², 刘峰², 刘志甫²

(1. 上海师范大学 化学与材料科学学院, 上海 200234; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899)

摘要: LTCC 材料在电镀和化学镀工艺中对酸/碱镀液的耐蚀性是低温共烧陶瓷(Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC)材料在实际应用中需要关注的重要特性。本工作研究了 HCl、H₂SO₄ 和 NaOH 溶液(0.01~2.00 mol/L)和浸泡时间(10~300 min)对 Ca-B-Si 体系 LTCC 材料腐蚀行为的影响规律。结果表明, LTCC 材料在不同的酸溶液中浸泡相同时间, 样品的腐蚀失重量会随着酸溶液浓度增大呈现出先增大后减小的趋势, 而在碱溶液中并未观察到明显的腐蚀现象。当盐酸溶液浓度为 1.00 mol/L 时, LTCC 材料的失重最大为 54.96%。当硫酸溶液浓度为 0.10 mol/L 时, LTCC 材料的失重最大为 8.80%。LTCC 材料中的 CaB₂O₄ 和 CaSiO₃ 晶相会与酸溶液发生溶解反应进而造成腐蚀, 并且随着酸溶液浓度增大, 反应后样品表面富 Si 蚀变层的形成速度更快, 进而使 LTCC 材料在较高浓度酸溶液中的浸泡失重量减小。LTCC 材料在 1 mol/L 盐酸溶液和 0.1 mol/L 硫酸溶液中溶解反应的表现活化能分别为 20.38、5.43 kJ/mol, 故盐酸溶液对 LTCC 材料的腐蚀速率大于硫酸溶液。结合化学腐蚀反应动力学和热力学分析, 揭示了 LTCC 材料在酸溶液中以离子交换和水解反应占主导的腐蚀机理。

关键词: 低温共烧陶瓷; 硼硅酸盐玻璃; 浸泡; 腐蚀机理

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Corrosion Behavior and Mechanism of LTCC Materials in Ca-B-Si System

LUO Shuwen^{1,2}, MA Mingsheng², LIU Feng², LIU Zhifu²

(1. College of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

Abstract: The corrosion resistance of LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC) materials to acid/alkali bath in electroplating and electroless plating is an important characteristic that needs to be paid attention to in practical application. In this work, the effects of HCl, H₂SO₄ and NaOH concentration and immersion time on the corrosion behavior of Ca-B-Si based LTCC materials were studied. The results show that when LTCC samples are soaked in acid solution, the weight loss of samples increases firstly and then decreases with the increase of acid solution concentration. The weight loss in 1.00 mol/L hydrochloric acid solution is up to 54.96%, while that in 0.10 mol/L sulfuric acid solution is only 8.80%. However, no obvious corrosion is observed in the alkaline solution. The crystal phase of CaB₂O₄ and CaSiO₃ in LTCC material dissolves in the acid solution to induce corrosion. With the increase of acid solution concentration, formation of Si-rich alteration layer on the surface of the sample after

收稿日期: 2022-09-02; 收到修改稿日期: 2022-10-10; 网络出版日期: 2022-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(61971407); 上海市青年科技启明星计划(20QA1410200)

National Natural Science Foundation of China (61971407); Shanghai Rising-Star Program (20QA1410200)

作者简介: 罗淑文(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1000497469@smail.shnu.edu.cn

LUO Shuwen (1998-), female, Master candidate. E-mail: 1000497469@smail.shnu.edu.cn

通信作者: 马名生, 副研究员. E-mail: mamingsheng@mail.sic.ac.cn; 刘志甫, 研究员. E-mail: liuzf@mail.sic.ac.cn

MA Mingsheng, associate professor. E-mail: mamingsheng@mail.sic.ac.cn;

LIU Zhifu, professor. E-mail: liuzf@mail.sic.ac.cn

corrosion becomes faster, while the passivation alteration layer makes the weight loss in higher concentration of acid solution relatively low. Apparent activation energies of LTCC material in 1 mol/L hydrochloric acid solution, and 0.1 mol/L sulfuric acid solution are 20.38, 5.43 kJ/mol, respectively, indicating the corrosion rate of LTCC material in hydrochloric acid solution is higher than that in sulfuric acid solution. Combined with chemical corrosion reaction kinetics and thermodynamic results, this study reveals that the corrosion mechanism of LTCC materials in acid solution is dominated by ion exchange and hydrolysis reaction.

Key words: low temperature co-fired ceramics; borosilicate glass; soak; corrosion mechanism

低温共烧陶瓷(Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC)是研制和生产高性能无源元器件、集成模块及传感微系统的核心基础材料,广泛应用于航空航天、信息通讯和智能终端等领域^[1-2]。发展和应用高性能 LTCC 材料不仅要解决如何兼顾 LTCC 材料低温烧结与优良介电-热学-力学综合性能这一核心科学问题,还要解决 LTCC 材料与金属电极的匹配共烧以及电镀/化学镀等后端工艺中的耐腐蚀性问题。LTCC 主要采用 Au、Ag 或 Cu 作为共烧导体材料,其中, Au 导体具有良好的导电性和高可靠性,但成本最高,通常采用 Au 和 Ag 混合体系以降低材料成本。Ag 导体是电导率最高的金属,目前是 LTCC 广泛应用的导体材料,但 Ag 导体在实际应用中存在表面氧化以及银离子迁移等问题^[3]。Cu 导体成本相对最低,但 Cu 易氧化,需要在还原气氛下烧结。为了解决 Ag 或 Cu 导体在使用过程中表面易氧化的问题,同时进一步降低 Au 和 Ag 混合导体材料的成本,在 LTCC 元器件和基板制备工艺中,通常对 Ag 或 Cu 导体化学镀镍钯浸金或者电镀镍锡用以提高 LTCC 的可靠性并降低材料整体成本^[4-5]。

