

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.11.001

纳米 Al_2O_3 颗粒掺杂的锡基复合镀层的制备及耐蚀性研究

刘志远^{1*}, 王吉平²

(1. 郑州职业技术学院, 河南 郑州 450010; 2. 南京理工大学 紫金学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 通过共沉积将纳米 Al_2O_3 颗粒掺杂于锡镀层中, 在紫铜表面制备出锡基复合镀层。测试了锡基复合镀层的极化曲线和电化学阻抗谱, 并与紫铜和锡镀层作比较, 结果表明: 锡镀层和锡基复合镀层相对于紫铜都为阳极性镀层, 且都是以自身优先被腐蚀的方式对紫铜起到双重保护作用, 但是两种镀层对紫铜的保护作用存在一定的差异。与锡镀层相比, 锡基复合镀层的腐蚀电位正移了 44 mV, 腐蚀电流密度也有所降低, 容抗弧半径和电荷转移电阻较大, 双电层电容较小。锡基复合镀层较锡镀层对腐蚀过程中电子转移具有较强的阻碍作用, 能为紫铜提供较好的保护作用。

关键词: 锡基复合镀层; 纳米 Al_2O_3 颗粒; 耐蚀性; 腐蚀形貌

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Preparation and Corrosion Resistance of Tin-based Composite Coating Doped with Nano- Al_2O_3 Particles

LIU Zhiyuan^{1*}, WANG Jiping²

(1. Zhengzhou Polytechnic College, Zhengzhou 450000, China;

2. Nanjing University of Science and Technology Zijin College, Nanjing 210023, China)

Abstract: Tin-based composite coating doped with nano- Al_2O_3 particles on the surface of red copper was prepared by codeposition. The polarization curve and electrochemical impedance spectrum of tin-based composite coating were tested and compared with those of red copper and tin coating. The results showed that tin coating and tin-based composite coating were both anodic coating relative to red copper, and both of them can provide dual protection to red copper in the form of self-priority corrosion. However, there was some difference in the protection effect between these two coatings. Compared with tin coating, the corrosion potential of tin-based composite coating was positively shifted by 44 mV, and the corrosion current density was also decreased. The capacitive reactance radius and charge transfer resistance were larger, and the double layer capacitance was smaller. Tin-based composite coating has stronger resistance to electron transfer than tin coating, and it can provide better protection effect to red copper.

Keywords: tin-based composite coating; nano- Al_2O_3 particles; corrosion resistance; corrosion morphology

收稿日期: 2020-07-18

修回日期: 2020-07-31

通信作者: 刘志远, liu_zheng45@126.com

基金项目: 国家重点研究计划项目(2017YFA0700203)

锡镀层具有良好的可焊性,广泛应用在电容器、接插件、印制线路板等电子元件上^[1,2]。电子元件若长时间处在潮湿环境中遭受腐蚀,非常容易损坏。因此,对于锡镀层,除满足可焊性要求外,还应具有较好的耐蚀性。研究表明,纳米颗粒可以通过共沉积掺杂于单一金属镀层或合金镀层中,使单一金属镀层或合金镀层的耐蚀性得到较大幅度改善。目前,已有很多关于纳米颗粒掺杂于镍镀层、锌镀层和铜镀层以及锌镍合金镀层、镍钴合金镀层、镍铁合金镀层中以改善它们耐蚀性的报道^[3-6],但将纳米颗粒掺杂于锡镀层中改善耐蚀性的报道很少。

笔者在化学镀溶液中加入纳米 Al_2O_3 颗粒,通过共沉积将纳米 Al_2O_3 颗粒掺杂于锡镀层中,在紫铜表面制备出锡基复合镀层。通过测试锡基复合镀层耐蚀性,为改善其耐蚀性提供实验支撑。

1 实验

1.1 锡基复合镀层的制备

使用国家规定的量名称。紫铜作为基体,其预处理流程见表1。预处理后的基体浸渍于表2所示的溶液中,配制该溶液使用的试剂都为分析纯。使用的纳米 Al_2O_3 颗粒平均粒径为 40 nm,纯度高于 99.9%。使用磁力搅拌器将溶液搅拌均匀,保证纳米 Al_2O_3 颗粒在溶液中处于稳定分散状态。溶液温度控制在 $(75\pm 0.5)^\circ\text{C}$,基体在溶液中浸渍 50 min。在持续搅拌的作用下,纳米 Al_2O_3 颗粒与锡共沉积,从而在紫铜表面制备出锡基复合镀层。

