

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.02.006

屏蔽罩超声辅助电镀 Ni-Co/SiO₂ 复合镀层的耐蚀性研究

叶萍^{1*}, 周倩², 董良³

(1. 苏州工业职业技术学院, 江苏 苏州 215104; 2. 苏州艾思兰光电有限公司, 江苏 苏州 215153;
3. 齐齐哈尔大学 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 在电子元件常用的屏蔽罩表面电镀 Ni-Co/SiO₂ 复合镀层, 并施加超声波以强化电镀过程。研究了超声波功率对镀层中 SiO₂ 颗粒含量以及镀层表面形貌、显微结构和耐蚀性的影响。结果表明: 适当提高超声波功率有利于改善镀层表面形貌, 并提高镀层中 SiO₂ 颗粒含量, 使镀层表现出越来越好的耐蚀性。但超声波功率超过一定范围后, 镀层中 SiO₂ 含量下降, 镀层表面形貌也随之变差, 导致耐蚀性下降。超声波功率提高对镀层衍射峰的数量、位置以及晶格常数基本没有影响。当超声波功率为 240 W 时, 镀层表面形貌和耐蚀性相对最好, 该镀层适合应用在屏蔽罩上, 有望进一步改善屏蔽罩的耐蚀性。

关键词: 耐蚀性; 表面形貌; 显微结构; Ni-Co/SiO₂ 复合镀层; 屏蔽罩

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Corrosion Resistance of Ni-Co/SiO₂ Composite Coating on Shielding Cover Prepared by Ultrasonic-Assisted Electroplating

YE Ping^{1*}, ZHOU Qian², DONG Liang³

(1. Suzhou Vocational Institute of Industrial Technology, Suzhuo 215104, China; 2. Suzhou Aislan Photoelectric Co. Ltd., Suzhou 215153, China; 3. Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Ni-Co/SiO₂ composite coating was electroplated on the surface of shielding cover commonly used for electronic components, and ultrasonic was applied to enhance the electroplating process. The influences of ultrasonic power on the content of SiO₂ particles in the coating, as well as the surface morphology, microstructure and corrosion resistance of the coating were studied. The results showed that appropriate increase of ultrasonic power was beneficial to improve the surface morphology of the coating, increase the content of SiO₂ particles in the coating, and make the coating show better corrosion resistance. However, when the ultrasonic power exceeded a certain range, the content of SiO₂ in the coating decreased, and the surface morphology of the coating deteriorated, resulting in the decline of corrosion resistance. The increase of ultrasonic power had no influence on the number and position of diffraction peaks and the lattice constant of the coatings. When the ultrasonic power was 240 W, the coating possessed much better surface morphology and corrosion resistance, which was suitable to be applied on the shielding cover in order to further improve the corrosion resistance of the shielding cover.

收稿日期: 2020-08-14

修回日期: 2020-10-15

作者简介: 叶萍(1969—), 女, 本科, 高级工程师。email: education_810@163.com

基金项目: 黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(UNPYSCT-2017152); 黑龙江省高等教育教学改革项目(SJGY20190726)

Keywords: corrosion resistance; surface morphology; microstructure; Ni-Co/SiO₂ composite coating; shielding cover

屏蔽罩用于屏蔽外界电磁波以防止对内部电路造成影响,同时阻挡内部电路产生的电磁波向外辐射。在电子行业中,屏蔽罩应用广泛^[1]。根据安装方式不同,分为固定式屏蔽罩和可拆卸式屏蔽罩,根据功能属性不同,分为静磁屏蔽罩、低频电磁屏蔽罩和高频电磁屏蔽罩。无论是哪种屏蔽罩,在实际应用中一般都进行电镀处理,主要是电镀镍或电镀镍钴合金,其目的是改善屏蔽罩的耐蚀性,同时也起到装饰效果。

虽然镍镀层和镍钴合金镀层都具有较好的耐蚀性,使屏蔽罩可以满足大多数使用场合的要求,但在某些比较特殊的环境中,需要在屏蔽罩表面电镀具有更好耐蚀性的镀层,比如颗粒增强镍基复合镀层、颗粒增强镍钴基复合镀层等^[2-5]。这类镀层是在金属离子沉积的同时将不溶性颗粒牢固地嵌在基质金属中,弥散分布的颗粒对基质金属起到细晶强化和弥散强化作用,从而使复合镀层具有比镍镀层和镍钴合金镀层更好的耐蚀性。本文在屏蔽罩表面电镀以SiO₂颗粒为增强相、以镍钴合金为基质金属的Ni-Co/SiO₂复合镀层,并施加超声波以强化电镀过程。研究了超声波功率对镀层耐蚀性的影响,以期优化镀层的耐蚀性,使这类镀层可以应用在电子元件屏蔽罩上,从而进一步改善屏蔽罩的耐蚀性。

