

水置换型缓蚀剂对印制电路板 腐蚀行为的影响及作用机理

谭晓明, 战贵盼, 张丹峰, 彭志刚, 王安东

(海军航空大学青岛校区, 山东 青岛 266041)

摘要: 目的 研究 Super CORR-A 水置换型缓蚀剂对典型印制电路板腐蚀行为的影响及其作用机理。方法 基于实测的舰载机电子设备舱环境数据, 考虑印制电路板腐蚀敏感的湿热、盐雾和酸性大气等因素, 编制了加速腐蚀试验环境谱, 针对喷涂和未喷涂缓蚀剂的无铅喷锡印制电路板开展了 14 个周期的加速腐蚀试验, 以宏观和微观腐蚀形貌、腐蚀损伤尺寸、接触电阻以及绝缘电阻为指标参数, 表征了印制电路板腐蚀行为, 分析了缓蚀剂对印制电路板腐蚀行为的影响, 运用扫描 Kelvin 探针技术和红外光谱技术揭示了缓蚀剂腐蚀防护作用机理。**结果** 未腐蚀时, 缓蚀剂使得印制电路板接触电阻增大 0.077%~0.224%, 绝缘电阻降低 1.99%~4.21%, 缓蚀剂对其电气性能影响很小。对于未喷涂缓蚀剂的印制电路板, 第 3 周期, 呈典型局部腐蚀现象, 焊盘有 1/3 的面积发生腐蚀; 第 5 周期, 发生明显的均匀腐蚀, 焊盘 80% 的面积发生腐蚀; 第 14 周期, 基材全部失去原有的光泽度, 焊盘完全腐蚀, 表面覆盖有一层较厚的腐蚀产物, 通孔被红棕色腐蚀产物覆盖。对于喷涂缓蚀剂的印制电路板, 腐蚀程度明显较轻, 第 14 周期, 插接件出现轻微的腐蚀, 内部附着有浅绿色腐蚀产物。第 14 周期, 喷涂缓蚀剂的印制电路板焊盘最大腐蚀深度和宽度分别为未喷涂缓蚀剂试样的 52.5% 和 24.3%。第 0~5 周期, 喷涂和未喷涂缓蚀剂印制电路板接触电阻差值较小; 第 5~14 周期, 喷涂和未喷涂缓蚀剂的印制电路板接触电阻差值逐渐增大, 第 14 周期时, 缓蚀剂使得印制电路板接触电阻变化量降低了 57.20%~82.87%。第 14 周期, 喷涂缓蚀剂印制电路板绝缘电阻大于 12.5 GΩ, 仍具有较高的绝缘性能; 而未喷涂缓蚀剂的印制电路板绝缘电阻变化幅度较大, 降低了 2 个数量级, 仅为 0.66~1.75 GΩ, 基本达到失效状态。**结论** Super CORR-A 缓蚀剂对印制电路板初始电气性能的影响很小, 缓蚀剂中含有多官能团, 具有良好的水置换能力、渗透能力和成膜能力, 能有效抑制和减缓印制电路板的腐蚀, 可以有效延长其使用寿命。

关键词: 印制电路板; 水置换型缓蚀剂; 加速腐蚀试验; 接触电阻; 绝缘电阻; 腐蚀机理

中图分类号: TG174.42; V243 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0311-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.033

Effects of Water-displacing Corrosion Preventive Compound on Corrosion Behavior of Printed Circuit Board and Mechanism

TAN Xiao-ming, ZHAN Gui-pan, ZHANG Dan-feng, PENG Zhi-gang, WANG An-dong

(Qingdao Branch Campus of Naval Aeronautical University, Qingdao 266041, China)

收稿日期: 2020-08-15; 修订日期: 2020-11-17

Received: 2020-08-15; Revised: 2020-11-17

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

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

引文格式: 谭晓明, 战贵盼, 张丹峰, 等. 水置换型缓蚀剂对印制电路板腐蚀行为的影响及作用机理[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 311-321.

TAN Xiao-ming, ZHAN Gui-pan, ZHANG Dan-feng, et al. Effects of water-displacing corrosion preventive compound on corrosion behavior of printed circuit board and mechanism[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 311-321.

ABSTRACT: The work aims to analyze the effect and mechanism of Super CORR-A water-displacing corrosion preventive compound (CPC) on the corrosion behavior of typical printed circuit board. Based on the measured environmental data of electronic equipment cabin of shipboard aircraft, the environmental spectrum of accelerated corrosion test is compiled, considering the humidity, heat, salt fog and acid atmosphere sensitive to PCB corrosion. Fourteen cycles of accelerated corrosion tests are carried out for PCB which are not sprayed or sprayed with corrosion preventive compound. The corrosion behaviors of printed circuit boards are characterized by macroscopic and microscopic corrosion morphology, corrosion size, contact resistance and insulation resistance. The effects of corrosion preventive compound on the corrosion of printed circuit boards are analyzed. The mechanism of corrosion protection is revealed by scanning Kelvin probe technique and infrared spectroscopy. The results show that, without corrosion, the corrosion preventive compound increases the contact resistance of PCB by 0.075%~0.224%, and decreases the insulation resistance by 1.99%~4.12%. The corrosion inhibitor has little effect on its electrical performance. For the PCB without corrosion preventive compound, in the 3rd cycle, the typical local corrosion phenomenon occurs; in the 5th, 80% of the pad area is corroded; in the 14th cycle, the original gloss of the substrate was lost, the pad is completely corroded. The surface is covered with a thick layer of corrosion, and the through-hole was covered by reddish brown corrosion products. For the PCB sprayed with corrosion preventive compound, the corrosion degree is obviously lighter. In the 14th cycle, the connector appears obvious corrosion, and there are light green corrosion products inside. In the 14th cycle, the maximum corrosion depth and width of PCB pad sprayed with corrosion preventive compound are only 52.5% and 24.3% of that of the untreated one. In the 0~5th cycle, the contact resistance difference between spraying and not spraying corrosion preventive compound is small; in the 5th~14th cycle, the contact resistance difference between spraying and not spraying corrosion preventive compound gradually increases. And at the 14th cycle, the corrosion preventive compound makes the change of contact resistance of PCB decreases by 57.20%~82.87%. After the corrosion test, the insulation resistance of PCB sprayed with corrosion preventive compound remains above 12.5 GΩ, which still has good insulation performance. However, the insulation resistance of PCB without spraying corrosion preventive compound changed greatly. After 14th cycle of corrosion, the insulation resistance decreased by 2 orders of magnitude compared with the 0 cycle, being only 0.66~1.75 GΩ, and basically reached the failure state. Therefore, the Super CORR-A corrosion preventive compound has little effect on the initial electrical performance of PCB. The corrosion preventive compound contains many functional groups, and has good water displacement ability, permeability and film-forming ability, which can effectively inhibit and slow down the corrosion of PCB and effectively extend its service life.