表1 紫铜预处理流程

Tab.1 Pretreatment process of red copper

| 序号 | 工序名称 | 工艺条件 |
|----|------|---------------------------------|
| 1 | 抛光 | 刚玉磨轮,均匀抛光 3 min |
| 2 | 除油 | 丙酮,超声波 120 W,除油 10 min |
| 3 | 酸洗 | 15% 盐酸,浸泡 1 min |
| 4 | 水洗 | 蒸馏水,清洗数次 |
| 5 | 干燥 | 干燥箱中, $50\sim 60^\circ\text{C}$ |

表2 溶液成分

Tab.2 Solution composition

| 试剂 | 浓度 |
|--------------------------------------|---------|
| 硫酸亚锡/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 20~25 |
| 硫酸/ $(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$ | 40~45 |
| 亚磷酸钠/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 90~95 |
| 硫脲/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 170~175 |
| 柠檬酸/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 8~12 |

1.2 锡基复合镀层的耐蚀性测试

采用 CHI604E 型电化学工作站,测试封装好的锡基复合镀层试样在 3.5% 氯化钠溶液中的极化曲线和电化学阻抗谱。采用经典三电极体系,其中参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片。根据相关标准,在相对于开路电位 $-0.25\text{ V}\sim 0.25\text{ V}$ 的电位范围内以 0.5 mV/s 的扫描速率进行极化曲线测试,另外,在 $10^5\text{ Hz}\sim 10^{-2}\text{ Hz}$ 的频率范围内进行电化学阻抗谱测试,激励信号的幅值为 10 mV 。采用 Power-Suite 和 Zview 软件对极化曲线和电化学阻抗测试数据进行拟合。

将锡基复合镀层试样清洗数次并吹干后放置于盐雾箱中,试样的暴露面与垂直方向成一定夹角,以保证盐雾能自由沉降到试样表面。实验过程中连续喷雾,盐雾平均沉降率为 $(1.5\pm 0.5)\text{ mL/L}$ 。实验结束后,取出试样并将其浸渍于去离子水中清除表面残留的盐雾溶液,然后清除腐蚀产物,吹干后使用 Quanta 200 型扫描电镜观察锡基复合镀层盐雾试验前后的形貌。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线测试结果

图1为紫铜、锡镀层和锡基复合镀层的极化曲线,表3为极化曲线拟合结果。从图1中看出,锡镀层和锡基复合镀层在初始阶段都表现为阳极溶解过程。由表3可知,锡镀层和锡基复合镀层的腐蚀电位(E_{corr})相对于紫铜都更负,分别为 -0.472 V 、 -0.428 V ,腐蚀电流密度(J_{corr})相对于紫铜都较大,分别为 $2.17\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 、 $2.11\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 。这表明锡镀层和锡基复合镀层相对于紫铜都为阳极性镀层,阳极性镀层不仅能为紫铜提供机械保护作用,还能起到电化学保护作用^[7]。当锡镀层和锡基复合镀层都完好地覆盖于紫铜表面时,能为紫铜提供机械保护作用,表现为锡镀层和锡基复合镀层优先与腐蚀介质接触而被腐蚀。随着腐蚀的进行,当锡镀层和锡基复合镀层都出现破损形成腐蚀电池时,同样是锡镀层和锡基复合镀层优先被腐蚀,从而减缓了紫铜的腐蚀速率。

虽然锡镀层和锡基复合镀层都是以自身优先被腐蚀的方式起到双重保护作用,但两种镀层对紫铜的保护作用存在一定的差异。锡基复合镀层的腐蚀电位相对于锡镀层正移了 44 mV ,腐蚀电流密度也有所降低,因此能为紫铜提供较好的保护作用。

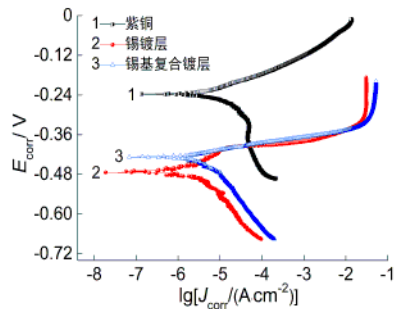


图 1 紫铜、锡镀层和锡基复合镀层的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of red copper, tin coating and tin-based composite coating

表 3 极化曲线拟合结果

Tab.3 Polarization curve fitting results

| | E_{corr}/V | $J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ |
|--------|----------------------------|---|
| 紫铜 | -0.235 | 1.36×10^{-6} |
| 锡镀层 | -0.472 | 2.17×10^{-6} |
| 锡基复合镀层 | -0.428 | 2.11×10^{-6} |

2.2 电化学阻抗谱测试结果

图 2 为紫铜、锡镀层和锡基复合镀层的 Nyquist 图和 Bode 图。从图 2(a)中看出,紫铜、锡镀层和锡基复合镀层的 Nyquist 图都呈现高频容抗弧特征(近似半圆形的容抗弧)。锡镀层和锡基复合镀层的容抗弧半径都小于紫铜,这进一步表明锡镀层和锡基复合镀层相对于紫铜都为阳极性镀层,两种镀层都是优先被腐蚀。与锡镀层相比,锡基复合镀层的容抗弧半径较大,表明锡基复合镀层较锡镀层对腐蚀过程中电子转移具有较强的阻碍作用。