电镀或化学镀工艺中会使用碱性的除油剂,微蚀或活化的酸性清洗液以及酸性或碱性的镀液^[6]。在电镀或化学镀工艺中 LTCC 材料需要浸泡在酸性或者碱性溶液中^[7],这有可能使 LTCC 材料中部分晶相或非晶相与酸或碱发生化学反应进而被腐蚀^[8],由此导致 LTCC 材料性能恶化及可靠性降低。因此,LTCC 材料在设计制备过程中除了要满足介电、力学和热学等性能要求之外,还必须考虑材料组成具有一定的化学耐蚀性,即有良好的耐酸/碱溶液侵蚀的性能^[9-11]。LTCC 材料中的玻璃相和析晶相的化学稳定性以及腐蚀溶液的种类、浓度、温度等都会对 LTCC 材料的耐腐蚀性能产生较大影响^[12-16]。

现有的 LTCC 材料相关研究大都是围绕材料组成设计及介电、热学和力学性能调控^[17-18],而对其在酸/碱溶液中的腐蚀行为研究较少,尤其是 LTCC

材料的腐蚀机理也尚不明晰。本研究选用具有代表性的 Ca-B-Si 体系 LTCC 材料为研究对象,研究其不同浓度、温度、时间下的酸溶液和碱溶液中的腐蚀行为,探究其腐蚀机理,以期耐蚀 LTCC 材料的设计和开发提供科学指导。

1 实验方法

1.1 Ca-B-Si 体系 LTCC 材料的制备

选择纯度高于 99%的 CaCO_3 、 B_2O_3 和熔融 SiO_2 粉末作为原料。按一定比例混合后,倒入石英坩埚,置于高温钟罩炉内,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h,再将高温熔体快速倒入去离子水中得到玻璃碎料。将所得的玻璃碎料粉碎,磨成粒径 $D_{50}=1\text{ }\mu\text{m}$ 的细粉,并与乙醇和乙酸乙酯溶剂、三油酸甘油酯分散剂、聚乙二醇增塑剂、聚乙烯醇缩丁醛黏结剂等有机载体按一定的质量比混合形成流延浆料,通过流延制成生带,将生带裁剪成一定形状后进行叠层、层压、切割成 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的方块,然后在 $910\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 1 h,即可获得所需的 Ca-B-Si 体系的 LTCC 材料。

1.2 腐蚀实验

分别采用 0.01、0.10、0.50、1.00、2.00 mol/L 的 HCl、 H_2SO_4 和 NaOH 溶液开展 LTCC 材料的浸泡实验,通过测量计算 LTCC 材料样品在浸泡后的失重来分析溶液种类和浓度对样品腐蚀行为的影响。在室温下,将样品分别浸泡 10、30、60、180、300 min 后,称量样品的重量,并计算失重百分比。针对每种溶液,选取 LTCC 材料重量损失最多的浓度,并将该浓度下的溶液温度设置并保持在 $18\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$,将样品在每种溶液中分别浸泡 300 min,记录样品的失重百分比。浸泡后的样品依次采用去离子水和酒精溶液超声清洗,去除样品表面的灰分,再烘干称重。收集浸泡样品的溶液备用。

1.3 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Phenom Pro, 荷兰)

观察腐蚀前后样品表面的微观形貌变化。用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国)分析腐蚀前后样品的物相组成。采用电感耦合等离子体质谱法(ICP, Agilent 725, 美国)分析样品腐蚀后进入溶液中的元素种类及其含量。通过配备能量色散谱(EDS, Verios G4, 美国)的扫描电子显微镜分析腐蚀前后样品表面的形貌及微区成分变化。采用拉曼光谱仪(Renishaw, 英国)分析腐蚀前后样品的组成和结构。

2 结果与讨论

2.1 不同条件下样品腐蚀前后的失重分析

图 1 为 LTCC 材料在室温下不同浓度的盐酸和硫酸溶液中的腐蚀失重, 从图中可以看出, 随着腐蚀时间延长, 样品在两种酸性溶液中的失重都呈现增大趋势。而随着溶液浓度的增大, 样品在两种酸性溶液中的失重都呈现出先增大后减小的趋势。当两种酸性溶液浓度在 0.50 mol/L 以上时, 样品在盐酸溶液中的失重明显大于在硫酸溶液中的。从图 1(a) 中可以看出, 样品在盐酸溶液中的失重最大为 54.96%(1.00 mol/L, 300 min), 样品在 2.00 mol/L 盐酸溶液的失重比 1.00 mol/L 盐酸溶液中的有所减小。从图 1(b) 中可以看出, 样品在硫酸溶液中的失重最大为 8.80%(0.10 mol/L, 300 min), 小于在相同浓度和浸泡时间下盐酸溶液中的失重(11.61%)。当硫酸溶液浓度 > 0.10 mol/L 时, 样品的失重随着硫酸溶液浓度增加而减小。样品在不同浓度氢氧化钠溶液中较为稳定, 失重始终 ≤ 0.1%。以上结果表明, Ca-B-Si 体系 LTCC 材料的腐蚀失重取决于溶液的类型、浓度和腐蚀时间。为了更加直观地分析腐蚀带来的影响, 选取酸性溶液中腐蚀失重最大的浓度, 进行后续物相和微结构形貌分析。

2.2 腐蚀前后样品的物相组成以及微观形貌分析

图 2 为样品在不同条件下腐蚀前后的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 未腐蚀的样品主要晶相为 CaB_2O_4 和 CaSiO_3 , 还有部分 SiO_2 。在 1.00 mol/L 盐酸溶液中, 随着腐蚀时间延长, CaB_2O_4 和 CaSiO_3 晶相的衍射峰逐渐减弱, 腐蚀 300 min 后样品基本只含有 SiO_2 晶相(图 2(a))。在 0.10 mol/L 硫酸溶液中, 随着腐蚀时间延长, CaB_2O_4 和 CaSiO_3 晶相的衍射峰强度减弱, SiO_2 的衍射峰增强, 腐蚀 300 min 后样品表面仍然有部分未被腐蚀的 CaB_2O_4 和 CaSiO_3 晶相, 并且生成了新的 CaSO_4 晶相(图 2(b))。在不同浓度的氢氧化钠溶液中腐蚀 300 min 后, 样品表面的物相组成没有明显差异(图 2(c))。由此进一步说明, 样品在氢氧化钠溶液中并未发生明显的腐蚀, 而在酸溶液中, 随着腐蚀时间延长, 样品中的 CaB_2O_4 和 CaSiO_3 晶相受到腐蚀, 因而 CaB_2O_4 和 CaSiO_3 晶相的衍射峰强度降低。此外, 在硫酸溶液中样品中的 Ca^{2+} 还会与硫酸溶液中的 SO_4^{2-} 发生反应生成 CaSO_4 晶相。