KEY WORDS: printed circuit board; water-displacing corrosion preventive compound (CPC); accelerated corrosion testing; contact resistance; insulation resistance; corrosion mechanism

资料表明,一半以上的电子元器件的故障和失效源于腐蚀环境因素影响^[1]。舰载机大部分时间停放在母舰甲板或机库内^[2-3],机载电子设备中的印制电路板会遭受飞溅海水、海洋盐雾、湿热、飞机发动机尾气中NO_x和SO₂酸性气体等恶劣环境的侵蚀作用^[4-5],且带有盐雾粒子的湿气侵入后不易排出,使得印制电路板遭受盐雾等介质的侵蚀时间更长^[6],腐蚀程度和倾向更大,极易导致线路发生老化断裂,引脚、元器件等发生严重腐蚀,出现脱落现象,引起印制电路板导电性能和绝缘性能的劣化,甚至造成短路或者断路现象,对机载电子设备的功能和性能带来不利影响,显著降低了舰载机的任务成功率和战备完好率。

美国和英国等北约国家充分认识到提高电子设备的耐腐蚀能力,是保证其工作正常的关键,因此十分重视军用飞机(尤其是舰载机)上电子设备的腐蚀防护与控制问题。除了在电子设备设计研制中通过合理选材、抗腐蚀设计等防护措施之外,在使用维护阶

段及时喷涂缓蚀剂(Corrosion preventive compound, CPC)也是非常重要的腐蚀控制措施^[7-9],实践证明这是一种成本低、操作简便、安全有效的减缓或抑制电子设备腐蚀的方法^[10-12]。美、英海军研发了多种不同类别的缓蚀剂,并将其列为舰载机腐蚀控制维护技术的一项重要内容,已在多个机型得到广泛应用^[13-15]。其中,英国Environ Tech公司研发的Super CORR-A是一种超薄型、软膜、水置换型缓蚀剂,符合美军标MIL-DTL-87177B的要求,广泛应用于电连接器、继电器、印制电路板以及其他航空电子元器件中,可以有效提高航空电子元器件的耐蚀性能。我国也相继研发了适用于电子设备或飞机结构的各种硬膜或软膜缓蚀剂,如DJB-823保护剂、TFHS-20缓蚀剂等电子设备型缓蚀剂,以及TFHS-15缓蚀剂等结构用硬膜缓蚀剂^[16-21],并进行了相关的研究。例如,文献[17-19]分析了DJB-823保护剂和TFHS-20缓蚀剂等对电连接器腐蚀行为的影响,研究表明,TFHS-20缓蚀剂是

一种湿膜、水置换型缓蚀剂, 主要由高黏度机油和抗氧化、防腐以及水置换等多种添加剂制成, 具有良好的防护作用。孙祚东等^[21]分析研究了缓蚀剂对飞机结构铝合金腐蚀行为的影响, 结果表明, 试验用缓蚀剂可以应用于军用飞机内部, 对腐蚀的发展有明显的抑制作用。但经分析调研可知, 电子设备型缓蚀剂在我军机载电子设备中并没有得到广泛的应用^[20]。究其原因, 一是适用于航空电子设备和元器件的缓蚀剂产品较少; 二是并没有就缓蚀剂对航空电子设备和元器件的影响进行系统研究, 不能确定缓蚀剂是否会对其功能和性能带来不利影响; 三是未能对缓蚀剂在抑制航空电子设备和元器件腐蚀方面进行深入研究, 缺乏定量结论。因此, 针对军用飞机服役环境, 开展缓蚀剂条件下航空电子设备和元器件的加速腐蚀试验研究, 分析缓蚀剂对其腐蚀行为的影响以及作用机理, 具有非常重要的现实意义。

本文以典型印制电路板和 Super CORR-A 水置换型缓蚀剂为研究对象, 针对舰载机服役的海洋环境, 开展 Super CORR-A 缓蚀剂条件下印制电路板的加速腐蚀试验研究, 采用宏观和微观腐蚀形貌、腐蚀尺寸、接触电阻、绝缘电阻等参数, 表征印制电路板腐蚀行为, 借助扫描 Kelvin 探针技术分析喷涂和未喷涂缓蚀剂印制电路板的表面电位分布的变化情况, 并利用傅里叶红外光谱分析技术探测分析 Super CORR-A 缓蚀剂主要官能团组成, 揭示其缓蚀作用机理。

1 试验

1.1 印制电路板制备

研究对象为典型印制电路板, 基板材料为 FR-4, 厚度为 1 mm, 铜箔厚度为 30 μm。表面处理工艺为热风整平无铅喷锡, 镀层厚度为 10 μm。制备过程如下:

1) 焊接。采用 20 cm 双头镀锡导线在印制电路板元器件引脚、通孔等部位进行焊接处理, 完成焊接工作。

2) 喷涂缓蚀剂。对印制电路板喷涂 Super CORR-A 缓蚀剂, 喷涂前, 去除印制电路板表面的油污和杂质, 摆晃缓蚀剂罐数下, 在距印制电路板表面 15~20 cm 处喷涂缓蚀剂, 喷涂缓蚀剂后, 印制电路板表面覆有一层薄且均匀的淡黄色膜层。

1.2 试验方法

经分析研究, 海洋环境下影响印制电路板腐蚀的主要气候因素有湿热、盐雾、NO_x 和 SO₂ 等酸性气体、霉菌以及沙尘等, 且印制电路板对湿热、盐雾和酸性大气极为敏感, 在湿热、盐雾和酸性大气等腐蚀介质的侵蚀下, 容易发生腐蚀, 导致电气性能等参数发生改变。例如, 盐雾和 SO₂ 的耦合作用会明显加速印制电路板金属材料的腐蚀, 造成接点接触电阻增大, 降

低印制电路板的可靠性和使用寿命。为研究 Super CORR-A 缓蚀剂对典型无铅喷锡印制电路板腐蚀行为的影响, 实测了 3 年某型机载电子设备舱的温度、湿度等环境数据, 参考 GJB 150.28—009 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。

根据图 1 所示的加速腐蚀环境谱, 针对喷涂和未喷涂 Super CORR-A 缓蚀剂的印制电路板开展了 0~14 周期的加速腐蚀试验。每个周期试验结束后, 清洗表面残留的盐渍, 并用无水乙醇擦洗, 晾干。采用 VICTOR 6310 直流电阻测试仪和 UT512 绝缘电阻测试仪, 测量喷涂和未喷涂缓蚀剂印制电路板的接触电阻和绝缘电阻, 测量 3 次, 取平均值。