1 实验

1.1 屏蔽罩预处理

实验前,将屏蔽罩浸入丙酮中超声波除油,再用无水乙醇清洗后,浸入稀盐酸中酸洗,最后用去离子水冲洗,紧接着置于恒温干燥箱中。预处理完成后,选用分析纯氨基磺酸镍、氨基磺酸钴、硼酸、氯化镍和十二烷基苯磺酸钠等试剂,并以去离子水作溶剂配制氨基磺酸盐镀液,其成分如表1所示。配好的镀液搅拌均匀后添加SiO₂颗粒(平均粒径为50 nm,质量浓度为4 g/L),并进行超声波分散处理。

1.2 超声辅助电镀Ni-Co/SiO₂复合镀层

预处理后的屏蔽罩浸于配好的氨基磺酸盐镀

液中,采用挂镀的方式电镀颗粒增强镍钴基复合镀层,电流密度为2 A/dm²,镀液温度控制在50 °C左右。为防止分散的SiO₂颗粒重新团聚,在持续的超声波作用下进行实验。采用深圳市超洁科技实业有限公司生产的CJ-100ST型超声波清洗器,设置超声波功率分别为0、90、150、240、320 W。电镀时间均为50 min。

表1 氨基磺酸盐镀液的成分

Tab.1 Composition of sulfamate bath

试剂	质量浓度/(g·L ⁻¹)
氨基磺酸镍	550
氨基磺酸钴	15
氯化镍	10
硼酸	40
十二烷基苯磺酸钠	0.08

1.3 表征与测试

1.3.1 表面形貌及镀层中SiO₂颗粒含量

采用Nova NanoSEM 450型扫描电镜表征镀层表面形貌,设置扫描电镜的加速电压为15 kV,放大倍数为5000倍。采用IE250X-Max50型能谱仪测定Si元素质量分数,根据Si和SiO₂的相对原子质量比,计算出镀层中SiO₂颗粒含量。

1.3.2 显微结构

采用D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)对镀层显微结构进行表征,设置X射线衍射仪的管电压为40 kV、管电流为40 mA,扫描速率为8 °/min,扫描角度为30~100 °。

根据公式(1)计算晶面结构系数,表征镀层晶面择优取向。

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $I_{(hkl)}$ 为镀层(hkl)晶面的衍射强度; $I_{0(hkl)}$ 为标准粉末(hkl)晶面的衍射强度; n 为晶面数。

根据公式(2)计算镀层晶格常数。

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

式中: a 为镀层晶格常数; λ 为X射线波长; θ 为衍射

角; h,k,l 为晶面指数。

1.3.3 耐腐蚀性

采用CHI 660E型三电极体系电化学工作站测试镀层在氯化钠溶液(质量分数为3.5%)中的阻抗谱,溶液温度控制在25℃左右,阻抗谱测试的频率范围为 $10^5\sim 10^2$ Hz,振幅为10 mV。采用Zsimpwin软件对阻抗谱测试结果进行拟合处理得到电荷转移电阻。

依据国家标准(GB/T 5776-2005)进行浸泡腐蚀实验,腐蚀介质选用氯化钠溶液(质量分数为3.5%),根据公式(3)计算镀层腐蚀速率。

$$v = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (3)$$

式中: v 为腐蚀速率; Δm 为镀层因腐蚀造成的质量损失; S 为镀层表面积; t 为浸泡时间。

综合阻抗谱测试结果以及腐蚀速率,对镀层耐腐蚀性进行评价。

2 结果与分析

2.1 镀层表面形貌

图1所示为不同超声波功率下镀层表面形貌。将图1(a)、1(b)、1(c)、1(d)和1(e)对比可知,超声波功率提高会影响镀层表面形貌,在0~240 W的范围内,超声波功率提高有利于晶粒细化,使镀层表面形貌明显改善。原因主要有两方面^[6-7]:其一,超声波产生的空化效应和局部微射流作用有效地促进金属离子向阴极表面迁移,使阴极表面因电沉积消耗的金属离子得以补充,在一定程度上增大了阴极过电位,进而使形核率提高。其二, SiO_2 颗粒在空化效应和局部微射流作用的驱动下吸附在阴极表面并优先填充缺陷区域,可以起到异质形核作用。除此之外,填充在缺陷区域的 SiO_2 颗粒还可以阻碍晶粒长大,同样有利于提高形核率,进而使镀层表面形貌得以改善。