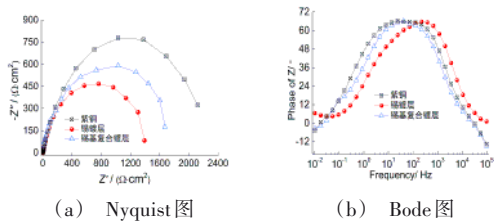


图 2 紫铜、锡镀层和锡基复合镀层的电化学阻抗谱

Fig.2 Electrochemical impedance spectrum of red copper, tin coating, tin-based composite coating

为了定量分析紫铜、锡镀层和锡基复合镀层的腐蚀动力学行为,采用图 3 的等效电路对 Nyquist 图进行拟合,得到紫铜、锡镀层和锡基复合镀层的电

荷转移电阻(R_{ct})和双电层电容(Q_{dl})如表 4 所示。由表 4 可知,锡镀层和锡基复合镀层的电荷转移电阻都低于紫铜。由于两种镀层相对于紫铜都为阳极性镀层,因此电荷转移电阻较低,优先被腐蚀。与锡镀层相比,锡基复合镀层的电荷转移电阻增大了约 $600\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,双电层电容减小到 $8.26\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ 。一般来说,电荷转移电阻越高且双电层电容越小,表明镀层能为基体提供更好的保护作用^[8-10]。因此,锡基复合镀层相对于锡镀层能为紫铜提供较好的保护作用。

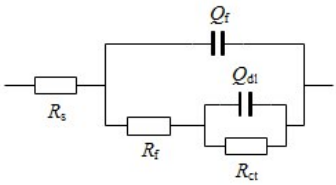


图 3 等效电路图

Fig.3 Equivalent circuit

表 4 紫铜、锡镀层和锡基复合镀层的拟合参数

Tab.4 Fitting parameters of red copper, tin coating and tin-based composite coating

| 样件 | $R_{ct}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ | $Q_{dl}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2)$ |
|--------|---|--|
| 紫铜 | 5.17 | 4.70 |
| 锡镀层 | 2.44 | 8.98 |
| 锡基复合镀层 | 3.05 | 8.26 |

从图 2(b)中看出,紫铜、锡镀层和锡基复合镀层的频率-相位角曲线都只有一个峰,但曲线形状有所不同。紫铜的最大相位角约为 65° ,对应的频率范围是 $8\sim 2.2\times 10^2\text{ Hz}$ 。锡镀层和锡基复合镀层的最大相位角也为 65° 左右,对应的频率范围分别是 $1.2\times 10^2\sim 3.8\times 10^2\text{ Hz}$ 、 $14\sim 1.3\times 10^2\text{ Hz}$ 。一般来说,最大相位角对应的频率范围越宽,表明材料不易被腐蚀^[11,12]。因此,锡镀层优先被腐蚀,锡基复合镀层的腐蚀相对滞后。

图 4 为锡镀层和锡基复合镀层盐雾试验前后的形貌。比较图 4(a)与图 4(b)可知,锡镀层的暴露面发生了较严重的腐蚀,局部凹凸起伏较大,盐雾试验前后的形貌存在较大差异。比较图 4(c)与图 4(d)可知,锡基复合镀层的腐蚀程度相对于锡镀层来说较轻,暴露面未出现明显的凹凸起伏,仅在局部出现较深的孔洞,可能是此处腐蚀较集中。锡基复合镀层盐雾试验前后的形貌差异不明显,因此可以认为,锡基复合镀层相对于锡镀层能为紫铜提供较好的保护作用。

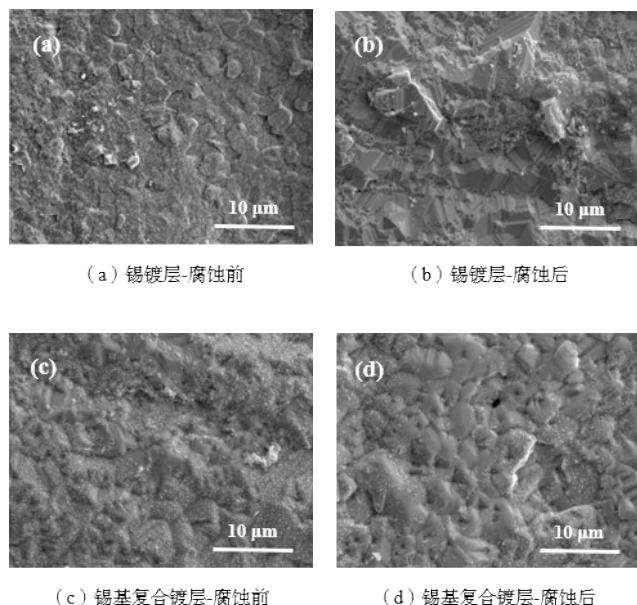


图4 锡镀层和锡基复合镀层盐雾腐蚀前后的形貌

Fig.4 Morphology of tin coating and tin-based composite coating before and after salt spray corrosion

