

加速腐蚀试验下 PCB-ENIG 的腐蚀电化学行为

谭晓明¹, 战贵盼², 张丹峰¹, 彭志刚¹, 王德¹

(1. 海军航空大学青岛校区, 山东 青岛 266041;
2. 海装驻北京地区第三军事代表室, 北京 100074)

摘要: **目的** 针对化学镀镍金印制电路板 (PCB-ENIG, Electroless Nickel Immersion Gold Printed Circuit Board) 模拟舰载机服役的海洋大气环境, 研究其腐蚀电化学行为。**方法** 基于实测的环境数据, 编制适用于电子设备的加速腐蚀试验环境谱, 在实验室条件下开展加速腐蚀试验研究。采用电化学工作站定期测试分析试样的电化学阻抗谱, 以电荷转移电阻 R_{ct} 的倒数 ($1/R_{ct}$) 为腐蚀速率表征参数, 分析其宏观电化学行为。采用扫描 Kelvin 探针技术 (SKP) 定期测试试样表面伏打电位分布特征, 以电位均值 μ 和标准差 σ 等参数表征微区电化学特性。**结果** 第 0~1 周期, 电荷转移电阻 R_{ct} 由 $217.43 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 增至 $283.41 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀速率小幅度降低, 主要发生微孔腐蚀。第 1~4 周期, 随着腐蚀周期的延长, 微孔表面附着的腐蚀产物出现龟裂、剥落等现象, 对腐蚀介质的阻挡作用减弱, 阻抗弧半径不断减小, 腐蚀速率不断增大; 第 4 周期, R_{ct} 达到最小, 仅为 $44.62 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀速率达到最大, 表面伏打电位均值 μ 降至 -381.37 mV , σ 增至 55.52 , 呈现明显的阴阳极, 腐蚀倾向较大。第 5~7 周期, 腐蚀加重, 表面腐蚀产物不断积聚, 形成一层较厚的腐蚀产物层, 腐蚀速率不断减小; 第 7 周期, 电荷转移电阻达到最大, 为 $311.31 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 表面电位均值升至 -256.45 mV , 电位标准差较大, 电位分布较为分散, 说明腐蚀产物的积聚降低腐蚀速率。**结论** 不同腐蚀周期, PCB-ENIG 试样表面微区 Kelvin 电位服从正态分布; 随着加速腐蚀时间的增长, PCB-ENIG 腐蚀速率呈减小-增大-减小的变化规律。

关键词: 化学镀镍金印制电路板; 电化学阻抗谱; 微区电化学; 扫描 Kelvin 探针技术; 腐蚀电化学行为

中图分类号: TG172; V242.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)10-0345-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.10.036

Corrosion Electrochemical Behaviour of PCB-ENIG in Accelerated Test Environment

TAN Xiao-ming¹, ZHAN Gui-pan², ZHANG Dan-feng¹, PENG Zhi-gang¹, WANG De¹

(1. Qingdao Branch of Naval Aeronautical University, Qingdao 266041, China;

2. The Third Military Representative Office of the Department of Naval Equipment in Beijing, Beijing 100074, China)

ABSTRACT: To study the corrosion electrochemical behavior of electroless nickel gold printed circuit board (PCB-ENIG) in marine atmospheric environment of shipboard aircraft. Based on the measured environmental data, the accelerated corrosion test environmental spectrum suitable for electronic equipment was compiled, and the accelerated corrosion test research was carried out under laboratory conditions. And the electrochemical workstation was used to test and analyze the electrochemical

收稿日期: 2020-10-15; 修订日期: 2021-03-16

Received: 2020-10-15; Revised: 2021-03-16

作者简介: 谭晓明 (1975—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为飞机腐蚀防护与控制。

Biography: TAN Xiao-ming (1975—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: aircraft corrosion protection and control.

引文格式: 谭晓明, 战贵盼, 张丹峰, 等. 加速腐蚀试验下 PCB-ENIG 的腐蚀电化学行为[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 345-352.

TAN Xiao-ming, ZHAN Gui-pan, ZHANG Dan-feng, et al. Corrosion electrochemical behaviour of PCB-ENIG in accelerated test environment [J]. Surface technology, 2021, 50(10): 345-352.

impedance spectroscopy of the samples. The electrochemical behavior of PCB-ENIG was analyzed by using the reciprocal of charge transfer resistance $1/R_{ct}$ as the characterization parameter of corrosion rate. The voltage potential distribution on the surface of PCB-ENIG was measured by Scanning Kelvin Probe technology (SKP), and the micro electrochemical characteristics of PCB-ENIG were characterized by potential mean μ and standard deviation σ . The charge transfer resistance R_{ct} was from 217.43 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ to 283.41 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ in the 0th~1st cycle, and the corrosion rate decreased slightly. At this time, the micro hole corrosion mainly occurred. With the extension of the corrosion cycle, the corrosion products attached to the surface of the micro pores appeared cracking and spalling, and the blocking effect on the corrosion medium was weakened. In the 1st~4th cycle, the radius of the impedance arc decreased and the corrosion rate increased. In the 4th cycle, R_{ct} reached the minimum, which was only 44.62 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, the corrosion rate reached the maximum, and the average surface potential μ decreased to -381.37 mV and σ increased to 55.52. The results showed that there were obvious anode and cathode, and the corrosion tendency was large. In the 5th~7th cycle, the corrosion was aggravated, and the surface corrosion products accumulated and increased continuously, forming a thick corrosion product layer, and the corrosion rate decreased continuously. In the 7th cycle, the charge transfer resistance reached the maximum, which was 311.31 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. At this time, the average surface potential increased to -256.45 mV, the potential standard deviation was large and the potential distribution was relatively scattered, which indicated that the accumulation of corrosion products would reduce the corrosion rate. The Kelvin potential of micro area on PCB-ENIG surface obeys normal distribution in different corrosion cycles. With the increase of accelerated corrosion time, the corrosion rate of PCB-ENIG decreases, increases and decreases.