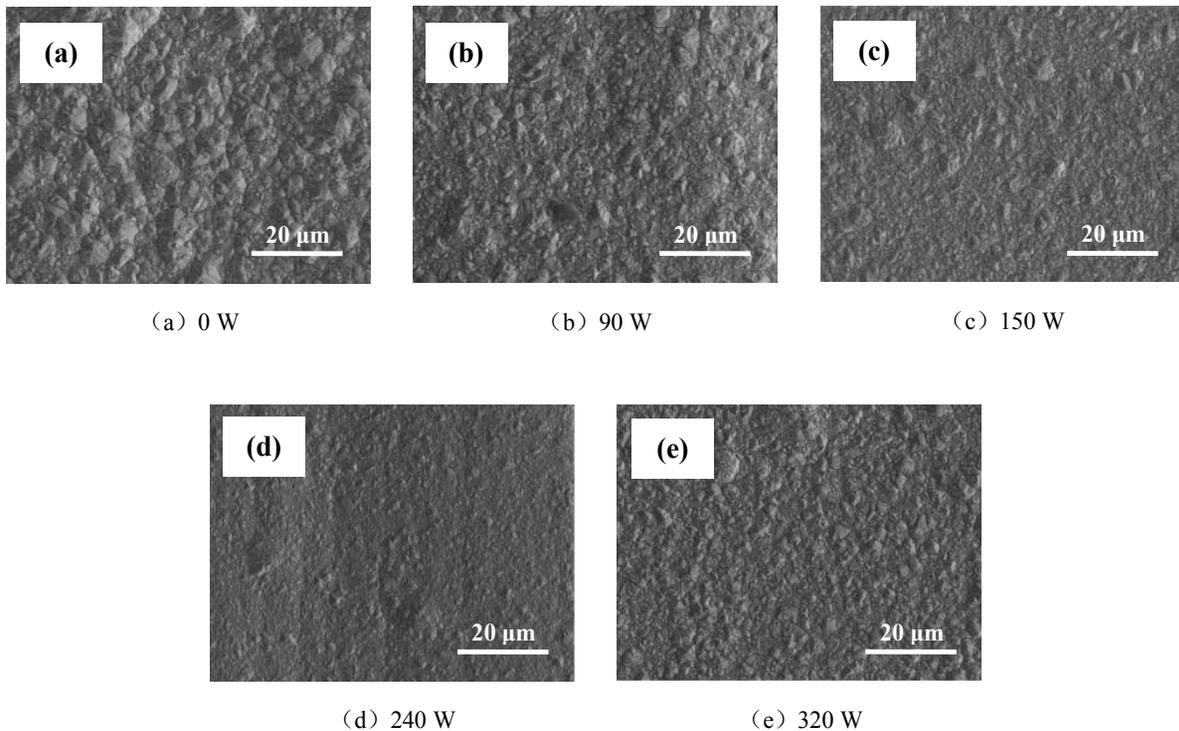


图1 不同超声波功率下镀层表面形貌

Fig.1 Surface morphology of the coatings under different ultrasonic power

一般来说,镀层中 SiO_2 颗粒含量越高, SiO_2 颗粒起到的促进形核作用以及对晶粒长大的阻碍作

用越显著。如图2所示,在0~240 W的范围内,超声波功率提高伴随着镀层中 SiO_2 颗粒含量逐渐升高,

相应地从1.36%升高到约2.80%。这是由于超声波功率提高促使 SiO_2 颗粒在镀液中充分分散,更容易被俘获并嵌在镀层中。越来越多的 SiO_2 颗粒进一步增强了促进形核和细化晶粒的作用^[8-9],使镀层表面形貌明显改善。