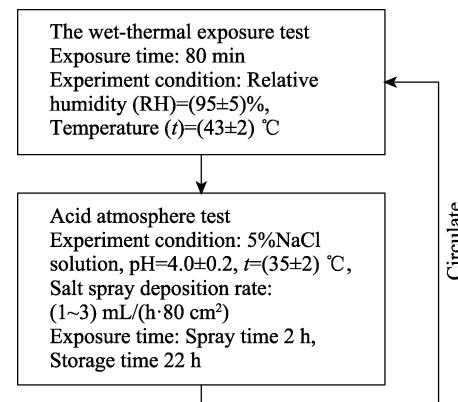


图 1 加速腐蚀试验环境谱
Fig. 1 Accelerated corrosion testing environment spectrum

1.3 微区腐蚀电化学行为测试

采用 VersaSCAN 扫描 Kelvin 探针测试系统对第 0 周期和第 5 周期喷涂和未喷涂缓蚀剂印制电路板的焊盘进行微区电化学分析, 测试其表面 Kelvin 电位分布, 分析其微区电化学特性。选用 Step Scan 扫描模式, 调整探针与印制电路板表面距离为(100±2) μm, 扫描步径为 200 μm, 振动频率为 80 Hz, 振幅为 30 μm, 扫描面积为 1600 μm×2000 μm。

1.4 傅里叶变换红外光谱分析

采用 NICOLET iS50 傅里叶红外光谱分析仪 (FTIR) 对喷涂 Super CORR-A 缓蚀剂的印制电路板进行红外光谱测试, 分析缓蚀剂的官能团组成, 揭示缓蚀剂的腐蚀防护作用机理。测量的光谱区域范围为 400~4000 cm⁻¹, 设定扫描次数为 16, 分辨率为 8 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 宏观腐蚀形貌

图 2 为不同腐蚀周期未喷涂缓蚀剂的印制电路

板宏观腐蚀形貌。由图2可知，随着加速试验时间的增长，未喷涂缓蚀剂的印制电路板腐蚀逐渐加重。第3周期，未喷涂缓蚀剂的印制电路板腐蚀较重，焊盘大约有1/3面积发生腐蚀，表面有明显的黑色腐蚀产物，通孔、引脚、元器件等区域表面有白色腐蚀产物附着，表面较为粗糙，如图2a所示。第5周期，腐蚀现象加剧，焊盘腐蚀面积扩大，焊盘表面80%以上的区域发生腐蚀，黑色腐蚀产物增多、增厚，通孔和元器件引脚表面灰白色腐蚀产物增多，较第3周期印制电路板，第5周期印制电路板基材光泽度明显降低，如图2b所示。第14周期，未喷涂缓蚀剂印制电路板表面全面腐蚀，表面附着有一层较厚的腐蚀产物。

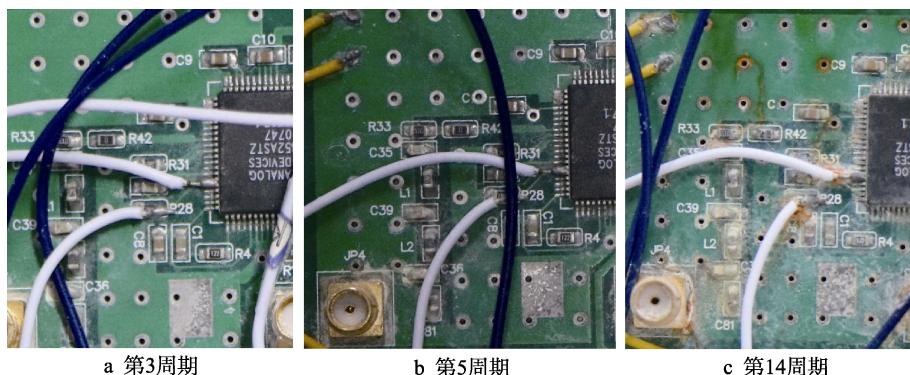


图2 不同腐蚀周期未喷涂 Super CORR-A 缓蚀剂的印制电路板宏观腐蚀形貌

Fig.2 Macroscopic corrosion morphology o f PCB without spraying Super CORR-A CPC: a) 3rd cycle; b) 5th cycle; c) 14th cycle

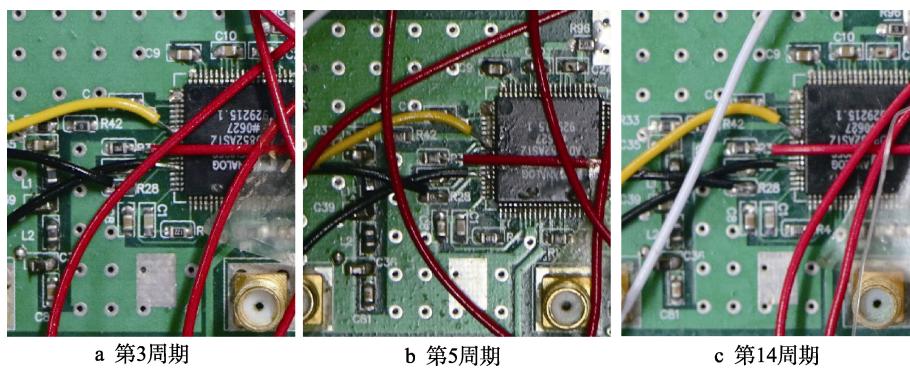


图3 不同腐蚀周期喷涂 Super CORR-A 缓蚀剂的电路板宏观腐蚀形貌

Fig.3 Macroscopic corrosion morphology of PCB sprayed with Super CORR-A CPC: a) 3rd cycle; b) 5th cycle; c) 14th cycle

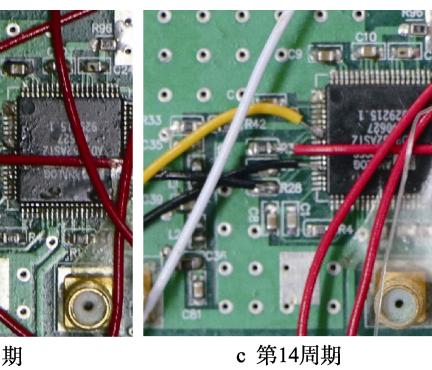
对比分析喷涂和未喷涂Super CORR-A缓蚀剂的印制电路板宏观腐蚀形貌可以看出：(1)腐蚀多从通孔、元器件引脚、元件棱角等区域诱发，并逐步向周围扩展，随着腐蚀周期的延长，整个电路板表面几乎完全发生腐蚀，呈明显均匀腐蚀的特征；(2)Super CORR-A缓蚀剂对印制电路板的腐蚀防护作用十分明显，可以显著提高印制电路板的海洋环境适应性。