KEY WORDS: PCB-ENIG; electrochemical impedance resonance; micro area electrochemistry; scanning Kelvin probe technology; corrosion electrochemical behavior

腐蚀是导致舰载机机载电子设备失效或故障的主要诱因之一^[1-3]。化学镀镍金印制电路板 (PCB-ENIG, Electroless Nickel Immersion Gold) 是航空电子设备常见的部附件, 由于其具有优良的耐蚀性、接触导电性以及平整度等优点, 被广泛应用于海军飞机仪表、飞控和航电等系统设备中^[4-5]。在舰载机服役海洋大气环境下, 由于 PCB-ENIG 镀金层较薄, 表面不可避免地存在微孔^[6-8], 容易发生微孔腐蚀^[9-10], 进而侵蚀基底铜箔, 加速印制电路板的腐蚀, 导致电气性能降低, 严重时可能导致电子系统发生故障或失效。因此, 研究舰载机服役的海洋大气环境下 PCB-ENIG 腐蚀行为和机理具有重要意义。

在海洋大气环境下, 印制电路板主要发生电化学腐蚀^[11]。目前, 国内外针对印制电路板腐蚀行为的研究手段主要有电化学阻抗谱技术 (EIS)、极化曲线等传统电化学测试技术以及扫描 Kelvin 探针技术等微区测试技术^[12-13]。例如, Pan 等^[14]利用 EIS 分析了 PCB-ENIG 的表面失效机理, 指出 PCB-ENIG 表面主要腐蚀类型是微孔腐蚀。肖葵等^[15]研究分析了盐雾环境下覆铜板的腐蚀行为和机理, 结果表明, 盐雾环境下, 覆铜板表面会生成一层较厚的铜绿, 具有较好的阻挡作用, 减缓腐蚀。文献[16]研究表明, 无电镀镍浸金处理的电路板在 NaHSO_3 溶液中的耐蚀性较差, 容易萌生裂纹, 电解液能够直接侵蚀基体铜。易盼等^[17]运用 EIS 等分析手段, 分析了喷锡和化金电路板在盐雾环境下的腐蚀行为。Zhong 等^[18]分析了薄液膜下锡的腐蚀行为, 结果表明, 锡的腐蚀速率随薄液膜厚度

的增加而不断减小, 且腐蚀后期, 腐蚀产物的存在使得腐蚀速率降低。经分析可知, 针对印制电路板开展的腐蚀相关研究主要是针对单一腐蚀介质环境, 然而飞机实际服役环境复杂多变, 与单一腐蚀介质相比, 多因素腐蚀环境条件下 PCB-ENIG 的腐蚀机制和行为规律不尽相同。

综上, 本文以 PCB-ENIG 为研究对象, 基于海洋大气环境, 在大量实测环境数据的基础上, 编制适用于电子设备的加速腐蚀试验环境谱, 在实验室条件下开展加速腐蚀试验研究, 采用电化学阻抗谱技术表征宏观电化学行为, 采用扫描 Kelvin 探针技术表征微区电化学行为, 试图找到一种在实验室条件模拟和再现服役环境条件下, 舰载机电子设备腐蚀试验研究的工程方法。

1 试验

1.1 试样制备

以化学镀镍金印制电路板 (PCB-ENIG) 为研究对象, 基板材料为 FR-4 (一种以环氧树脂作粘合剂, 以电子级玻璃纤维布作增强材料的环氧玻璃纤维布基板), 底板厚度为 1 mm, 铜箔厚度为 30 μm , 表面沉镍层厚度为 80 μm , 镀金层厚度为 0.5 μm 。将 PCB-ENIG 板切割成 10 mm×10 mm 的试样, 将试样非工作面与铜导线连接, 并用环氧树脂进行密封, 保留一个导电且光滑的表面, 依次用丙酮和去离子水超声清洗 10 min, 再用无水乙醇擦洗, 自然晾干备用。

1.2 加速腐蚀试验

美国海军相关资料表明, 舰载机服役的海洋大气环境十分严酷, 除了要经受海水飞溅、海上盐雾、高温、高湿等因素的影响外, 还要遭受飞机发动机和舰艇动力装置尾气中 NO_x 和 SO_2 等酸性气体与潮湿空气形成 pH 值为 2.4~4.0 的酸性液膜的侵蚀^[19-20], 腐蚀性和危害性极强, 容易导致 PCB-ENIG 板的电气参数发生漂移^[21]。经分析可知, 舰载机服役的海洋大气环境下导致印制电路板腐蚀敏感要素主要有湿热、盐雾、 NO_x 和 SO_2 等酸性气体。在实验室条件下, 为研究 PCB-ENIG 的腐蚀行为, 实测了某型机载电子设备舱的温度、湿度等大量环境数据, 参考 GJB 150.28—2009 酸性大气试验标准^[22], 模拟海洋环境中印制电路板腐蚀敏感的湿热、盐雾和酸性大气等环境要素的影响, 编制了适用于印制电路板的加速腐蚀环境谱, 如图 1 所示。