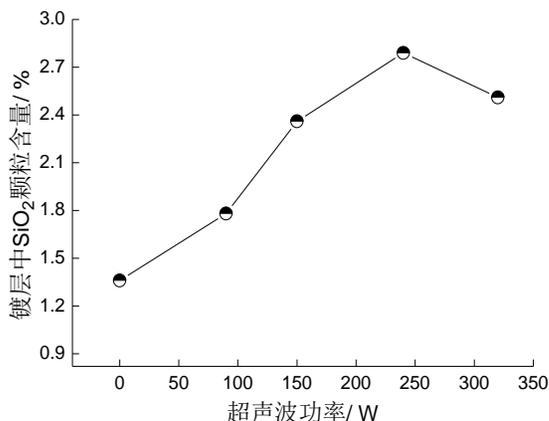


图2 不同超声波功率下镀层中 SiO_2 颗粒含量

Fig.2 SiO_2 particle content in the coatings under different ultrasonic power

而在240~320 W的范围内,超声波功率提高反而会使晶粒粗化,镀层表面形貌也随之变差。原因在于,当超声波功率超过一定范围后,过于剧烈的空化效应和局部微射流作用会干扰 SiO_2 颗粒在阴极表面吸附,也可能将一部分已经吸附的 SiO_2 颗粒从阴极表面驱离。因此被俘获的 SiO_2 颗粒减少,镀层中 SiO_2 含量降低, SiO_2 颗粒起到的促进形核作用以及对晶粒长大的阻碍作用减弱^[10-12]。

2.2 镀层显微结构

图3所示为不同超声波功率下镀层的XRD图谱。从图3看出,超声波功率分别为0、90、150、240、320 W时,不同镀层的XRD图谱中都出现三个衍射峰,对应的衍射角和晶面指数如表2所示。通过对比可知,超声波功率提高不会影响镀层衍射峰的数量和位置。但是不同超声波功率下镀层晶面择优取向和晶体结构参数等可能有所不同,这会导致镀层性能存在一定的差异。因此,有必要进一步研究不同超声波功率下镀层的晶面择优取向和晶体结构参数。

图4所示为不同超声波功率下镀层各晶面的织构系数。从图4看出,超声波功率为0 W时,镀层(200)和(311)晶面的织构系数比较接近,均为40%

左右,意味着该镀层呈现双晶面择优取向。随着超声波功率提高,镀层(200)晶面的织构系数远大于(111)和(311)晶面的织构系数,即超声波功率为90、150、240、320 W时,镀层都呈现单一晶面择优取向。

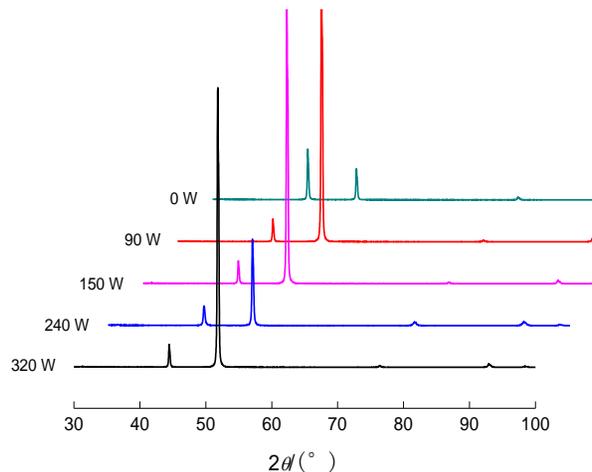


图3 不同超声波功率下镀层的XRD图谱

Fig.3 XRD spectrum of the coatings under different ultrasonic power

表2 不同超声波功率下镀层衍射峰对应的衍射角和晶面指数

Tab.2 Diffraction Angle and crystal surface index of the coatings under different ultrasonic power

超声波功率/W	衍射角/(°)	晶面指数
0	44.460	(111)
	51.821	(200)
	92.920	(311)
90	44.499	(111)
	51.820	(200)
	92.920	(311)
150	44.459	(111)
	51.819	(200)
	92.882	(311)
240	44.500	(111)
	51.819	(200)
	92.979	(311)
320	44.480	(111)
	51.821	(200)
	92.959	(311)

以(200)晶面为例,计算晶格常数。不同超声波功率下镀层晶格常数均为1.96 Å左右,表明超声

波功率提高对镀层晶格常数基本没有影响。

2.3 镀层耐蚀性

图5所示为不同超声波功率下镀层的腐蚀速率。从图5可以看出,在0~240 W的范围内,超声波功率提高伴随着腐蚀速率逐渐减小,相应地从 $2.72 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{mm}^2 \cdot \text{d})$ 减小到 $1.23 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{mm}^2 \cdot \text{d})$ 。而在240~320 W的范围内,超声波功率提高伴随着腐蚀速率有所增大,当超声波功率提高到320 W时,腐蚀速率为 $1.48 \times 10^{-2} \text{ mg}/(\text{mm}^2 \cdot \text{d})$,与超声波功率为240 W时的腐蚀速率相比增大了约20%。