采用 ICP 分析了 LTCC 材料在不同浓度的酸/碱溶液中浸泡 300 min 后溶解到溶液中的元素种类及其含量, 结果如图 3 所示。从图中可以看出, 所有浸泡液中都含有 Ca、B 和 Si 三种元素。在酸溶液中 Ca 元素的浸出量最多, 其次为 B 元素, 且盐酸溶液中所有元素的总浸出量最多, 而在碱溶液中的元素总浸出量最少, 浸出的 Si 元素含量相对较多。随着酸溶液浓度增大, 各个元素的浸出量均呈现出先增加后减小的趋势, 1.00 mol/L 盐酸溶液中元素总浸出量最多, 达 3098 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 这与图 1 中的样品浸泡后失重实验的结果一致。根据图 2 中的 XRD 分析可知, 在酸溶液中, CaB_2O_4 晶相衍射峰强度

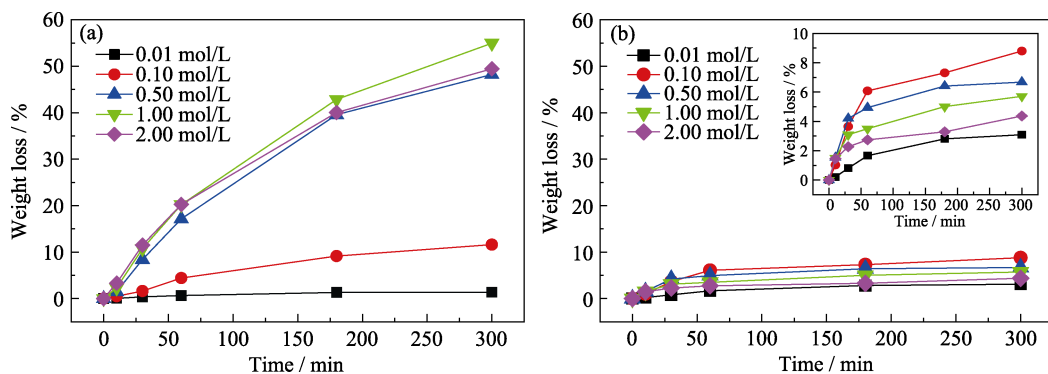


图 1 样品在不同浓度酸溶液中失重随腐蚀时间的变化

Fig. 1 Variation of weight loss with corrosion time after corrosion of samples in different concentrations of acid solutions
(a) HCl solution; (b) H_2SO_4 solution

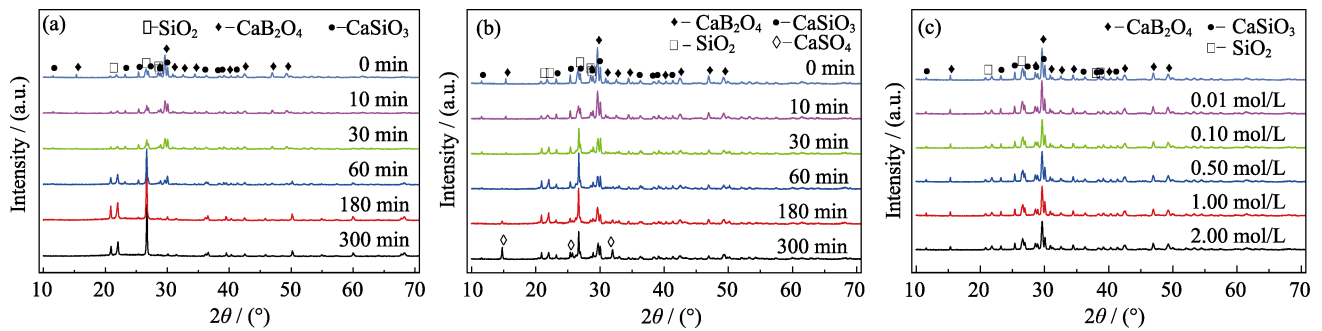


图 2 在不同溶液中腐蚀前以及腐蚀不同时间后样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples before and after corrosion for different time in various solutions (a) 1.00 mol/L HCl solution; (b) 0.10 mol/L H_2SO_4 solution; (c) NaOH solutions at different concentrations

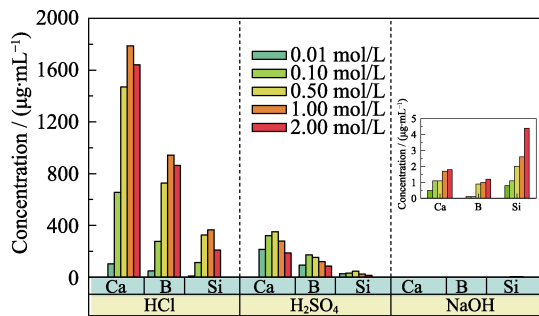


图 3 样品在不同浓度盐酸、硫酸和氢氧化钠溶液中腐蚀 300 min 后进入到溶液中的元素种类及其含量

Fig. 3 Kinds and contents of elements entering the solutions after the samples being corroded in different concentrations of HCl, H_2SO_4 and NaOH solutions for 300 min

Colorful figures are available on website

的减弱程度大于 $CaSiO_3$ 晶相, 这是由于较多的 CaB_2O_4 晶相与酸发生溶解反应进入到溶液中, 因此 Ca 元素和 B 元素的浸出量较高。样品在氢氧化