根据如图 1 所示的加速腐蚀试验环境谱, 在实验室条件下开展了 0~7 周期的加速腐蚀试验, 每个周期

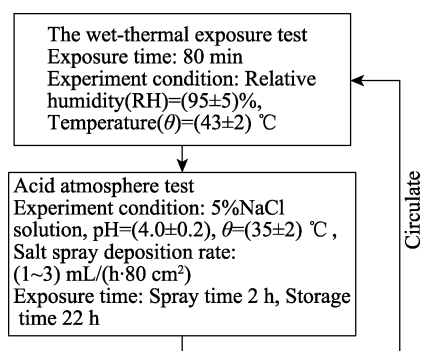


图 1 加速腐蚀环境谱

Fig.1 Accelerated corrosion environment spectrum

腐蚀试验结束后, 随机取出 3 个试样, 清洗表面的盐渍, 并用无水乙醇擦洗, 晾干。

1.3 电化学阻抗谱测试

采用 PARSTAT 4000 电化学工作站, 测试不同腐蚀周期下 PCB-ENIG 试样的电化学阻抗谱。采用三电极体系在开路电位下测试, 其中, 工作电极为 PCB-ENIG 试样, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), Pt 电极为辅助电极, 试验用溶液为 0.01 mol/L pH=4.0 的 NaCl 溶液。测试参数设置为: 频率范围 10^{-2} ~ 10^5 Hz, 振幅 10 mV。为确保测试结果的准确性和可重复性, 减少试验误差, 每个试样均重复测量 3 次, 并随机选取其中一组数据为试验结果, 采用 Zview 软件进行数据拟合。

1.4 微区电化学测试

在实验室环境下, 采用普林斯顿 VersaSCAN 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。选用 Step Scan 面扫描模式, 调整探针距试样表面距离为 (100 ± 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 $1500 \mu\text{m}\times 1000 \mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 宏观腐蚀形貌

借助科士达 KH-7700 数字显微镜观测不同腐蚀周期试样的表面宏观腐蚀形貌以及腐蚀坑的三维腐蚀形貌, 如图 2 和图 3 所示。由图 2a 可知, 腐蚀前,

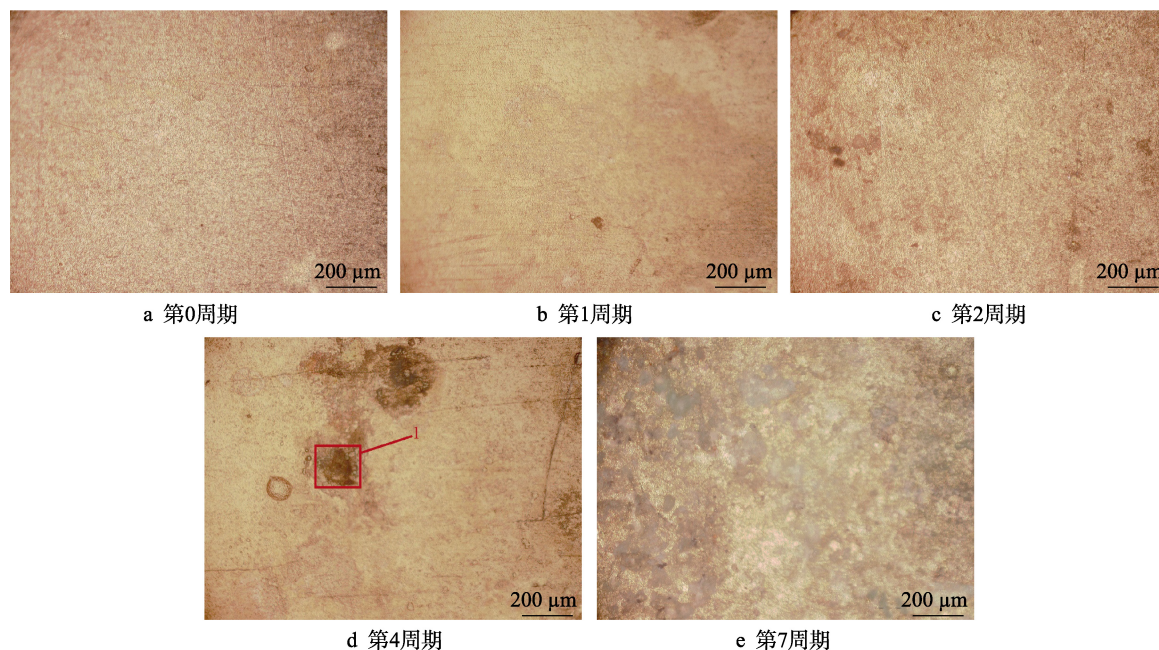


图 2 不同腐蚀周期 PCB-ENIG 宏观腐蚀形貌

Fig.2 Macroscopic corrosion morphology of PCB-ENIG in different corrosion cycles: a) 0th cycle; b) 1st cycle; c) 2nd cycle; d) 4th cycle; e) 7th cycle

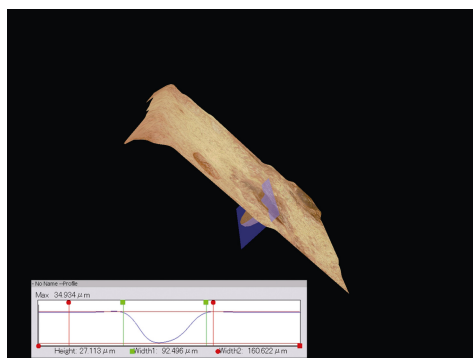


图3 腐蚀坑形貌

Fig.3 The morphology of corrosion pit

试样表面较为光滑平整,无明显的腐蚀现象。第1~2周期,试样表面萌生微孔腐蚀,且微孔数目不断增多,面积不断扩大,表面光泽度降低,局部区域明显变色,呈现明显的颜色分层现象,如图2b和图2c所示。第4周期,试样表面腐蚀坑面积增大,颜色逐渐加深,腐蚀坑三维形貌(图3)对应图2d中方框所示的腐蚀坑,其深度约为 $27.1\text{ }\mu\text{m}$,宽度约为 $92.5\text{ }\mu\text{m}$,而镀Au层厚度仅为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$,意味着该部位镀金层已经被腐蚀掉,发生了比较严重的腐蚀,如图2d所示,且