2.2 微观腐蚀形貌

图4为第3、第14周期未喷涂缓蚀剂印制电路板的微观腐蚀形貌。其中，图4a—c为第3周期未喷涂缓蚀剂印制电路板的通孔、焊盘和引脚的腐蚀微观

物，基材已彻底失去原有的光泽度，焊盘完全腐蚀，部分通孔有红棕色腐蚀产物覆盖，插接件螺纹表面附着有浅绿色的腐蚀产物，腐蚀比较严重，如图2c所示。

图3为不同腐蚀周期喷涂Super CORR-A缓蚀剂的印制电路板宏观腐蚀形貌。对比分析图2和图3可知，相比未喷涂缓蚀剂印制电路板，喷涂Super CORR-A缓蚀剂印制电路板的腐蚀程度明显较轻。第3周期，基材表面涂层出现轻微起泡现象，如图3a所示；随着腐蚀试验时间的增长，鼓泡数量逐渐增多，第5周期腐蚀形貌如图3b所示；第14周期，插接件出现明显的腐蚀，内部附着有浅绿色腐蚀产物，如图3c所示。



形貌，图4d—f为第14周期未喷涂缓蚀剂印制电路板的腐蚀微观形貌。由图4可知，腐蚀初期，未喷涂缓蚀剂的印制电路板先发生局部腐蚀，然后腐蚀程度加剧，逐渐遍布整个印制电路板表面，发生类似均匀腐蚀的形态。第14周期，未喷涂缓蚀剂印制电路板的通孔表面覆盖有一层红棕色的腐蚀产物，焊盘表面覆盖有一层较厚的腐蚀产物，引脚处也发生了较为严重的腐蚀，局部区域覆盖有红棕色腐蚀产物，印制电路板表面较为粗糙。

图5为第14周期喷涂Super CORR-A缓蚀剂的印制电路板微观腐蚀形貌。从图5可知，第14周期时，喷涂缓蚀剂印制电路板腐蚀较轻，零星分布些许点蚀。

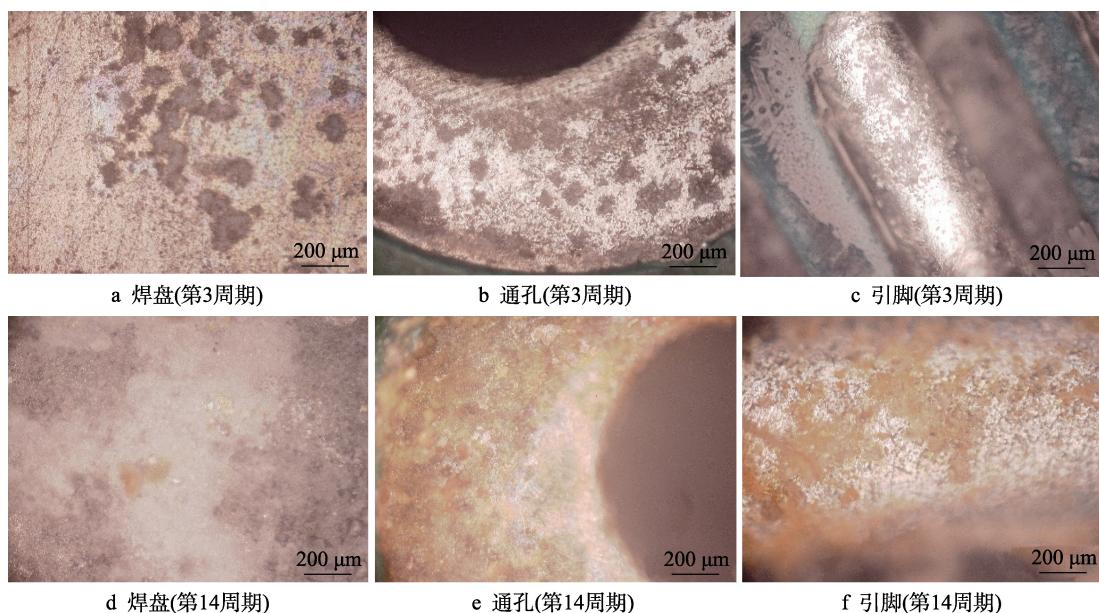


图 4 第 3 和第 14 周期未喷涂 Super CORR-A 缓蚀剂的印制电路板微观腐蚀形貌

Fig.4 Miroscopic corrosion morphology of PCB without spraying Super CORR-A CPC: a) pad (3rd cycle); b) through hole (3rd cycle); c) pin (3rd cycle); d) pad (14th cycle); e) through hole (14th cycle); f) pin (14th cycle)

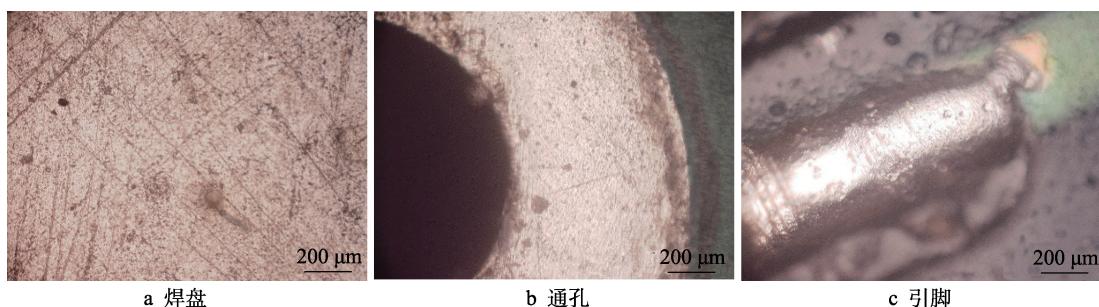


图 5 第 14 周期喷涂 Super CORR-A 缓蚀剂的电路板微观腐蚀形貌

Fig.5 Microscopic corrosion morphology of PCB sprayed with Super CORR-A CPC: a) pad; b) through hole; c) pin

2.3 腐蚀损伤尺寸

图 6 为第 14 周期喷涂和未喷涂印制电路板焊盘表面腐蚀损伤三维形貌。结果表明, 未喷涂缓蚀剂的试样, 焊盘表面凹凸不平, 起伏较大, 腐蚀最大

深度约为 32.6 μm , 腐蚀最大宽度为 494.7 μm , 腐蚀较为严重; 而喷涂缓蚀剂的试样的腐蚀最大深度大约为 17.1 μm , 腐蚀最大宽度为 120.2 μm 。经分析, 后者最大深度为前者的 52.5%, 最大宽度为前者的 24.3%。

