

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.09.003

某半刚性电缆组件腐蚀分析与防护

仝晓刚*

(西南电子技术研究所, 四川 成都 610036)

摘要: 针对某项目半刚性电缆外壳腐蚀问题, 采用扫描电镜和能谱仪对出现腐蚀现象的电缆进行了镀层厚度、腐蚀形貌以及腐蚀产物成分的分析测试。结果表明: 刚性电缆组件铜管采用电镀镍工艺, 镀层厚度约 15 μm ; 半刚性电缆镀层表面出现了呈岛状分布的腐蚀产物, 形成的腐蚀产物膜存在裂纹和腐蚀孔。镍镀层的腐蚀产物可能是 Ni^{2+} 的氯化物、碱盐; 铜基体的腐蚀产物可能是 Cu^+ 、 Cu^{2+} 的氧化物以及碱盐。最后, 采用高耐蚀镀镍工艺解决了半刚性电缆的腐蚀问题, 满足了我国恶劣环境机载电子装备的环境适应性要求。

关键词: 半刚性电缆; 镀镍; 腐蚀; 机载电子装备

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A

Corrosion Analysis and Protection of a Semi-Rigid Cable Assembly

TONG Xiaogang*

(Southwest Institute of Electronic Technology, Chengdu 610036, China)

Abstract: Aiming at the corrosion problem of semi-rigid cable shell in a project, the coating thickness, corrosion morphology and composition of corrosion product of the corroded cable were analyzed and tested by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that electroless nickel plating process is adopted to the copper tube of rigid cable, and the coating thickness is about 15 μm . There are island shaped corrosion products on the surface of semi-rigid cable coating, and the formed corrosion product has cracks and corrosion holes. The nickel layer corrosion may be chloride and alkali salt of Ni^{2+} , the cable copper substrate corrosion is oxide and alkali salt of Cu^+ and Cu^{2+} . Finally, the corrosion of semi-rigid cable was solved by high corrosion-resistant nickel plating process. And the technology meets environmental suitability of airborne electric equipment, which serviced on severe atmosphere.

Keywords: semi-rigid cable; nickel plating; corrosion; airborne electronic device

电连接器作为连接高速传输系统各部分的基本元件, 其阻抗匹配对整个高速传输系统的信号完整性有重大的影响^[1]。在高铁领域, 电连接器长期暴露在外界环境中, 故对其绝缘性能要求较高^[2]。特别是近年来由于毫米波技术的发展, 对半刚性电缆连接器组件的需求日益扩大。半刚性电缆组件具有损耗小、辐射小、电磁兼容性好的特点, 在整机设备

中易布线, 可在较高的频率范围内工作^[3], 因而其在毫米波产品中应用广泛, 其性能直接影响整机装备的性能。

笔者单位某型号产品的半刚性电缆组件在安徽芜湖地区、江苏无锡地区出现了铜金属外壳腐蚀的现象。在工业大气环境下, 空气中 SO_2 含量相对较高, 其被公认是影响金属腐蚀的主要污染因素^[4]。

收稿日期: 2020-08-10

修回日期: 2022-05-22

作者简介: 仝晓刚(1984—), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事电子设备防护研究, email: tongxiaogang7@163.com

污染的空气、盐颗粒可以吸附或沉积在印制电路组件的铜物质表面,造成线路或者器件的腐蚀^[5]。目前还没有相关文献报道有关半刚性电缆金属外壳大气腐蚀的问题。为了解决某型产品的半刚性电缆金属外壳腐蚀问题,采用扫描电镜、能谱仪对其腐蚀情况进行了分析,在此基础上提出了该问题的解决方案并采用中性盐雾实验进行了结果验证。