微孔边缘堆积些许腐蚀产物。随着腐蚀的进行,腐蚀继续扩展,萌生并堆积腐蚀产物,第7周期时,试样表面覆盖有一层较厚的腐蚀产物,局部呈浅绿色,表面较为粗糙,如图2e所示。

2.2 腐蚀微观形貌

采用 ZEISS Ultra 55 型扫描电镜 (SEM) 观测不同腐蚀周期 PCB-ENIG 的微观腐蚀形貌,如图4所示。第0周期,PCB-ENIG板表面具有一层较为致密的保护层,呈紧簇的圆形“孢子”状,紧密分布在表面,如图4a所示。第1周期,PCB-ENIG试样表面局部区域发生腐蚀,且表面萌生并堆积些许腐蚀产物,呈“土堆”状,如图4b所示。第2周期,腐蚀程度加重,表面附着的腐蚀产物萌生裂纹,如图4c所示,且随着腐蚀的进行,裂纹逐渐增加、变粗。第4周期时,试样发生严重腐蚀,表面堆积的腐蚀产物疏松多孔,局部区域腐蚀产物出现剥落,裸露出基底铜,呈现明显的分层现象,且剥落区表面局部存在微孔、裂纹,如图4d所示。第7周期,腐蚀继续加剧,试样表面几乎完全被一层较厚的腐蚀产物所覆盖,局部区域腐蚀产物较厚,如图4e所示。

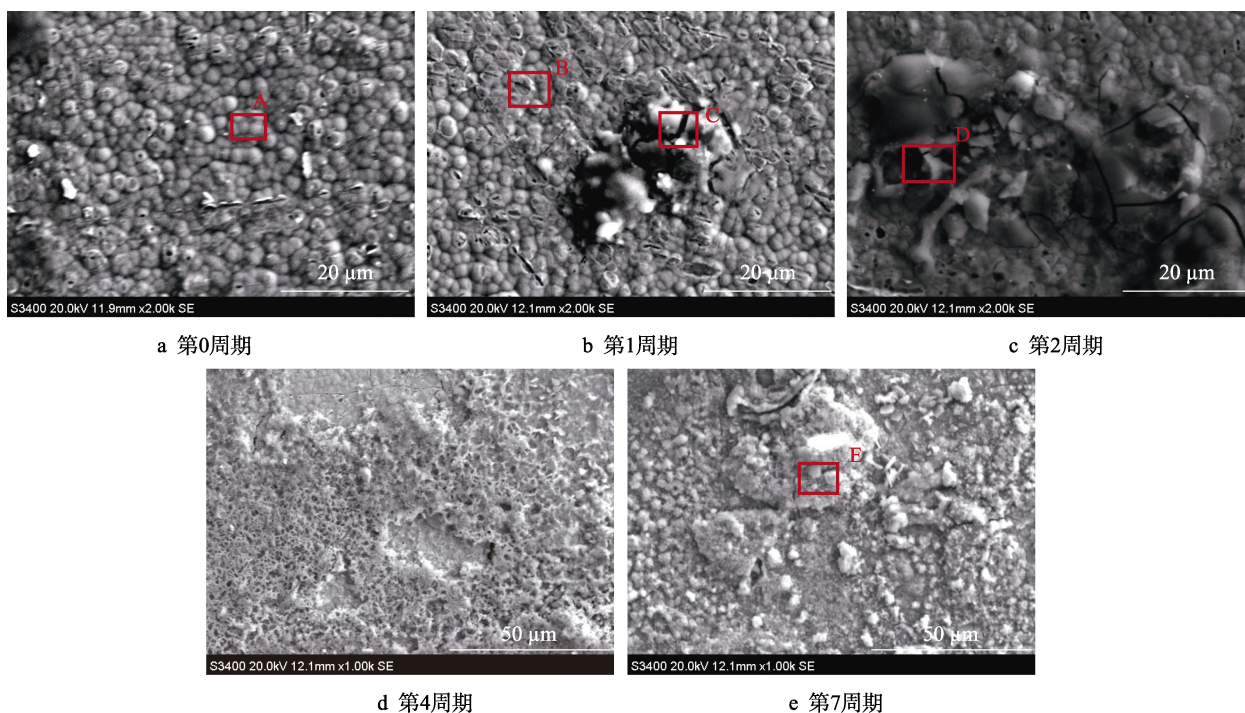


图4 不同腐蚀周期 PCB-ENIG 试样的微观腐蚀形貌

Fig.4 Micro corrosion morphology of PCB-ENIG samples with different corrosion cycles: a) 0th cycle; b) 1st cycle; c) 2nd cycle; d) 4th cycle; e) 7th cycle

采用 OXFORD X-Max 型 X 射线能谱分析仪 (EDS), 对不同腐蚀试验周期的 PCB-ENIG 试样表面的腐蚀产物进行成分分析, 结果如表1所示。A区和B区表面均呈“孢子”状, 然而较A区域相比, B区域O的含量较多, Ni较少, 且表面较粗糙, 说明镀Ni层已经发生了氧化。C区和D区同为腐蚀产物

覆盖区域, Cu和Cl的含量增多, 说明基底Cu已经发生了电化学腐蚀, 且区域D中Ni和O的原子数分数之比大约为1:1, 说明腐蚀产物中可能含有NiO, 随着腐蚀加剧, 腐蚀产物体积膨胀, 使得裂纹萌生并扩展, 最终导致镀层发生龟裂、破损, 如图4c所示。区域E为第7周期时腐蚀产物覆盖区域, 相比于区域