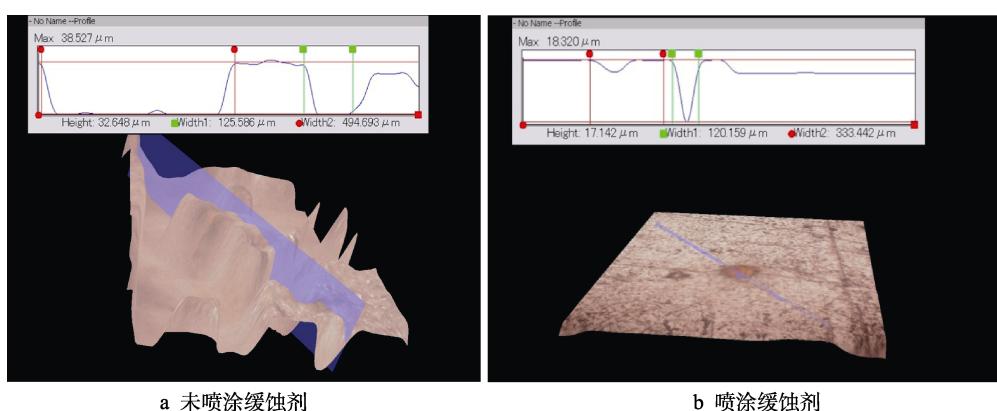


图 6 第 14 周期喷涂和未喷涂印制电路板的三维形貌

Fig.6 Three dimensional morphology of sprayed and unpainted specimens: a) sample not sprayed with CPC; b) sample for spraying CPC

2.4 接触电阻

接触电阻是衡量印制电路板电气性能的一个重要指标,接触电阻的大小和稳定性直接影响印制电路板的信号传输,是评价元器件接触是否良好的直接依据^[23]。为衡量 Super CORR-A 缓蚀剂对印制电路板接触电阻的影响,分别测量不同腐蚀周期导通的引脚间、通孔间、引脚和电阻间以及开关通断时的接触电阻。

在加速腐蚀试验之前,分别测试了喷涂 Super CORR-A 缓蚀剂前后印制电路板的接触电阻,测试结果如表 1 所示。结果表明,喷涂缓蚀剂后,印制电路板的接触电阻增大了 0.10~0.31 mΩ,变化率仅为 0.077%~0.224%,说明 Super CORR-A 缓蚀剂对印制

电路板初始接触电阻的影响很小。

图 7 为未喷涂和喷涂缓蚀剂印制电路板的接触电阻随腐蚀试验周期的变化规律。从图 7 可知,导通的引脚间、通孔间、引脚和电阻间以及开关通断时的接触电阻整体随腐蚀周期增大而逐渐增大;第 0~5 周期,喷涂和未喷涂缓蚀剂印制电路板接触电阻差值较小,说明印制电路板的喷锡层具有一定的耐蚀性;第 5~14 周期,喷涂和未喷涂缓蚀剂的印制电路板接触电阻差值逐渐增大,究其原因是,第 5 周期后,未喷涂缓蚀剂的印制电路板喷锡层腐蚀较为严重,失去腐蚀防护作用,表面腐蚀逐渐加剧,引脚、焊盘几乎完全发生腐蚀,腐蚀产物逐渐堆积,使得膜层电阻增大,接触电阻上升。

表 1 缓蚀剂对印制电路板接触电阻的影响
Tab.1 Effect of CPC on contact resistance of PCB

Parameters	Between pins-1	Between through holes-2	Between pins and resistance-3	Switch 4-ON	Switch 4-OFF
Contact resistance before spraying/mΩ	154.66	129.46	138.30	149.72	153.41
Contact resistance after spraying/mΩ	154.86	129.56	138.61	149.85	153.53
Variation/mΩ	0.20	0.10	0.31	0.13	0.12
Rate of change/%	0.129	0.077	0.224	0.087	0.078

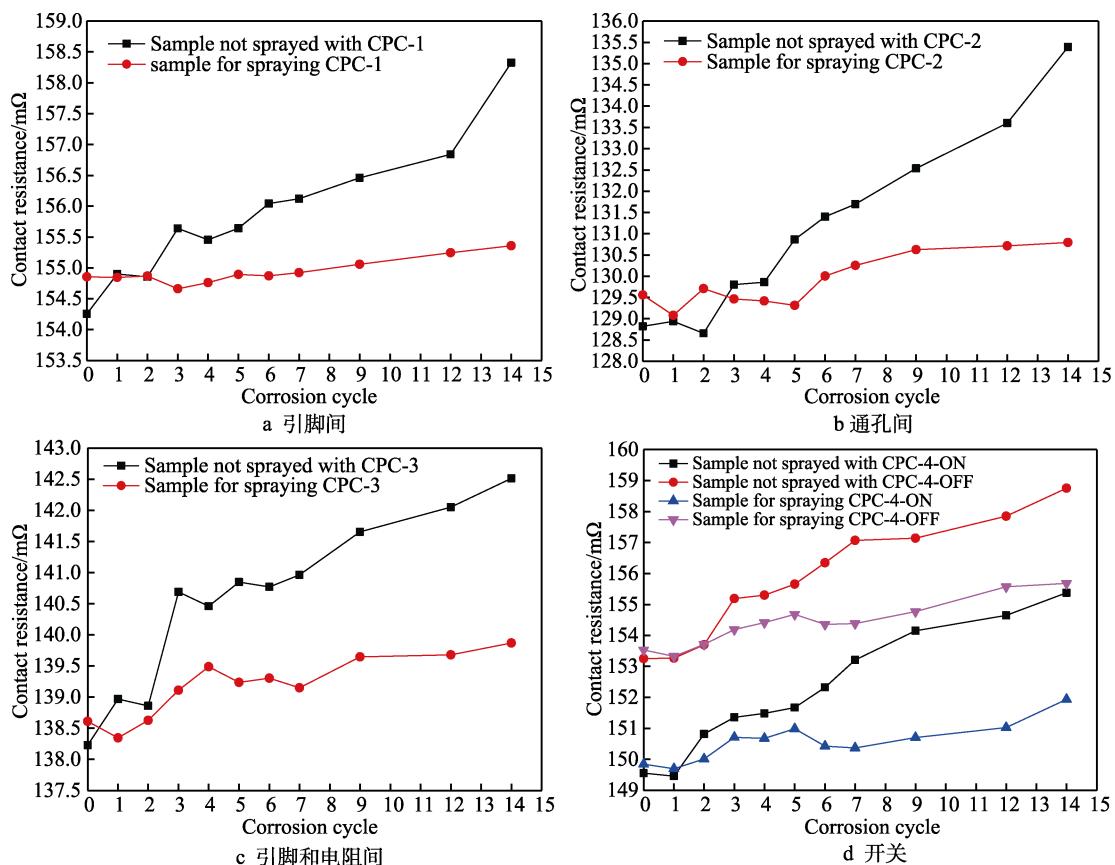


图 7 接触电阻随加速腐蚀试验周期的变化规律

Fig.7 Variation of contact resistance with corrosion test period: a) between pins; b) between through holes; c) between pins and resistance; d) switch