钠溶液中较为稳定, 进入到溶液中的元素总含量很低。

为了进一步研究酸腐蚀对 LTCC 材料显微形貌的影响, 采用 SEM 观察在不同浓度盐酸溶液中腐蚀前以及腐蚀不同时间后样品的表面形貌, 如图 4 所示。在 0.5 mol/L 盐酸溶液中腐蚀 60 min 以内, 样品表面会随着腐蚀时间延长形成越来越多的腐蚀凹坑和孔隙, 而腐蚀 180 min 的样品表面出现许多颗粒状聚集物, 且孔隙减少(图 4(a))。类似现象也在 1.00 (图 4(b)) 和 2.00 mol/L (图 4(c)) 盐酸溶液浸泡过的样品中出现, 以图 4 中红色虚线为分界。结合图 2 中的 XRD 分析, 上述颗粒状聚集物很可能为 SiO_2 。随着酸浓度增大, 样品表面出现颗粒状聚集物所需的时间越来越短, 即样品表面会更快地形成大量的 SiO_2 晶相, 这一现象在盐酸溶液中最明显。

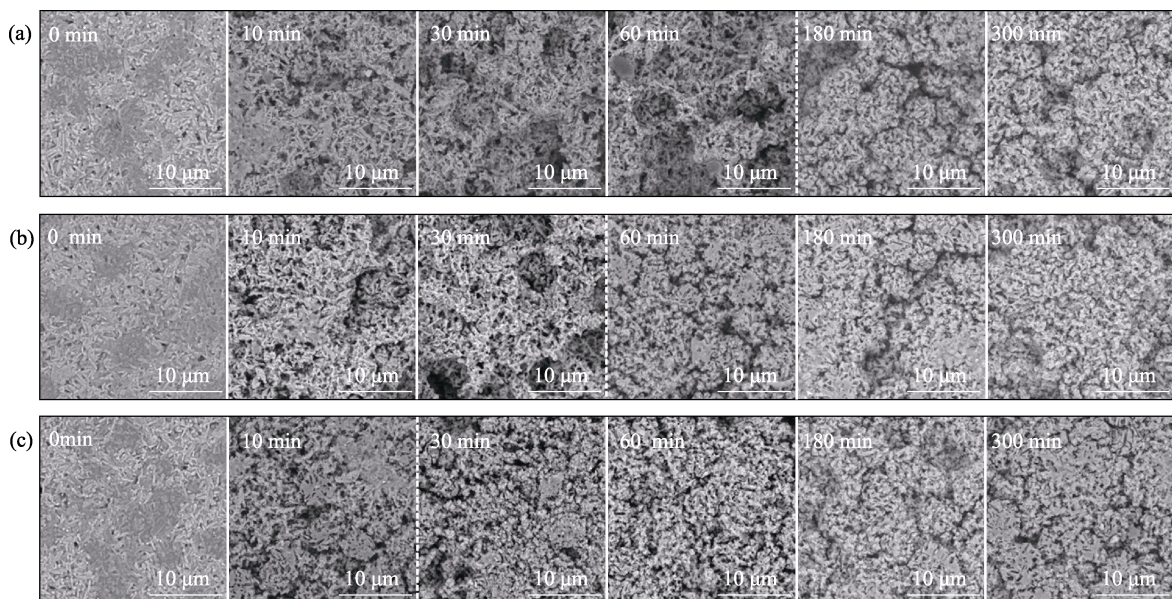


图 4 样品在不同浓度盐酸溶液中腐蚀前以及腐蚀不同时间后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of samples in different concentrations of HCl solutions before corrosion and after corrosion for different time (a) 0.50 mol/L HCl solution; (b) 1.00 mol/L HCl solution; (c) 2.00 mol/L HCl solution

通过 EDS 分析了 LTCC 材料样品在不同溶液中腐蚀前后样品表面的元素和物相组成及其分布。对于未腐蚀的样品, 如图 5(a)所示, 图中灰色条状晶粒为 CaSiO_3 晶相, 黑色类长方形的晶粒为 CaB_2O_4 晶相, 白色无定形物质为玻璃相, 另外还有部分 SiO_2 晶相。从图 5(b)中可以看出, 样品在 1.00 mol/L 盐酸溶液中腐蚀 300 min 后, 其表面大都是 SiO_2 , 此外, 样品在 0.10 mol/L 硫酸溶液中腐蚀 300 min 后的表面也基本只有 SiO_2 和 CaSO_4 , 如图 5(c)所示。由此进一步表明, CaSiO_3 和 CaB_2O_4 晶相易与酸溶液发生溶解反应, 样品浸入浸泡液中极易被腐蚀, 这也与 XRD 和 ICP 分析结果一致。值得说明的是, 在酸溶液腐蚀后样品的 EDS 分析中并未检测到 B 元素, 如图 5(b, c)所示, 由此推断 CaB_2O_4 晶相在酸溶液极易发生腐蚀反应。从 2 mol/L 氢氧化钠溶液中腐蚀 300 min 后的能谱可以看出(图 5(d)), 样品表面的物相组成及其分布相较于未腐蚀样品并没有明显变化, 进一步证明样品在氢氧化钠溶液中较为稳定。

2.3 反应温度对腐蚀行为的影响

大多数溶解反应的速率随温度升高呈指数增长, 符合阿伦尼乌斯方程^[19-20]:

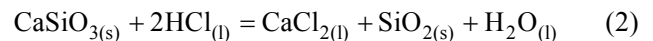
$$\text{Rate} = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

式中, A_0 是与温度无关的指前因子, E_a 是表观活化能, R 是气体常数, T 是绝对温度。本工作利用阿伦尼乌斯方程研究了反应温度对腐蚀行为的影响, 绘制了样品的重量损失率与温度变化的阿伦尼乌斯图, 结果如图 6 所示。选用样品浸泡失重量最大的 1.00 mol/L 盐酸溶液和 0.10 mol/L 硫酸溶液, 在 18~65 °C 下分别浸泡 300 min。由于当温度高于