C 和 D, Ni 含量降低, Cu 增多, 含有一定量的 S 和 Cl, 且 Cu 与 Cl 的原子数分数之比大约为 1 : 2, 依据肖葵等^[15]研究可推测, 腐蚀产物中可能含有 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 等, 呈浅绿色, 如图 2e 所示, 此时, 基底 Cu 已发生严重腐蚀, 不断迁出并附着在镀 Au 层表面, 起到一定的缓蚀作用。

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

Element	C	S	O	Cl	Au	Ni	Cu
A	24.54	1.20	4.23	0.31	3.45	66.27	—
B	14.95	2.20	22.04	0.40	4.53	55.88	—
C	2.24	0.99	29.67	5.41	2.78	35.22	23.69
D	4.39	1.50	31.54	4.71	0.42	27.05	30.39
E	4.36	3.79	24.73	16.27	0.16	10.88	39.81

2.3 电化学阻抗谱

实验室模拟海洋环境下, 不同腐蚀周期 PCB-ENIG 试样的 Nyquist 图和 Bode 图如图 5、图 6 所示。由 Bode 图可以直观地看出, PCB-ENIG 试样的电化学阻抗谱有两个时间常数, 即高频区与镀金层

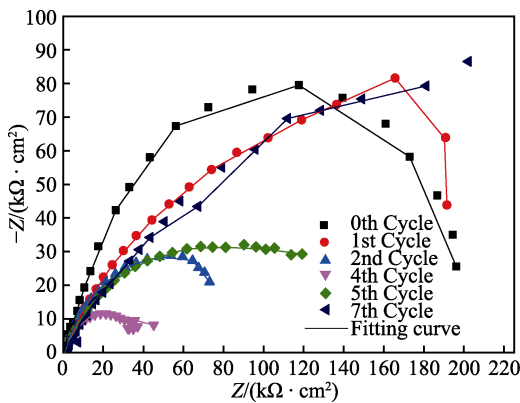


图 5 不同腐蚀周期 PCB-ENIG 试样的 Nyquist 图
Fig.5 Nyquist of PCB-ENIG samples with different corrosion cycles

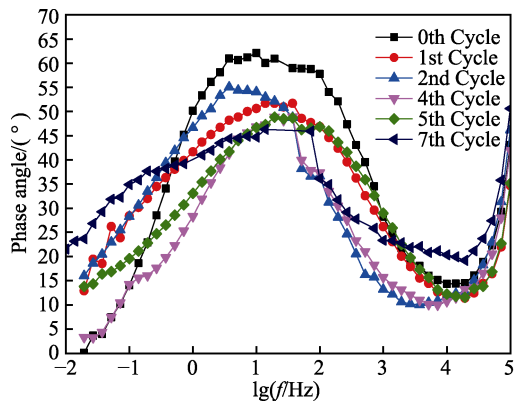


图 6 不同腐蚀周期 PCB-ENIG 试样的 Bode 图
Fig.6 Bode of PCB-ENIG samples with different corrosion cycles

微孔或腐蚀产物层相关的时间常数以及低频区与溶液和镀层界面腐蚀反应相关的时间常数。因此, 建立并采用等效电路进行拟合, 如图 7 所示, 其中, R_s 代表溶液电阻, Q_f 和 R_f 分别代表微孔或腐蚀产物层的膜层电容和膜层电阻, Q_{dl} 和 R_{ct} 分别表示双电层电容和电荷转移电阻。

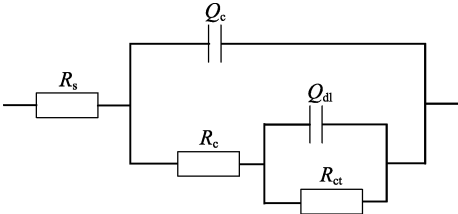


图 7 等效电路图
Fig.7 Equivalent circuit

采用 Zview 软件对试验数据进行拟合, 各等效元件拟合结果见表 2。其中, 电荷转移电阻 R_{ct} 反映了反应过程中电荷穿过溶液和镀层两相界面的难易程度, 可以用来评判腐蚀速率的快慢, 且 R_{ct} 值愈大, 腐蚀速率愈小^[23], 故采用 $1/R_{ct}$ 表征 PCB-ENIG 的腐蚀速率, 变化趋势如图 8 所示。

表 2 等效电路拟合结果
Tab.2 Equivalent circuit fitting results

Corrosion cycle	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_f/(\mu\text{S} \cdot \text{s}^{n_1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_e/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\mu\text{S} \cdot \text{s}^{n_2} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	624.6	2.04	0.76	2370.0	0.15	0.96	217.43
1	688.0	4.29	0.52	1051.0	0.91	0.77	283.41
2	598.6	1.07	0.69	359.5	8.95	0.69	88.29
4	560.5	2.51	0.52	664.4	5.47	0.70	44.62
5	1044.0	0.43	0.86	1046.0	5.54	0.51	144.66
7	782.6	2.48	0.61	1482.0	7.21	0.54	311.31

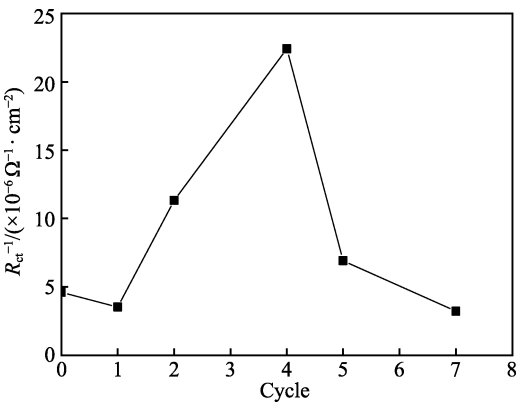


图 8 PCB-ENIG 试样的 $1/R_{ct}$ 与腐蚀周期的关系
Fig.8 $1/R_{ct}$ curves of PCB-ENIG samples with different corrosion cycles