喷涂缓蚀剂印制电路板的接触电阻变化较为平缓, 上下波动较小, 腐蚀前后变化幅度仅为 0.697~2.355 mΩ, 且相比于其他导通区域, 元器件引脚间接触电阻变化幅度最小, 开关变化幅度最大; 而未喷涂印制电路板接触电阻值变化幅度较大, 基本呈不断上升的趋势, 腐蚀前后差值为 4.068~6.732 mΩ。经对比分析, 腐蚀 14 个周期, 缓蚀剂使得印制电路板接触电阻的变化量降低了 57.20%~82.87%。

2.5 绝缘电阻

绝缘电阻是印制电路板最基本的绝缘性能指标, 也是衡量电气性能的重要参数之一^[24-25]。为衡量 Super CORR-A 缓蚀剂对印制电路板绝缘性能的影响, 分别测量不导通的插接件插孔和外壳间、通孔间、通孔和基材间的绝缘电阻。

在加速腐蚀试验之前, 分别测试了喷涂 Super CORR-A 缓蚀剂前后印制电路板的绝缘电阻, 测试结果如表 2 所示。结果表明, 喷涂缓蚀剂后, 印制电路板绝缘电阻大约降低了 1.27~2.84 GΩ, 变化率仅为 1.99%~4.21%, 印制电路板仍保持较大的绝缘电阻, 具有良好的绝缘性能, 说明 Super CORR-A 缓蚀剂对印制电路板绝缘性能的影响较小。

表 2 缓蚀剂对印制电路板绝缘电阻的影响
Tab.2 Effect of CPC on insulation resistance of PCB

Parameters	Between connector hole and housing-1	Between through holes-2	Between through hole and substrate-3
Insulation resistance before spraying/GΩ	63.67	65.77	67.94
Insulation resistance after spraying/GΩ	62.40	63.50	65.10
Variation/GΩ	1.27	2.27	2.84
Rate of change/%	1.99	3.45	4.21

图 8 为不同腐蚀周期喷涂和未喷涂缓蚀剂的印制电路板绝缘电阻变化规律。根据图 8 可知, 喷涂和未喷涂缓蚀剂的印制电路板绝缘电阻变化规律相似, 均呈波动下降的趋势。第 0~2 周期, 绝缘电阻下降幅度较大, 分析其原因可能是, 印制电路板受湿热和酸性大气的协同侵蚀作用, 基材受潮气影响较大, 绝缘电阻陡降。第 0~5 周期, 喷涂和未喷涂缓蚀剂的印制电路板绝缘电阻值均较大, 未喷涂印制电路板绝缘电阻在 10.7 GΩ 以上, 喷涂缓蚀剂印制电路板绝缘电阻在 20.5 GΩ 以上, 绝缘性能均较好。第 5~14 周期, 喷涂和未喷涂缓蚀剂的印制电路板绝缘电阻呈不断下降趋势。第 14 周期时, 未喷涂缓蚀剂印制电路板绝缘电阻较第 0 周期降低了大约 2 个数量级, 降至 0.66~1.75 GΩ, 基本达到失效状态^[26]; 而喷涂缓蚀剂

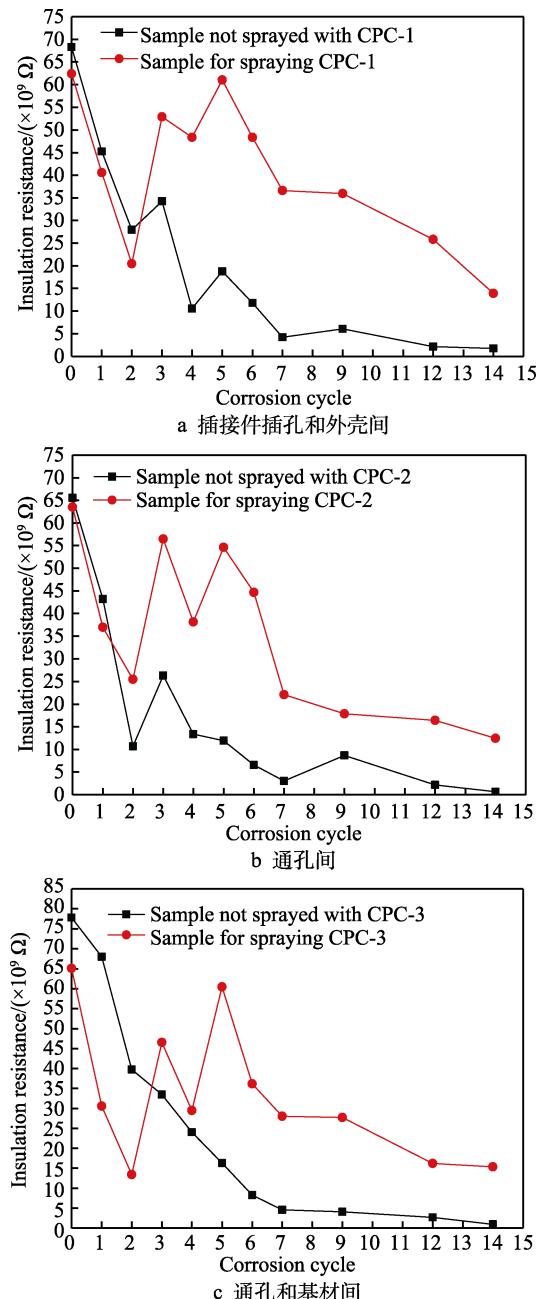


图 8 绝缘电阻随加速腐蚀试验周期的变化规律
Fig.8 Variation of insulation resistance with corrosion test period: a) between connector hole and housing; b) between through holes; c) between through hole and substrate

的印制电路板绝缘电阻与未喷涂缓蚀剂绝缘电阻变化规律类似, 但腐蚀过程中绝缘电阻始终保持在 12.5 GΩ 以上, 绝缘性能始终较好。

2.6 Kelvin 电位分布

采用扫描 Kelvin 探针技术测试第 0、第 5 周期喷涂和未喷涂缓蚀剂的印制电路板表面 Kelvin 电位分布情况, 如图 9 所示。经分析知, 试验所测得的 Kelvin 电位数据服从高斯分布, 对其进行统计分析并拟合, 得到其电位均值。分析结果表明, 第 0 周期, 两种印制电路板表面 Kelvin 电位分布比较均匀, 其中,