3 结论

(1) 锡镀层和锡基复合镀层的腐蚀电位相对于紫铜都更负, 腐蚀电流密度也都较大, 容抗弧半径和电荷转移电阻都较小, 双电层电容都较大, 表明两种镀层相对于紫铜都为阳极性镀层, 都是以自身优先被腐蚀的方式对紫铜起到双重保护作用。

(2) 锡镀层和锡基复合镀层对紫铜的保护作用存在一定的差异。通过比较两种镀层的腐蚀电化学行为及相关参数, 证明了锡基复合镀层能为紫铜提供较好的保护作用。

参考文献

- [1] 崔思萍, 周波, 陈蓓. 化学沉锡耐老化性能对PCB可焊性的影响[J]. 印制电路信息, 2018, 26: 441-446.
Cui S P, Zhou B, Chen B. Influence of aging-resistant property of immersion tin on solderability in PCB manufacturing[J]. Printed Circuit Information, 2018, 26: 441-446(in Chinese).
- [2] Song J. Fretting corrosion behavior of electrical contacts with tin coating in atmosphere and vacuum[J]. Wear, 2019, 426-427: 1439-1445.
- [3] Huang Z H, Zhou Y J, Nguyen T T. Study of nickel matrix composite coatings deposited from electroless plating bath loaded with TiB_2 , ZrB_2 and TiC particles for improved wear and corrosion resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 364: 323-329.
- [4] Ghazi M, Mahmood S, Reza A S, et al. Development and investigation of Cu/SiC nano-composite coatings via various parameters of DC electrodeposition[J]. Tribology International, 2019, 34: 221-231.
- [5] 高荣龙, 向可友, 林建华, 等. Zn-Ni合金镀层中添加第三种元素和纳米颗粒的研究新进展[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 262-268.
Gao R L, Xiang K Y, Lin J H, et al. Research progress of adding third element and nano-particle into Zn-Ni alloy coating[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 262-268(in Chinese).
- [6] 汪笑鹤, 胡振峰, 吕鏖, 等. 镍-钴-纳米氧化铝复合电刷镀层在NaCl溶液中的腐蚀行为[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(9): 405-410.
Wang X H, Hu Z F, Lu B, et al. Corrosion behavior of electro-brush plated nickel-cobalt-nano-alumina composite coatings in NaCl solution[J]. Electroplating & Finishing, 2019, 38(9): 405-410(in Chinese).
- [7] 孙硕, 李永强, 董四清, 等. 镁合金化学镀Ni-P合金和脉冲电镀Zn-Ni合金组合镀层[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(5): 4-7.
Sun S, Li Y Q, Dong S Q, et al. Combination coating of electroless plating Ni-P and pulse plating Zn-Ni on magnesium alloy[J]. Plating & Finishing, 2010, 32(5): 4-7(in Chinese).
- [8] 袁美蓉. 热浸镀锌层表面硅酸盐转化膜的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
Yuan M R. Silicate conversion coatings on hot-dip galvanized steel[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [9] Lederer I, Balzer C, Reichenauer G. Contributions of storage sites located in micro- and meso/macropores to the capacitance of carbonaceous double layer capacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2018, 281: 753-760.
- [10] 解瑞, 程凯, 谢新根. 3.5%NaCl溶液中Ni-Co镀层失效过程的EIS研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(6): 555-559.
Xie R, Cheng K, Xie X G. Inquire into degradation process of Ni-Co coating in 3.5% NaCl solution by EIS[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(6): 555-559(in Chinese).
- [11] 周小卫, 沈以赴. Ni-CeO₂纳米镀层在酸性NaCl溶液中的腐蚀行为及电化学阻抗谱特征[J]. 金属学报, 2013, 49(9): 1121-1130.
Zhou X W, Shen Y F. Corrosion behavior and electrochemical impedance characteristics of Ni-CeO₂ nanomaterials in acidic NaCl solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(9): 1121-1130(in Chinese).
- [12] 陈启萌. 外加电场下金属的大气腐蚀过程研究[D]. 上海: 上海电力学院, 2015.
Chen Q M. Effect of electric field to the atmospheric corrosion behavior of electric power materials[D]. Shanghai: Shanghai University of Electric Power, 2015.