根据表 2、图 5 和图 8 可知, PCB-ENIG 的腐蚀速率随腐蚀周期呈减小-增大-减小的变化规律。第 0~1 周期, 电荷转移电阻 R_{ct} 稍有增大, 腐蚀速率小

幅降低。这是因为 PCB-ENIG 表面镀 Au 层较薄, 不可避免地存在微孔, 在加速腐蚀环境下, 微孔等薄弱区域成为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 等腐蚀介质侵蚀的通道, 渗入 Ni-Au 界面, 形成酸性电解液, 诱发微孔腐蚀, 使得镀 Au 层下的 Ni 发生腐蚀, 生成少量的腐蚀产物, 并堆积在微孔附近, 起到一定的“修复”作用。第 1~4 周期, R_{ct} 不断减小, 腐蚀速率不断增大, 第 4 周期时, 容抗弧半径最小, 电荷转移电阻仅为 $44.62 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 腐蚀速率达到最大。分析其原因, 一方面, 可能是因为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 等腐蚀介质的侵蚀性较强, 腐蚀加剧, 导致微孔表面附着的腐蚀产物萌生微裂纹, 如图 4c 所示, 且微孔腐蚀区域不断扩大, 不断向纵深方向发展, 腐蚀产物出现剥落现象, 裸露出较深的蚀坑, 如图 3 和图 4d 所示, 对腐蚀介质的阻挡作用减弱, 保护作用降低; 另一方面, 由于 Ni 与 Au 之间有较大的电位差, 极易诱发电偶腐蚀, 促进腐蚀的发展, 也会导致腐蚀速率上升。第 5~7 周期, R_{ct} 逐渐增大, 腐蚀速率降低, 第 7 周期时, 腐蚀速率最小, R_{ct} 为 $311.31 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此阶段, 试样表面腐蚀产物不断堆积, 形成一层相对致密的腐蚀产物

层, 能有效阻挡镀层与腐蚀环境中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 等腐蚀介质接触, 使得腐蚀速率下降, 但腐蚀仍然发生, 腐蚀会逐渐加重, 直至失效。上述腐蚀电化学规律与宏微观腐蚀形貌变化规律基本吻合。

2.4 微区电化学行为

采用扫描 Kelvin 探针技术测试不同腐蚀周期试样表面 Kelvin 电位分布, 如图 9 所示。经分析, 测得的表面 Kelvin 电位均服从 Gauss 分布, 故采用 Gauss 方程对其进行拟合, 拟合方程见式(1)^[24], 拟合曲线如图 10 所示, 拟合得到的相关参数见表 3。

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

式中: A 为常数; y 为纵坐标 SKP 电位分布计数值; y_0 为纵坐标偏移量; x 为横坐标 SKP 电位值; μ 为高斯分布期望值, 即表面伏打电位均值; σ 为 Gauss 分布的标准差, 表示表面电位分布的离散程度。