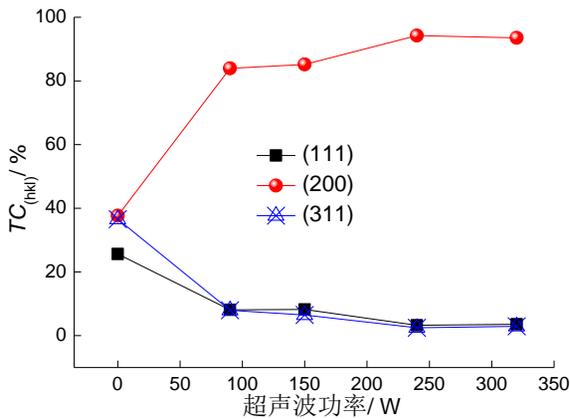


图4 不同超声波功率下镀层各晶面的织构系数

Fig.4 Texture coefficient of each crystal surface of the coatings under different ultrasonic power

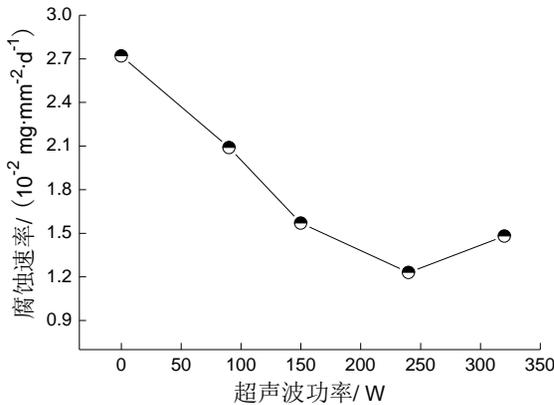


图5 不同超声波功率下镀层的腐蚀速率

Fig.5 Corrosion rate of the coatings under different ultrasonic power

图6、7所示分别为不同超声波功率下镀层的阻抗谱测试结果及拟合得到的电荷转移电阻。综合图6和图7看出,在0~240 W的范围内,超声波功

率提高伴随着容抗弧半径和电荷转移电阻增大,例如,超声波功率为0时,镀层容抗弧半径最小,电荷转移电阻仅为 $1.46 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,而超声波功率为240 W时,镀层容抗弧半径最大,电荷转移电阻增大到 $3.34 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。而在240~320 W的范围内,超声波功率提高伴随着容抗弧半径和电荷转移电阻减小。综合以上分析,适当提高超声波功率有利于改善镀层的耐蚀性,且当超声波功率为240 W时,镀层的耐蚀性相对最好。

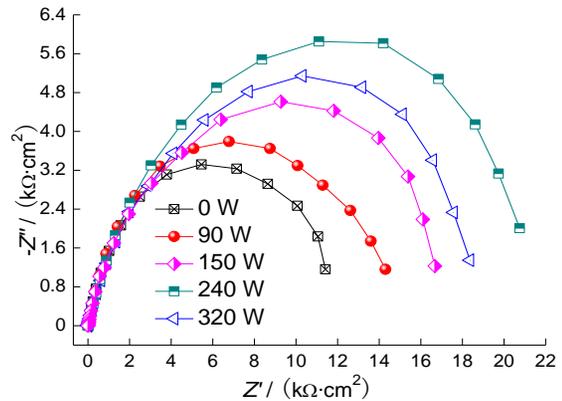


图6 不同超声波功率下镀层的阻抗谱测试结果

Fig.6 Impedance spectrum test results of the coatings under different ultrasonic power

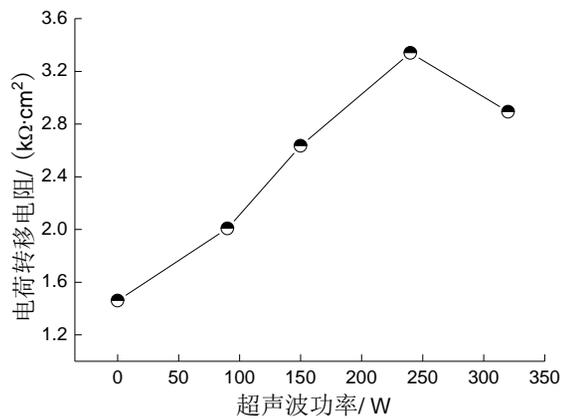


图7 不同超声波功率下镀层的电荷转移电阻

Fig.7 Charge transfer resistance of the coatings under different ultrasonic power