1 试样制作

采用剪钳把问题半刚性电缆腐蚀部分制成长度约为1 cm的测试试样。试样数量3个,其中2个进行形貌观察和腐蚀成分分析,1个进行镀层厚度测试及镀层成分分析。

采用无水乙醇对样品表面进行轻微擦拭,确保不能破坏腐蚀产物。采用金相镶嵌机把测试试样封起来,便于测试线缆金属镀层厚度。

无水乙醇为分析纯,生产单位为广东光华科技有限公司;金相镶嵌机为苏州西恩士工业科技有限公司的SinPRESS 860全自动精密镶嵌机。

2 实验

半刚性电缆组件由陕西华大科技股份有限公司生产,其型号为JSMA-JWB2-T/JSMA-JWB2-T-112型。半刚性电缆结构复杂,外壳为无缝铜管,绝缘层为聚四氟乙烯,内导体为无氧铜线。本次出现腐蚀的部位是其无缝铜管外壳,该外壳表面有镀层防护。由于其组成的复杂性,无法采用制作金相试样的方式测试其厚度,因而借助能谱仪采用线扫描的方式测试其无缝铜管表面金属元素的分布情况,从而间接获知镀层组成及其厚度。

采用扫描电子显微镜(SEM,日本JEOL JSM-5600LV)观察半刚性电缆组件无缝铜管表面的腐蚀形貌。研究了腐蚀、无腐蚀的试样两组,其中腐蚀后的试样两个,没有腐蚀的试样一个。腐蚀后的试样选取一个研究了去除腐蚀产物后的形貌。

采用能谱仪(EDS,英国Oxford IE300X)对腐蚀部分的腐蚀产物进行了成分分析。

采用中性盐雾实验验证了改进工艺后的半刚性电缆组件的耐蚀性,盐雾实验箱采用苏试JX1220型。实验条件为常温25℃,相对湿度40%~60%。

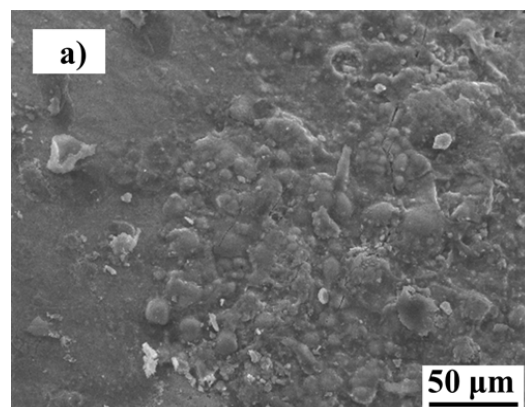
电缆改进工艺为先电镀酸性硫酸铜5 μm,然后化学镀高耐蚀镍10 μm。

3 实验结果及分析

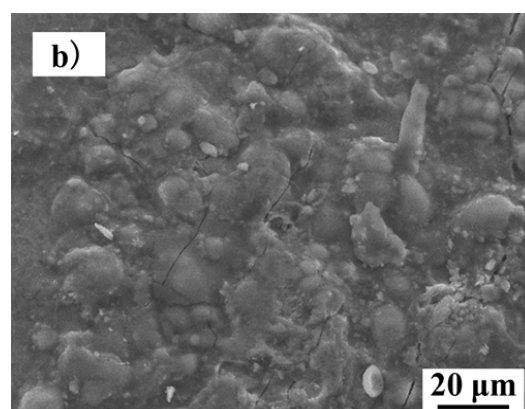
为了掌握半刚性电缆无缝铜管的腐蚀机理以及产物,同时为了针对性解决半刚性电缆组件的腐蚀隐患,对实验结果进行了分析,在此基础上验证了该线缆铜外壳的改进防护工艺。

3.1 去除腐蚀产物前腐蚀形貌及能谱分析

从图1和图2两个试样的腐蚀形貌图可以看出其腐蚀形貌比较类似。两个试样的表面都存在明显的呈岛状分布的腐蚀产物。腐蚀产物表面比较疏松,随意堆积,其表面存在裂纹和腐蚀孔。



(a) 放大倍数500×



(b) 放大倍数1000×

图1 试样1的腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion morphology of sample 1

两个试样腐蚀部位能谱分析结果如表1所示。从表1可以看出,试样1和试样2腐蚀产物的元素种类大致相似,但试样2多了C元素。试样1的腐蚀产物主要成分为O、Ni和Cu,其次含有Na、K、S和Cl;