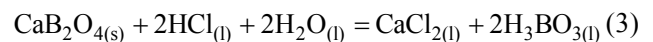
28 °C 时, 1.00 mol/L 盐酸溶液中样品的失重已达到最大, 约为 73%, 因而盐酸溶液中的温度范围选定在 18~28 °C, 以此来绘制阿伦尼乌斯图。从图 6 可以看出, 随着温度升高, 样品在酸溶液中的溶解量增加, 反应温度对浸出量的影响符合阿伦尼乌斯定律, 通过线性拟合计算的斜率可以得到腐蚀过程的活化能。1.00 mol/L 盐酸溶液和 0.10 mol/L 硫酸溶液中溶解反应的表现活化能分别为 20.38、5.43 kJ/mol, 即样品在盐酸溶液中的表现活化能大于硫酸溶液, 说明样品在盐酸溶液中的腐蚀速率更大。

2.4 腐蚀机理探究

以上实验结果表明, Ca-B-Si 体系 LTCC 材料样品在碱溶液中并不会发生明显的腐蚀现象, 但 LTCC 材料中的 CaB_2O_4 和 CaSiO_3 晶相易与酸溶液发生反应, 从而导致样品浸泡失重以及微观形貌的变化。根据热力学数据, CaB_2O_4 和 CaSiO_3 晶相均可通过与酸溶液发生反应进而溶解其中。25 °C, CaB_2O_4 和 CaSiO_3 晶相在酸溶液中的溶解反应以及相应的吉布斯自由能为^[21]:



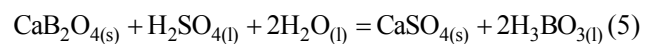
$$(\Delta G = -97.39 \text{ kJ/mol})$$



$$(\Delta G = -92.85 \text{ kJ/mol})$$



$$(\Delta G = -108.31 \text{ kJ/mol})$$



$$(\Delta G = -103.77 \text{ kJ/mol})$$

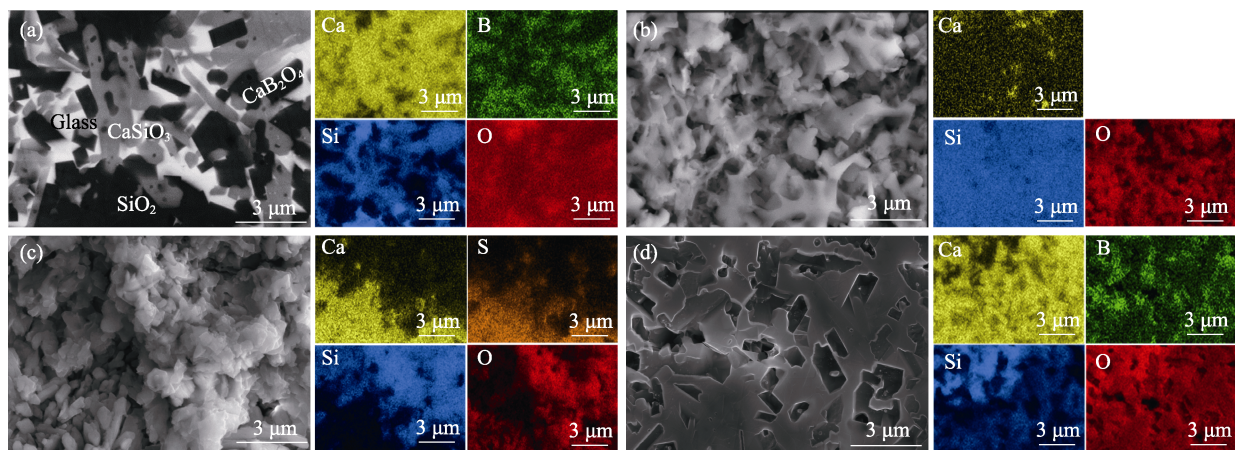


图5 在不同溶液中腐蚀前后样品表面的物相组成及元素分布

Fig. 5 Phase compositions and elemental distributions of sample surfaces before and after corrosion in different solutions
(a) No corrosion; (b) Corrosion in 1.00 mol/L HCl solution for 300 min; (c) Corrosion in 0.10 mol/L H_2SO_4 solution for 300 min;
(d) Corrosion in 2.00 mol/L NaOH solution for 300 min

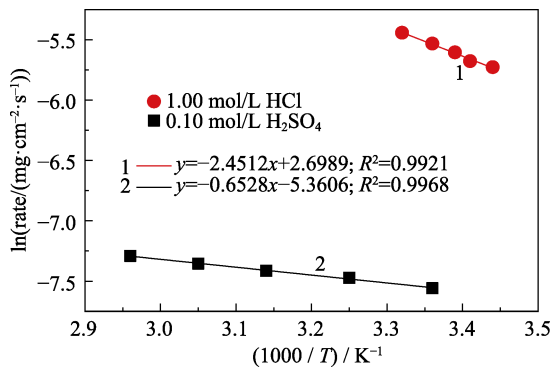


图 6 在 1.00 mol/L 盐酸溶液和 0.10 mol/L 硫酸溶液中样品损失率随温度变化的阿伦尼乌斯图

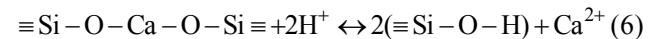
Fig. 6 Arrhenius plots of weight loss rate of the sample as a function of temperature in 1.00 mol/L HCl solution and 0.10 mol/L H₂SO₄ solution

样品与盐酸发生反应时, Ca 和 B 元素会进入到溶液中, 在样品表面留下了 SiO₂ 富硅层; 而在硫酸溶液中, 样品中的 Ca²⁺会与溶液中的 SO₄²⁻发生反应生成微溶的 CaSO₄, 结合 XRD 和 EDS 分析可知, CaSO₄ 和 SiO₂ 会附着在样品表面, 在一定程度上阻碍了硫酸溶液与样品的接触, 从而减缓腐蚀反应, 使样品在硫酸溶液中的失重总体上小于在盐酸溶液中的。最终样品表面含有未被腐蚀完全的 CaB₂O₄ 和 CaSiO₃ 晶相以及反应后留在样品表面的 SiO₂ 和 CaSO₄ 晶相。