3 结论

(1)超声波功率提高对镀层表面形貌和耐蚀性都有一定的影响,但是对镀层衍射峰的数量、位置

以及晶格常数基本没有影响。

(2)适当提高超声波功率有利于改善镀层表面形貌,并提高镀层中 SiO_2 颗粒含量,从而使镀层的耐蚀性逐步改善。但超声波功率超过一定范围后,镀层中 SiO_2 含量降低,镀层表面形貌也随之变差,导致耐蚀性下降。当超声波功率为240 W时,镀层表面形貌和耐蚀性相对最好,该镀层适合应用在屏蔽罩上,有望进一步改善屏蔽罩的耐蚀性。

参考文献

- [1] 戴国勇. 1J50软磁合金筒形件流动旋压成形方法研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [2] 冯筱珺, 阚洪敏, 魏晓冬, 等. 电沉积制备镍基复合镀层的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 75-82.
Feng X J, Kan H M, Wei X D, et al. Research progress of Ni-based composite coatings prepared by electrodeposition[J]. Surface Technology, 2017, 46(5): 75-82 (in Chinese).
- [3] Bostani B, Ahmadi N P, Yazdani S, et al. Co-electrodeposition and properties evaluation of functionally gradient nickel coated ZrO_2 composite coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(1): 66-76.
- [4] Shanmugasamy S, Balakrishnan K, Subramania A. Development of CeO_2 nanorods reinforced electrodeposited nickel nanocomposite coating and its tribological and corrosion resistance properties[J]. Journal of Rare Earths, 2018, (12): 1319-1325.
- [5] 李保松, 张文, 环宇星, 等. 海工机械Ni-Co/SiC纳米复合镀层微观结构及耐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(5): 1509-1516.
Li B S, Zhang W, Huan Y X, et al. Microstructure and corrosion resistance of Ni-Co/SiC nanocomposite coating for marine machinery[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(5): 1509-1516 (in Chinese).
- [6] 魏欣, 孙玥, 戴懿. 超声波辅助化学镀镍-钨合金镀层性能的研究[J]. 电镀与环保, 2018, 38(6): 54-56.
Wei X, Sun Y, Dai Y. Study on properties of Ni-W alloy coatings prepared by ultrasonic-assisted electroless deposition[J]. Electroplating & Pollution Control, 2018, 38(6): 54-56 (in Chinese).
- [7] Jin H, Chen L J, Zhou X Y, et al. Effect of ultrasonic power on corrosion resistance and hardness of Ni-Co- Al_2O_3 nanocomposite coatings[J]. Metalurgija, 2018, 57(4): 269-271.
- [8] 宋畅. 减小微电铸层残余应力的机理与方法[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [9] Gyawali G, Lee S W. Effect of SiC and h/BN codeposition on microstructural and tribological properties of Ni-SiC-h/BN composite coatings[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2015, 16(2): 213-217.
- [10] 张岩, 马春阳, 夏法锋. 脉冲电沉积Ni-SiC纳米复合镀层耐磨性的研究[J]. 电镀与环保, 2019, 39(4): 10-12.
Zhang Y, Ma C Y, Xia F F. Study on wear resistance of Ni-SiC nano-composite coatings prepared by pulse electrodeposition[J]. Electroplating & Pollution Control, 2019, 39(4): 10-12 (in Chinese).
- [11] Fan H, Zhao Y P, Wang S K, et al. Effect of jet electrodeposition conditions on microstructure and mechanical properties of Cu- Al_2O_3 composite coatings[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, (105): 4509-4516.
- [12] 何杰, 吴蒙华, 贾卫平. Ni-ZrO₂-CeO₂二元纳米复合镀层摩擦磨损及耐蚀性研究[J]. 功能材料, 2018, 49(1): 1102-1107.
He J, Wu M H, Jia W P. Corrosion resistance and tribological properties of Ni-ZrO₂-CeO₂ binary nanocomposite coatings[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(1): 1102-1107 (in Chinese).