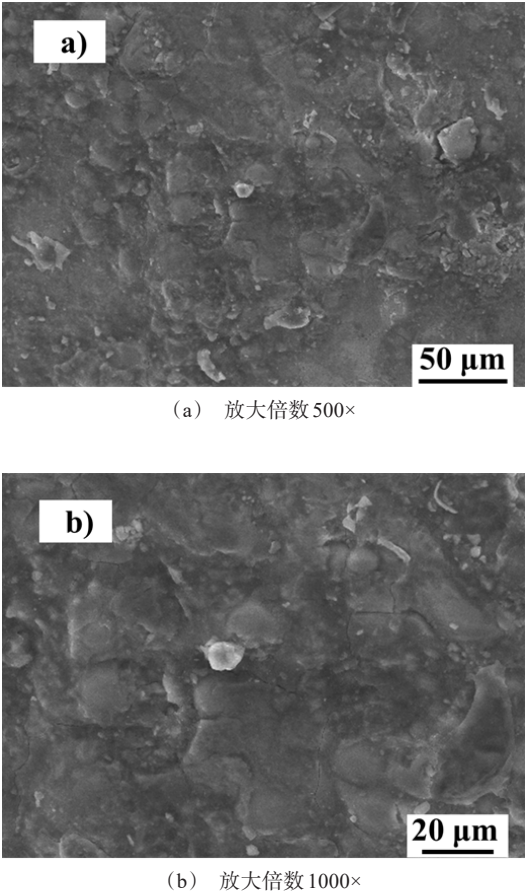


图2 试样2的腐蚀形貌
Fig.2 Corrosion morphology of sample 2

试样2的腐蚀产物主要成分为O、Ni、C和Cu,其次含有Na、K、S和Cl。

常用触点材料在室内环境自然暴露后,镍镀层表面形成了离散的岛状腐蚀产物,其主要成分为C、N、O、S、Cl、Ni和Cu^[6]。林雪燕^[7]等在研究中也发现

镀镍层的连接器表面在空气中腐蚀后,其腐蚀产物中的元素含量按高低依次为O、C、Ni、Cl、Cu和S,与本次分析结果基本一致。于华强^[8]等的研究表明铜发生腐蚀时,生成双层膜,内层为Cu₂O,外层为CuO;且受溶解氧和pH的影响,两种氧化物会不同程度溶解生成Cu₂CO₃(OH)₂。崔志国^[9]等的研究表明TP2铜在在10%盐溶液和10%硫酸溶液中腐蚀后的产物主要为CuCl、CuSO₄(H₂O)₅。刘琦^[10]等的研究表明连接器在Cl⁻作用下的电化学腐蚀生产的镍盐主要是NiCl₂、Ni(OH)₂。

结合腐蚀环境、能谱分析结果以及前人研究情况,试样1镍镀层腐蚀产物可能是Ni²⁺的碱盐、氯化物,因为Ni²⁺最稳定;铜基体的腐蚀产物主要是Cu⁺、Cu²⁺的氧化物。试样2的腐蚀产物中镍盐和铜盐中可能增加了硫酸盐、碳酸盐。

3.2 去除腐蚀产物后腐蚀形貌及能谱分析

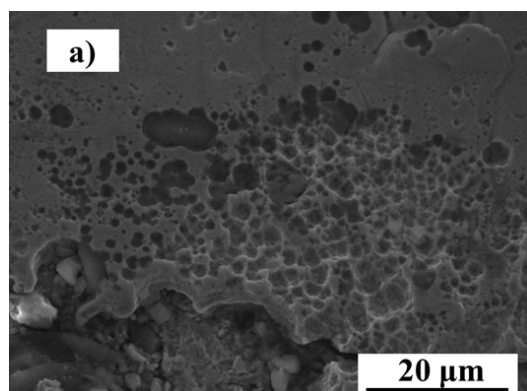
用橡皮擦除试样2表面的腐蚀产物后,得到的试样的腐蚀形貌见图3。从图3可以看出,试样2表面出现了蜂窝状的腐蚀坑,且部分腐蚀坑连通。因而,该产品的腐蚀过程是试样表面先形成点蚀,后不断在纵向和横向发展,形成腐蚀孔和腐蚀坑。显然,腐蚀沿横向的发展比纵向更快,形成腐蚀坑的深度小于腐蚀坑的大小。