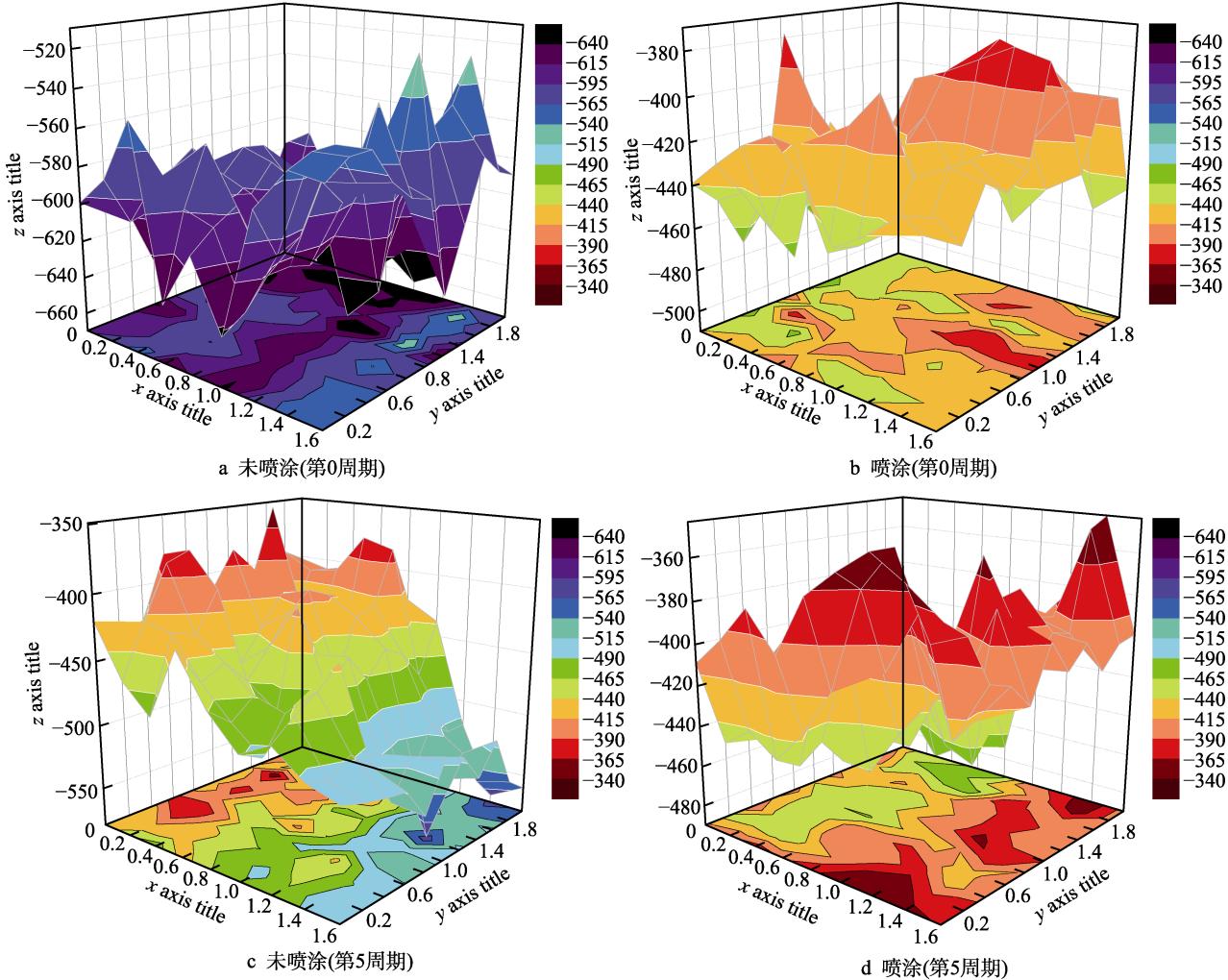


图9 第0周期和第5周期印制电路板偶接件扫描 Kelvin 电位分布

Fig.9 Kelvin potential distribution of coupling scanning of PCB: a) sample not sprayed with CPC (0th cycle); b) sample for spraying CPC (0th cycle); c) sample not sprayed with CPC d (5th cycle); d) sample for spraying CPC (5th cycle)

未喷涂缓蚀剂的印制电路板电位均值为-598.49 mV，电位分布整体呈冷色调，如图 9a 所示；而喷涂缓蚀剂印制电路板电位均值为-455.66 mV，较未喷涂缓蚀剂印制电路板高约 142.83 mV，究其原因可能是缓蚀剂使得电子逸出困难，导致 Kelvin 电位均值较高^[27]。

随着腐蚀试验周期的延长，未喷涂和喷涂缓蚀剂的印制电路板表面 Kelvin 电位均发生正移。对于未喷涂缓蚀剂的印制电路板，第 5 周期相比第 0 周期，Kelvin 电位均值正移量为 177.21 mV，存在明显的阴极和阳极两个区域，如图 9c 所示。对于喷涂缓蚀剂的印制电路板，第 5 周期相比第 0 周期，Kelvin 电位均值正移量为 43.85 mV，如图 9d 所示。导致以上现象的原因是因为，随着腐蚀周期的增长，未喷涂缓蚀剂印制电路板腐蚀严重，表面覆盖有一层较厚的腐蚀产物，使得电子逸出困难^[28-29]，导致 Kelvin 电位均值升高较大；而喷涂缓蚀剂的印制电路板，缓蚀剂腐蚀防护效果较好，腐蚀程度较轻，Kelvin 电位均值较第 0 周期变化幅度不大。

3 腐蚀防护作用机理

傅里叶红外光谱分析谱区可以分为 4000~1300 cm⁻¹ 和 1300~600 cm⁻¹ 两个区域。其中，4000~1300 cm⁻¹ 是官能团、基团以及特征区，常用于鉴别官能团；1300~600 cm⁻¹ 称为指纹区，主要是佐证化合物中是否含有某种官能团。