采用拉曼光谱进一步分析了 LTCC 材料腐蚀前后结构基团的变化情况, 如图 7 所示。在未腐蚀的 LTCC 材料中, 732 cm⁻¹ 处的振动峰归属于硼氧单元 [BO₃] 和 [BO₄] 中非桥氧 B-O 反对称伸缩振动^[22-23], 274 和 332 cm⁻¹ 处的振动峰归属于阳离子和氧(M-O) 键合引起的振动以及长程有序的骨架的晶格振动^[24], 410 和 637 cm⁻¹ 处的振动峰归属于硅氧四面体间桥氧 (Si-O_b-Si) 的对称弯曲振动^[25], 970 和 1044 cm⁻¹ 处的谱峰是 Q² 结构单元中非桥氧 (Si-O_{nb}) 的对称伸缩振动的反映^[26-27], Qⁿ (n=0、1、2、3 和 4) 表示通过桥氧

连接到给定硅原子的 [SiO₄] 单元数。随着腐蚀时间延长, 拉曼谱峰产生了明显的变化, 并产生了一些新的谱峰, 这些都代表了 LTCC 材料中网络结构的破坏以及新的结构基团的生成。在 1.00 mol/L 盐酸溶液和 0.10 mol/L 硫酸溶液中腐蚀 60 min 以内, 732 cm⁻¹ 处的振动都逐渐减弱, 腐蚀 60 min 以后, 732 cm⁻¹ 处的振动基本消失, 主要是由于 CaB₂O₄ 晶相明显受腐蚀影响。在 1.00 mol/L 盐酸溶液中腐蚀 180 min 后, 归属于 CaSiO₃ 晶相的特征峰也基本消失, 只存在归属于 SiO₂ 的 463 cm⁻¹ 处的谱峰^[28]。在 0.10 mol/L 硫酸溶液中, 随着腐蚀时间延长, 637 和 970 cm⁻¹ 处的振动减弱, 463 cm⁻¹ 处的振动加强, 且腐蚀 300 min 后出现了位于 1014 cm⁻¹ 处的谱峰, 属于 SO₄²⁻ 的对称伸缩振动。以上分析进一步证明, 在酸溶液中 CaB₂O₄ 和 CaSiO₃ 晶相都会被腐蚀, 且 CaB₂O₄ 晶相腐蚀速率较快, 最终样品表面为富硅蚀变层, 且在硫酸溶液中腐蚀较长时间后样品表面存在 CaSO₄。

本研究中的 Ca-B-Si 体系 LTCC 材料样品由玻璃相和结晶相组成, 在样品表面由于溶液中离子和水分子的扩散会发生离子交换、水解和水合等反应^[20,29-31], 如图 8 所示。离子交换反应为水溶液中的离子(主要是 H⁺)与样品中的金属阳离子交换^[32-33], 反应如下:



本研究中主要是 H⁺ 与 Ca²⁺ 发生离子交换。Ca-O 键单键强度较弱(133.95 kJ)^[11], 且 Ca 元素离子势相对较低, 故溶解速率高、化学耐久性差^[34-36]。在玻璃相中不同离子交换位点(如 ≡Si-O⁻ 和 BO₄⁻) 的离子交换程度不同^[37-38], 水分子会与金属-氧键进行水解缩合, 也会通过水解反应打破结构中的 Si-O 键和 B-O 键^[39-40]。当溶液中的 OH⁻ 离子浓度较高时, [SiO₄] 四面体位点容易受到 OH⁻ 离子的亲核攻击, 进而使 Si-O 键断裂^[37]。在 Ca-B-Si 系的硅酸盐材料中, 化

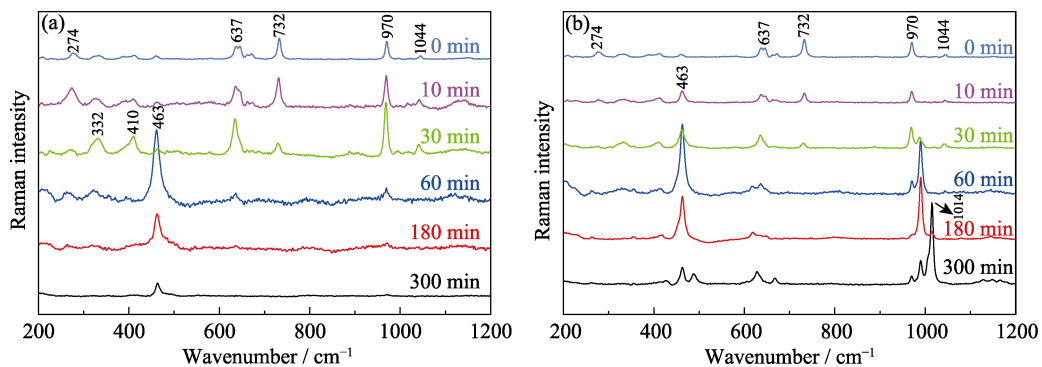


图 7 样品在不同酸溶液中腐蚀前以及腐蚀不同时间后的拉曼光谱图

Fig. 7 Raman spectra of samples before and after corrosion in different acid solutions for different time (a) 1.00 mol/L HCl solution; (b) 0.10 mol/L H₂SO₄ solution