林雪燕^[7]认为空气中腐蚀性气体以及金属粒子等颗粒溶解在试样表面的水膜中形成电解液,电解液由试样表面微孔进入其底部,在微孔中形成原电池而产生腐蚀产物。由于腐蚀产物的体积较大,就沿着微孔蔓延至表面,形成一个包围腐蚀核的腐蚀产物圈。岛状或圈状腐蚀产物的形成过程见图4。

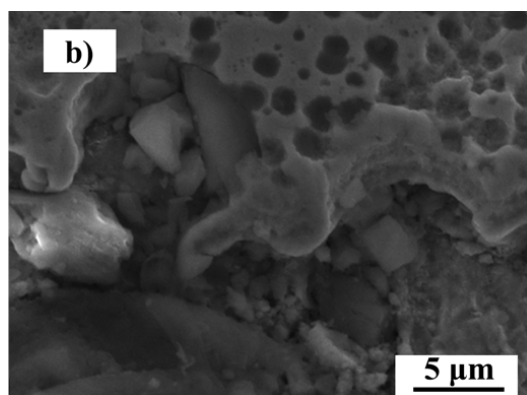
另外,对其腐蚀部位进行了能谱分析,结果发现

表1 能谱分析结果
Tab.1 EDS analysis results

序号	元素种类	试样1		试样2	
		质量百分比/(wt.%)	原子百分比/(at.%)	质量百分比/(wt.%)	原子百分比/(at.%)
1	C	—	—	20.68	32.50
2	O	30.88	60.54	48.02	56.66
3	Na	1.26	1.72	0.75	0.62
4	S	3.36	3.29	1.06	0.62
5	Cl	1.43	1.26	0.48	0.26
6	K	0.65	0.52	0.45	0.22
7	Ni	45.63	24.38	25.99	8.36
8	Cu	16.80	8.29	2.57	0.76



(a) 放大倍数2000×



(b) 放大倍数5000×

图3 剥离腐蚀产物后试样2的微观形貌

Fig.3 SEM image of sample 2 after stripping corrosion products

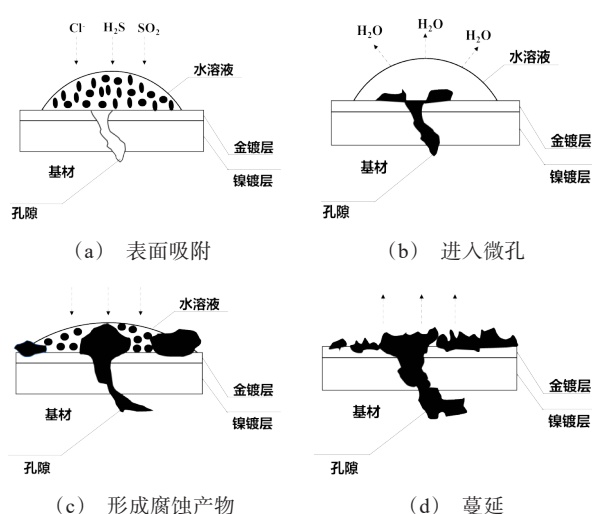


图4 铜管的腐蚀过程

Fig.4 Corrosion process of copper tuber

腐蚀坑内的元素组成包括Cu、Ni、O和Ga, Ga可能来自于大气中的灰尘。值得注意的是Cu的含量远大于Ni, 这也说明试样表面的Ni镀层已经腐蚀破坏, 或Ni镀层经过腐蚀后其厚度显著减少。

表2 试样2剥离腐蚀产物后的能谱分析结果

Tab.2 EDS analysis results of sample 2 after stripping corrosion products

序号	元素种类	重量百分比/(wt.%)	原子百分比/(at.%)
1	O	2.30	8.36
2	Ga	2.97	4.31
3	Ni	5.18	5.15
4	Cu	89.56	82.18