由图 9 和表 3 可知, 第 0~2 周期, 试样表面伏打电位分布由冷色调逐渐向暖色调方向发展, 电位均值

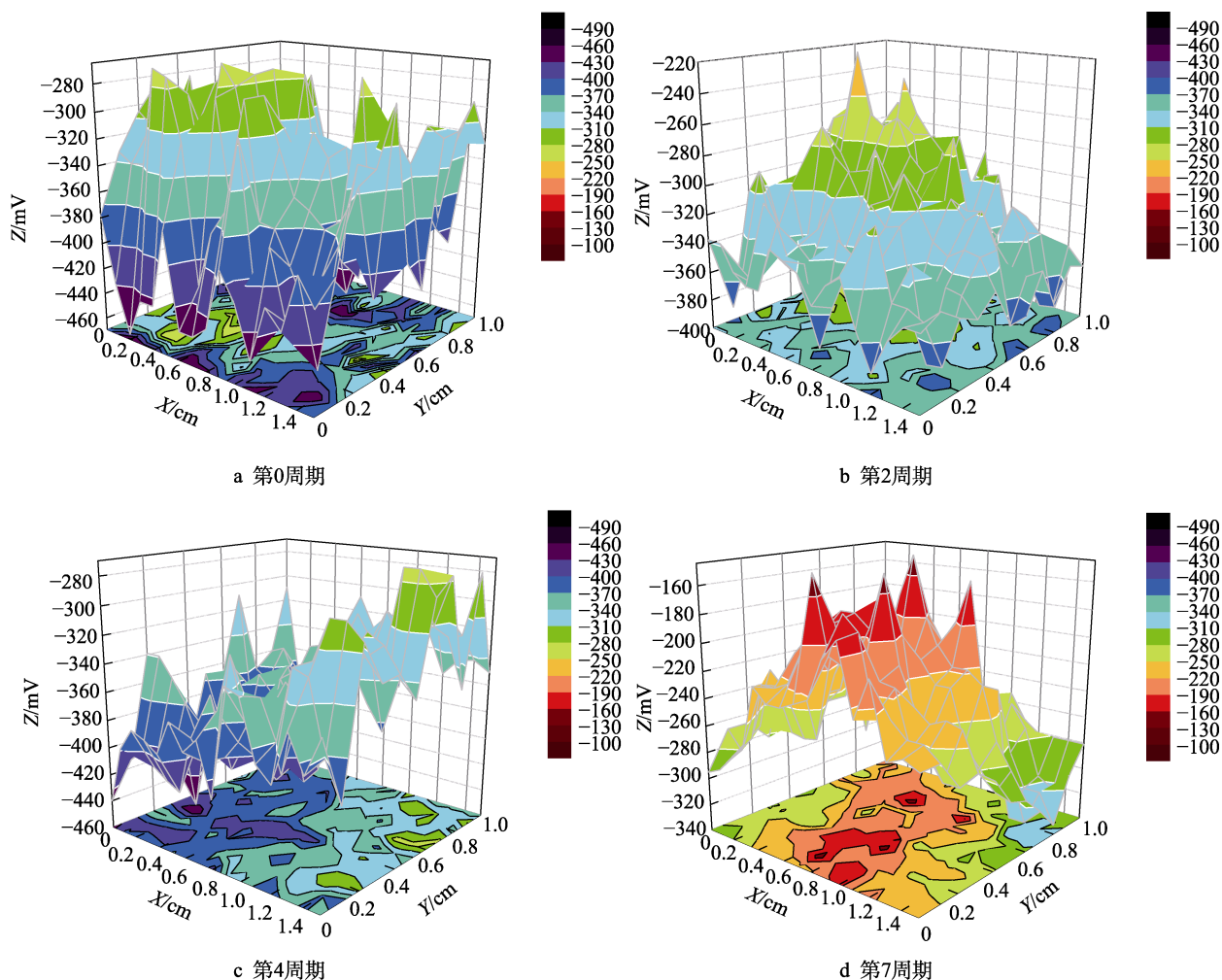


图9 不同腐蚀周期 PCB-ENIG 伏打电位分布

Fig.9 Voltammetric potential distribution of PCB-ENIG after different corrosion cycles: a) 0th cycle; b) 2nd cycle; c) 4th cycle; d) 7th cycle

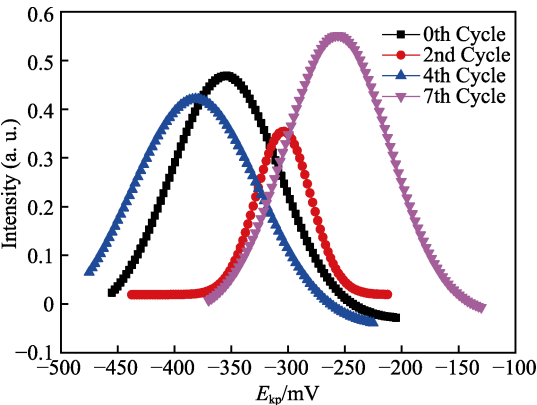


图 10 不同腐蚀周期下 Kelvin 电位 Gauss 分布的拟合曲线
Fig.10 Gauss fitting curve of Kelvin potential with different corrosion cycles

表 3 表面伏打电位高斯分布拟合数据
Tab.3 Gauss fitting data of surface voltammetric potential

Corrosion cycle	μ/mV	σ
0	-354.93	47.59
2	-304.10	24.03
4	-381.37	55.52
7	-256.45	46.06

μ 由-354.93 mV 增至-304.10 mV, 电位的标准差 σ 由 47.59 降至 24.03。这种现象可以解释为, 腐蚀前, 试样表面存在少量微孔, 使得表面伏打电位标准差稍大, 腐蚀初期, PCB-ENIG 主要发生微孔腐蚀, 生成的腐蚀产物不断填充并堵塞微孔, 阻碍了电子逸出, 导致局部区域电位升高, 电位正移, 并进一步均衡了局部区域的电位差, σ 降低。第 4 周期, μ 降至 -381.37 mV, σ 增至 55.52, 且通过图 9c 可以看出, 表面呈现明显的阴阳极区 (伏打电位高处为阳极区域, 电位低处为阴极区域)^[25], 电位差较大, 说明此时腐蚀倾向和速率较大, 与电化学阻抗拟合结果一致。究其原因, 可能是在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 等腐蚀介质的侵蚀下, 微孔表面腐蚀产物膨胀, 裂纹逐渐萌生并扩展, 导致局部腐蚀产物发生脱落, 使得电子逸出较为容易, 电位降低, 与相邻区域间的电位差增大, 腐蚀倾向增大。第 7 周期, 表面伏打电位均值 μ 增至 -256.45 mV, 标准差 σ 降为 46.06, 此时电位起伏稍大, 呈中间电位较高、四周电位稍低的分布特点。这是因为腐蚀后期, 腐蚀面积逐渐扩大, 表面覆盖有一层较厚的腐蚀产物, 电子逸出困难, 电位增大, 但由于局部区域堆积有较厚的腐蚀产物, 使得电位标准差仍保持较大的值^[26-27]。

3 结论

1) 随着加速腐蚀时间的增长, PCB-ENIG 腐蚀速率呈减小-增大-减小的变化规律。

2) 不同腐蚀周期, PCB-ENIG 试样表面微区 Kelvin 电位服从正态分布。
3) 腐蚀初期, 由于镀 Au 层表面存在微孔, 在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 等腐蚀介质的侵蚀下, 容易诱发微孔腐蚀, 萌生腐蚀产物, 堆积或填充、堵塞微孔, 导致电荷转移电阻增大, 表面伏打电位向暖色调偏移, 标准差降低, 腐蚀倾向较小, 腐蚀速率降低。腐蚀中期, 由于 Cl^- 具有极强的渗透性和侵蚀性, 逐渐破坏试样表面的腐蚀产物, 导致腐蚀产物萌生微裂纹, 并逐渐扩展, 局部腐蚀产物出现脱落现象, 电荷转移电阻不断降低, 到第 4 周期时, 电荷转移电阻仅为 $44.62 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 腐蚀速率达到最大。腐蚀后期, 腐蚀程度加重, 腐蚀产物不断积累, 对外界腐蚀介质的传输具有显著的阻挡作用, 腐蚀速率逐渐降低, 腐蚀减缓, 表面电位逐渐向暖色调方向发展, 电位均值逐渐增大。

参考文献:

[1] 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.
[2] 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(z2): 184-189.
DING Kang-kang, GUO Wei-min, FAN Lin, et al. Research progress on corrosion failure of electronic components in marine environment[J]. Corrosion & protection, 2015, 36(z2): 184-189.
[3] 胡国团. 飞机电子系统腐蚀浅析[J]. 山东工业技术, 2013(6): 15-16.
HU Guo-tuan. Corrosion analysis of aircraft electronic system[J]. Shandong industrial technology, 2013(6): 15-16.
[4] 崔国峰, 李宁, 黎德育, 等. 化学镀镍和镍/金在微电子领域中的应用及展望[J]. 电镀与环保, 2003, 23(4): 7-9.
CUI Guo-feng, LI Ning, LI De-yu, et al. Applications and prospects of electroless Ni and Ni/Au plating in microelectronic field[J]. Electroplating & pollution control, 2003, 23(4): 7-9.
[5] 杨维生. 化学镀镍金在印制电路板制造中的应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(2): 24-26.
YANG Wei-sheng. Application of electroless nickel and immersion gold in the manufacturing of the printed circuit board[J]. New chemical materials, 2002, 30(2): 24-26.
[6] 张丹峰, 谭晓明, 陈跃良. 海洋环境下飞机结构腐蚀疲劳研究现状[J]. 装备环境工程, 2009, 6(2): 5-8.
ZHANG Dan-feng, TAN Xiao-ming, CHEN Yue-liang. Research progress of corrosion fatigue of aircraft structure under marine environment[J]. Equipment environmental engineering, 2009, 6(2): 5-8.

- [7] ZOU Shi-wen, LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, et al. Electrochemical migration, whisker formation, and corrosion behavior of printed circuit board under wet H₂S environment[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 114: 363-371.
- [8] NOTTER I M, GABE D R. Porosity of electrodeposited coatings: Its cause, nature, effect and management[J]. *Corrosion reviews*, 1992, 10(3-4): 217-280.
- [9] 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(z2): 115-122.
ZOU Shi-wen, XIAO Kui, XU Wen, et al. Corrosion behavior of FR-4 epoxy glass cloth laminates with different surface treatments in salt spray environment[J]. *Corrosion & protection*, 2015, 36(z2): 115-122.
- [10] 丁康康, 肖葵, 邹士文, 等. 稀 H₂SO₄ 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 H₂SO₄ droplets on initial corrosion behavior of PCB[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2014, 24(10): 2565-2575.
- [11] 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.
XIAO Kui, LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, et al. Development on environmental corrosion of electronic components[J]. *Metal world*, 2012(2): 23-25.
- [12] 王文和, 王昌酉, 沈溃领. SKP 和 LEIS 技术在电化学腐蚀研究中的应用进展[J]. *材料保护*, 2016, 49(12): 64-68.
WANG Wen-he, WANG Chang-you, SHEN Kui-ling. Progress of electrochemical corrosion research using SKP and LEIS technology[J]. *Materials protection*, 2016, 49(12): 64-68.
- [13] 安英辉, 董超芳, 肖葵, 等. Kelvin 探针测量技术在电化学研究中的应用进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2008, 20(6): 440-444.
AN Ying-hui, DONG Chao-fang, XIAO Kui, et al. Progress of application of Kelvin probe technique in studies on electrochemistry[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2008, 20(6): 440-444.
- [14] YI Pan, XIAO Kui, DING Kang-kang, et al. Surface failure mechanism of PCB-ENIG in typical outdoor atmospheric environments[J]. *Materials research bulletin*, 2017, 91: 179-188.
- [15] 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.
- [16] 丁康康, 李晓刚, 董超芳, 等. 无电镀镍浸金处理电路板在 NaHSO₃ 溶液中的腐蚀电化学行为与失效机制[J]. *工程科学学报*, 2015, 37(6): 731-738.
DING Kang-kang, LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, et al. Corrosion behavior and failure mechanism of electroless nickel immersion gold processing circuit boards in NaHSO₃ electrolyte solution[J]. *Chinese journal of engineering*, 2015, 37(6): 731-738.
- [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] ZHONG Xian-kang, ZHANG Guo-an, QIU Yu-bin, et al. The corrosion of tin under thin electrolyte layers containing chloride[J]. *Corrosion science*, 2013, 66: 14-25.
- [19] KETCHAM S J. Accelerated laboratory corrosion test for materials and finishes used in naval aircraft[R]. [s. l.]: Naval Air Systems, 1977.
- [20] MORRIS A W. Corrosion control test method for avionic components[R]. [s. l.]: Naval air development center, 1981.
- [21] 袁敏. 印制电路板防护工艺热带海洋环境适应性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
YUAN Min. Research on tropical ocean environmental worthiness of printed circuit board protection technology[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [22] 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[S].
GJB 150.28—2009, Environmental test methods for military equipment laboratories. Part 28: Acid atmosphere test[S].
- [23] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 45-46.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2016: 45-46.
- [24] 钱昂, 金平, 谭晓明, 等. AerMet100 钢在盐雾中的腐蚀与电化学特性[J]. *表面技术*, 2018, 47(10): 231-239.
QIAN Ang, JIN Ping, TAN Xiao-ming, et al. Corrosion and electrochemical properties of AerMet100 steel in salt fog[J]. *Surface technology*, 2018, 47(10): 231-239.
- [25] ŁOSIEWICZ B, POPCZYK M, SZKLARSKA M, et al. Application of the scanning Kelvin probe technique for characterization of corrosion interfaces[J]. *Solid state phenomena*, 2015, 228: 369-382.
- [26] ROHWERDER M, TURCU F. High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)[J]. *Electrochimica acta*, 2007, 53(2): 290-299.
- [27] 丁康康, 肖葵, 邹士文, 等. PCB-HASL 电路板在 NaHSO₃/Na₂SO₃ 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 NaHSO₃/Na₂SO₃ solution[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2014, 50(10): 1269-1278.