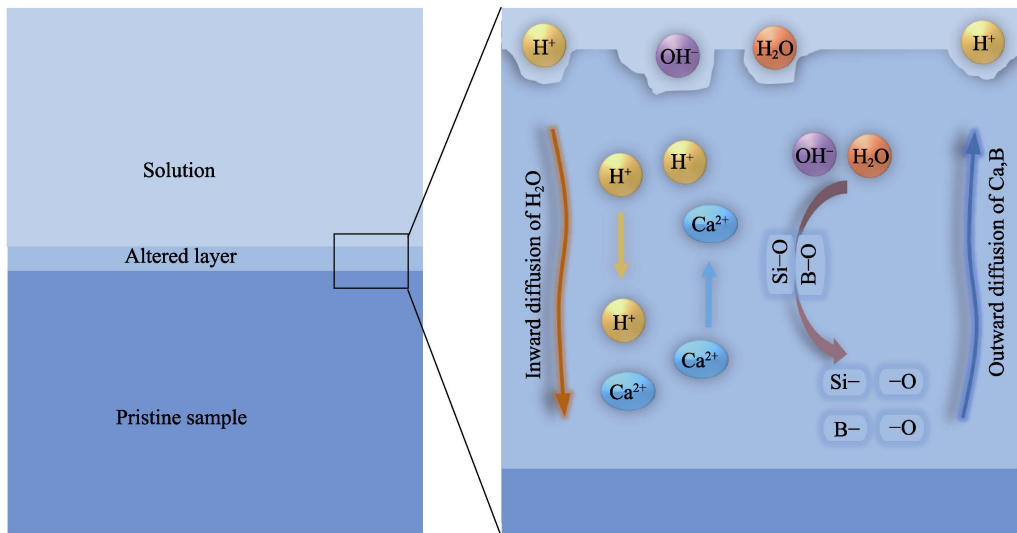


图 8 LTCC 材料样品的腐蚀机理图

Fig. 8 Corrosion mechanism diagram of LTCC material sample

学耐久性随着 $[\text{SiO}_4]$ 四面体单元连通性的增加而提高。 CaSiO_3 是具有链状四面体的硅酸盐,其化学耐久性低于层状结构和三维骨架结构的硅酸盐,故耐腐蚀性较差^[41]。 CaB_2O_4 也是具有链状结构的硼酸盐,且 B-O-B 键和 B-O-Si 键的水解活化能比 Si-O-Si 键低,故 B-O-B 键比 Si-O-Si 键更容易水解^[42]。水解使玻璃相和结晶相在结构上发生解聚^[43],Ca元素和B元素从样品表面浸出,进入到溶液中,部分Si元素留在样品表面形成富Si蚀变层,蚀变层会进行重构/聚合反应^[41,44],增加二氧化硅网络的连通性。随着酸溶液浓度增大,样品的失重都呈现出先增大后减小的趋势,结合样品的失重分析以及XRD和SEM分析可知,由于样品在较高浓度酸溶液中的反应速率加快,表面会更快地形成富Si蚀变层,蚀变层相对致密,阻碍了溶液与样品的进一步接触,减缓蚀变反应的发生,起到了钝化作用,因而样品在较高浓度酸溶液中失重略低。

Ca-B-Si体系的LTCC材料在与酸溶液接触时,玻璃相和结晶相都会受到腐蚀。进入到酸溶液中的Ca元素含量明显高于B元素和Si元素,可以看出主要发生了金属阳离子 Ca^{2+} 的浸出,这一般归因于离子交换反应,故样品在酸溶液中以离子交换反应为主,水解反应为辅。而进入到碱溶液中的Si元素的含量明显高于Ca元素和B元素,可见在碱性条件下主要发生的是水解反应。在酸溶液中腐蚀后, CaB_2O_4 晶相的XRD衍射峰强度比 CaSiO_3 晶相降低得更为明显,B元素的浸出量也明显高于Si元素,并且未观察到B元素, CaB_2O_4 晶相腐蚀速率更快,且 B-O-B 键的水解活化能比 Si-O-Si 键更低,由此可以得出 CaB_2O_4 晶相相比于 CaSiO_3 晶相更容易受到

腐蚀。

3 结论

通过对Ca-B-Si体系LTCC材料样品在不同浓度、不同温度的盐酸、硫酸和氢氧化钠溶液中的腐蚀行为及腐蚀机理研究,可以得出以下结论:

1)样品在溶液中的腐蚀失重主要取决于溶液的类型,其次是溶液的浓度和温度。样品在酸溶液中的腐蚀失重较大,尤其是在盐酸溶液中,而在碱溶液中没有明显的失重。在盐酸溶液中的失重最大为54.96%,而在硫酸溶液中失重最大为8.80%。

2)随着溶液温度升高,样品在酸溶液中的失重增加;1.00 mol/L盐酸溶液中溶解反应的表现活化能为20.38 kJ/mol,0.10 mol/L硫酸溶液中的为5.43 kJ/mol。在硫酸溶液中,反应生成的 CaSO_4 会附着在样品表面,一定程度上阻碍了硫酸溶液与样品的接触,从而减缓了腐蚀反应,因此样品在盐酸溶液中的腐蚀速率大于硫酸溶液中。

3)Ca-B-Si体系LTCC材料中的 CaB_2O_4 和 CaSiO_3 晶粒不耐酸腐蚀, CaSiO_3 晶相的耐蚀性高于 CaB_2O_4 晶相。随着酸溶液浓度增大,样品表面会更快地形成富Si蚀变层,进而使样品在高浓度酸溶液中的浸泡失重减小。

4)样品在酸溶液中主要以 H^+ 与 Ca^{2+} 的离子交换反应为主,水解反应为辅;在碱溶液中以 Si-O 键水解反应为主。

参考文献:

- [1] IMANAKA Y. Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics

- (LTCC) Technology. New York: Springer Science & Business Media, 2005: 1–17.
- [2] WANG Y H, ZHOU J, CUI X M, *et al.* Development of low temperature cofired ceramic technology in material field. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(2)**: 267.
- [3] WANG Z Y. Reliability analysis of mixed conductor LTCC substrate. *Electronic Components & Materials*, 2003, **22(2)**: 7.
- [4] CHEN X Y, JIA S X, WANG Y L, *et al.* Research on the process of LTCC substrates based on ENEPIG. *Printed Circuit Information*, 2021, **29(6)**: 52.
- [5] BEIKMOHAMADI A, STEWART S, PARISI J, *et al.* Electroplating and electroless plating process development for DuPont™ GreenTape™ 9K7 LTCC. *Additional Papers and Presentations*, 2013, **2013(CICMT)**: 000283.
- [6] WANG Y L, LI J. The technology of Enepig of low temperature Cofired ceramic substitute. *Printed Circuit Information*, 2020, **28(7)**: 49.
- [7] NAIR K M, SKURSKI M A, VOULTOS J D. Nickel-gold Plateable Thick Film Silver Paste: US8609256B2. 2013-12-17.
- [8] THOMAS S, BALAKRISHNAN P, SREEKALA M S. *Fundamental Biomaterials: Ceramics*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018: 223–250.
- [9] LEE S M, LIM W B, CHO Y S. Corrosion behavior of highly-crystallizable BaO-Nd₂O₃-TiO₂-B₂O₃ glass-based composites. *Corrosion Science*, 2013, **66**: 399.
- [10] LIM W B, SHIN D W, MOHANTY B C, *et al.* Chemical durability of anorthite-based low temperature co-fired ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2009, **117(1370)**: 1138.
- [11] JO Y H, KANG M S, CHUNG K W, *et al.* Chemical stability and dielectric properties of RO-La₂O₃-B₂O₃ (R= Ca, Mg, Zn)-based ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43(2)**: 361.
- [12] STEINHÄUBER F, TALAI A, GÖTL G, *et al.* Concentration and temperature dependent selectivity of the LTCC porosification process with phosphoric acid. *Ceramics International*, 2017, **43(1)**: 714.
- [13] KANG J, WANG J, ZHOU X, *et al.* Effects of alkali metal oxides on crystallization behavior and acid corrosion resistance of cordierite-based glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, **481**: 184.
- [14] HAJIAN A, STÖGER-POLLACH M, SCHNEIDER M, *et al.* Porosification behaviour of LTCC substrates with potassium hydroxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(5)**: 2369.
- [15] SALAMA S N, SALMAN S M. Characterization of glass-ceramic corrosion and durability. *Journal of the European Ceramic Society*, 1994, **13(6)**: 521.
- [16] GHOSH S, DATTA S. Surface degradation behaviour of MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ based glass-ceramics. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2014, **73(3)**: 216.
- [17] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. *International Materials Reviews*, 2008, **53(2)**: 57.
- [18] WANG T, WANG Y, YANG H, *et al.* Structure, dielectric properties of low-temperature-sintering BaTiO₃-based glass-ceramics for energy storage. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2018, **8(6)**: 1850041.
- [19] ČURKOVIĆ L, JELAČA M F, KURAJICA S. Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*, 2008, **50(3)**: 872.
- [20] CLARK D E, ZOITOS B K. *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductor: Principles, Testing, Characterization and Applications*. New Jersey: Noyes Publications, 1992: 2–28.
- [21] SPEIGHT J G. *Lange's Handbook of Chemistry*. New York: McGraw-hill, 2005: 237–279.
- [22] OSIPOV A A, OSIPOVA L M. Structural studies of Na₂O-B₂O₃ glasses and melts using high-temperature Raman spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, **405(23)**: 4718.
- [23] STEFANOVSKY S V, FOX K M, MARRA J C. Infrared and raman spectroscopic study of glasses in the Al₂O₃-B₂O₃-Fe₂O₃-Na₂O-SiO₂ system. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2013, **1518**: 53.
- [24] 王晨. 硅酸盐及含铝硅酸盐矿物的拉曼光谱研究. 北京: 中国地质大学(北京)硕士学位论文, 2005.
- [25] 尤静林. 高温拉曼光谱创新技术、光谱计算和在无机化合物微结构研究中的应用. 上海: 上海大学博士学位论文, 2006.
- [26] YIN C D, OKUNO M, MORIKAWA H, *et al.* Structural analysis of CaSiO₃ glass by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1986, **80(1/2/3)**: 167.
- [27] WANG Z, SHU Q, CHOU K. Structure of CaO-B₂O₃-SiO₂-TiO₂ glasses: a Raman spectral study. *ISIJ International*, 2011, **51(7)**: 1021.
- [28] NEUVILLE D R, DE LIGNY D, HENDERSON G S. Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2014, **78(1)**: 509.
- [29] GIN S, ABDELOUAS A, CRISCENTI L J, *et al.* An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Materials Today*, 2013, **16(6)**: 243.
- [30] FRANKEL G S, VIENNA J D, LIAN J, *et al.* A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals. *npj Materials Degradation*, 2018, **2(1)**: 15.
- [31] FRANKEL G S, VIENNA J D, LIAN J, *et al.* Recent advances in corrosion science applicable to disposal of high-level nuclear waste. *Chemical Reviews*, 2021, **121(20)**: 12327.
- [32] RAHIMI R A, SADRNEZHAAD S K, RAISALI G. Chemical durability of lead silicate glass in HNO₃, HCl and H₂SO₄ aqueous acid solutions. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2009, **355(3)**: 169.
- [33] SALDI G D, KÖHLER S J, MARTY N, *et al.* Dissolution rates of talc as a function of solution composition, pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71(14)**: 3446.
- [34] WANG J. Thermodynamic equilibrium and kinetic fundamentals of oxide dissolution in aqueous solution. *Journal of Materials Research*, 2020, **35(8)**: 898.
- [35] CARTLEDGE G H. Studies on the periodic system. I. The ionic potential as a periodic function. *Journal of the American Chemical Society*, 1928, **50(11)**: 2855.
- [36] CARTLEDGE G H. Studies on the periodic system. II. The ionic potential and related properties. *Journal of the American Chemical Society*, 1928, **50(11)**: 2863.
- [37] BUNKER B C. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **179**: 300.
- [38] COLLIN M, FOURNIER M, FRUGIER P, *et al.* Structure of international simple glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions. *npj Materials Degradation*, 2018, **2(1)**: 4.
- [39] OELKERS E H, SCHOTT J. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65(8)**: 1219.
- [40] GIN S, NEILL L, FOURNIER M, *et al.* The controversial role of inter-diffusion in glass alteration. *Chemical Geology*, 2016, **440**: 115.
- [41] SCHOTT J, POKROVSKY O S, SPALLA O, *et al.* Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: the example of wollastonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, **98**: 259.
- [42] ZAPOL P, HE H, KWON K D, *et al.* First-principles study of hydrolysis reaction barriers in a sodium borosilicate glass. *International Journal of Applied Glass Science*, 2013, **4(4)**: 395.
- [43] BRANTLEY S L. *Kinetics of Water-rock Interaction*. New York: Springer, 2008: 151-210.
- [44] CAILLETEAU C, ANGELI F, DEVREUX F, *et al.* Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 2008, **7(12)**: 978.