3.3 半刚性电缆无缝铜管表面镀层及厚度

为了更进一步地分析半刚性电缆无缝铜管腐蚀成因, 采用线扫描的方式测试了其镀层厚度和结构。从图5可以看出半刚性电缆铜管表面只进行了电镀镍, 其厚度为15 μm。由于铜的标准电极电位为+0.52 V, 镍的为-0.25 V, 因而这种镀层组合会加速电缆外壳金属铜基体腐蚀, 这应该是半刚性电缆铜管腐蚀的主要原因。

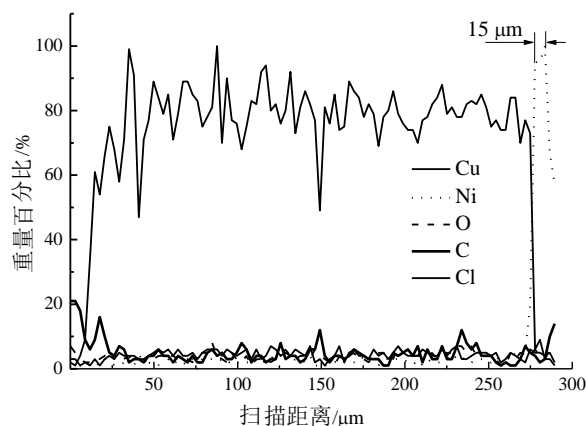


图5 线扫描结果

Fig.5 Line scan result

3.4 改进工艺及验证

针对半刚性电缆的腐蚀问题, 对其无缝铜管的镀覆工艺进行了改进。采用致密性和耐蚀性更好的酸性硫酸铜打底5 μm, 然后化学镀高耐蚀镍10 μm。化学镍镀层的致密性优于电镀镍。化学镍镀层和酸性硫酸铜的电位差更小, 减少了二者之间的电位差, 从而减少电缆金属外壳的腐蚀倾向。

采用GJB150.11A—2009的方法对半刚性电缆

进行了192 h的中性盐雾实验。盐雾实验结果表明采用改进工艺制成的半刚性电缆表面无缝铜管没有出现腐蚀,改进工艺得到了验证。

4 结论

(1)从半刚性电缆的腐蚀形貌和能谱分析结果来看,其无缝铜管表面上吸附腐蚀性气体和金属粒子形成电解液。然后电解液通过镀镍层的微孔流入到微孔底部产生了腐蚀,腐蚀物堆积蔓延至电缆金属课题表面,形成了岛状的腐蚀产物。

(2)从线扫描的分析结果来看,半刚性电缆无缝铜管表面腐蚀的根本原因是由于镀层和基体的电位差过大造成的。

(3)采用电镀酸性硫酸铜 $5\text{ }\mu\text{m}$,化学镀高耐蚀镍 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的方法缩减了二者之间的电位差,解决了半刚性电缆无缝铜管的腐蚀问题。改进工艺通过了192 h中性盐雾实验的考核验证。

参考文献

- [1] 梁云忠,李红,伍权,等. 高速传输连接器差分阻抗优化[J]. 电子测量与仪器学报, 2017, 39(3): 481-484.
- [2] 徐天天. 温变环境下车载半刚性电缆终端层间应力分布及变化的机理研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2020.
- [3] 田波. 半刚性电缆组件可靠性技术研究[J]. 电子机械工程, 2004, 20(3): 22-23.
- [4] 吴红艳,赵艳敏,艾峥嵘,等. 高强度耐候钢在模拟工业大气环境下的腐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(11): 150-154.
- [5] Wan S, Liao B K, Dong Z H, et al. Comparative investigation on copper atmospheric corrosion by electrochemical impedance and electrical resistance sensors[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31: 3024-3038.
- [6] 周怡琳,章继高. 常用触点材料表面腐蚀物微动电特性研究[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(4): 9-11.
- [7] 林雪燕. 连接器触点表面的大气腐蚀[D]. 北京: 北京邮电大学, 2002.
- [8] 于华强,孟新静,葛红花. 定子线圈在内冷水中的腐蚀与控制[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(10): 62-67.
- [9] 崔志国,鲁海洋,于海然,等. 不同处理状态的高速列车用TP2铜导体腐蚀行为研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(3): 124-128.
- [10] 刘琦,郁大照,王琳,等. 航空连接器海洋环境加速试验与腐蚀仿真研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(11): 18-27.