从 Super CORR-A 缓蚀剂的红外光谱图（图 10）中可以看出，3387.84 cm⁻¹ 处宽又缓和的峰来自羟基中 O—H 键的伸缩振动，也有可能是氨基中的 N—H 键伸缩和弯曲振动，1571.27 cm⁻¹ 对应的吸收峰也可能是氨基中 N—H 键的伸缩振动；2916.65 cm⁻¹ 和 2848.89 cm⁻¹ 处的两个吸收峰是长碳链的特征振动峰^[30-31]，1462 cm⁻¹ 和 1367 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于亚甲基—CH₂ 和甲基—CH₃ 中 C—H 键的对称伸缩振动，且 719.46 cm⁻¹ 处有个较弱的吸收峰，说明存在 4 个以上甲基或亚甲基的长链烃^[32]；1735.19 cm⁻¹ 产生的吸收峰是羰基产生的；在 1080~1150 cm⁻¹ 区域的吸

收峰属于醚基中的 C—O 伸缩振动。综上所述, Super CORR-A 缓蚀剂可能含有长碳链正构烷烃, 有甲基和亚甲基的长链烃、羟基、羰基、氨基以及醚基等官能团。

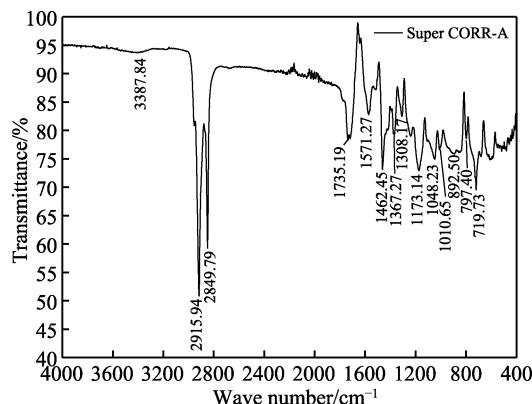
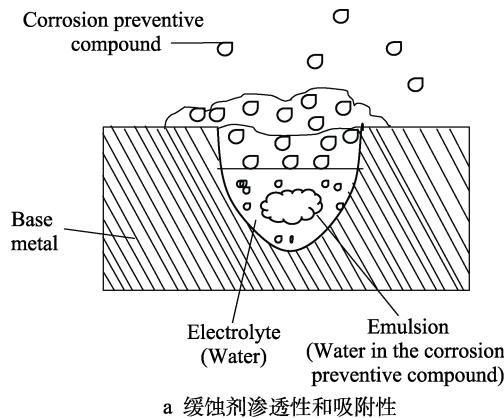
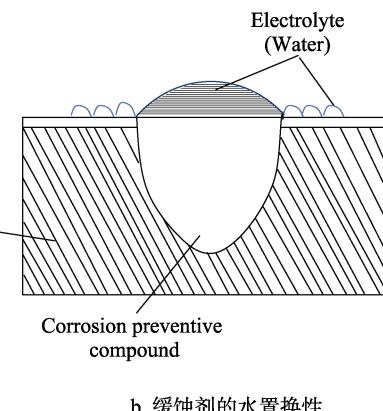


图 10 Super CORR-A 缓蚀剂的红外光谱图
Fig.10 Infrared spectrum of Super CORR-A CPC



a 缓蚀剂渗透性和吸附性

图 11 为 Super CORR-A 水置换型缓蚀剂作用原理示意图。Super CORR-A 缓蚀剂主要成分为 Trans-1,2-dichloroethylene (化学分子式为 $\text{ClCH}=\text{CHCl}$) 和 Pentane,1,1,1,2,2,3,4,5,5-decafluoro 等。喷涂后, 缓蚀剂中含有的官能团和极性基团与金属离子迅速形成化学键, 产生极强的吸附力, 吸附在基体表面, 将基体表面缝隙中的水分置换出来, 并形成一层淡黄色的防水膜和防腐层, 防止潮气和腐蚀介质侵蚀基体内部。此外, 经试验可知, Super CORR-A 缓蚀剂的密度大于水的密度, 喷涂后在印制电路板表面形成疏水层, 可以有效隔绝外界水分, 且置换出来的水分悬浮于缓蚀剂表面, 缓蚀剂与水形成的乳液为水分提供一个贮存或留存的平台^[33]。所以, Super CORR-A 缓蚀剂具有极强的渗透能力和水置换能力, 缓蚀剂容易渗入基体缝隙和微孔, 将水分置换到基体外部, 达到减缓或抑制基体材料腐蚀的作用。



b 缓蚀剂的水置换性

图 11 水置换型缓蚀剂腐蚀防护作用机理

Fig.11 Mechanism of water displacement CPC: a) permeability and adsorption of CPC; b) water displacement of CPC

4 结论

1) 未腐蚀时, Super CORR-A 缓蚀剂使得印制电路板接触电阻增大 0.077%~0.224%, 使得绝缘电阻降低 1.99%~4.21%, 缓蚀剂对其初始电气性能影响很小。

2) 对于未喷涂缓蚀剂的印制电路板, 第 3 周期时, 呈典型局部腐蚀现象, 焊盘有 1/3 的面积发生腐蚀; 第 5 周期时, 发生明显的均匀腐蚀, 焊盘 80% 面积发生腐蚀; 第 14 周期时, 基材全部失去原有的光泽度, 焊盘完全腐蚀, 表面覆盖有一层较厚的腐蚀产物, 通孔被红棕色腐蚀产物覆盖。对于喷涂缓蚀剂的印制电路板, 腐蚀程度明显较轻, 第 14 周期时, 插接件出现明显的腐蚀, 内部附着有浅绿色腐蚀产物。

3) 第 14 周期时, 喷涂缓蚀剂的印制电路板最大深度为未喷涂缓蚀剂的 52.5%, 最大腐蚀宽度为未喷涂缓蚀剂的 24.3%。

4) 第 0~5 周期时, 喷涂和未喷涂缓蚀剂印制电路板接触电阻差值较小; 第 5~14 周期时, 喷涂和未喷涂缓蚀剂的印制电路板接触电阻差值逐渐增大; 第

14 周期时, 喷涂缓蚀剂的印制电路板腐蚀前后接触电阻变化较小, 变化量仅为 0.697~2.355 mΩ。相比未喷涂缓蚀剂的印制电路板, 缓蚀剂使得印制电路板接触电阻的变化量降低了 57.20%~82.87%。

5) 第 14 周期时, 喷涂缓蚀剂印制电路板绝缘电阻大于 12.5 GΩ, 仍具有较好的绝缘性能; 而未喷涂缓蚀剂的印制电路板绝缘电阻变化幅度较大, 降低了 2 个数量级, 仅为 0.66~1.75 GΩ, 基本达到失效状态。

6) Super CORR-A 缓蚀剂含有甲基和亚甲基的长链烃、羟基、羰基、氨基以及醚基等官能团, 容易与金属分子结合形成疏水层, 其密度大于水, 具有良好的渗透能力、水置换能力和成膜能力, 腐蚀防护性能优良, 能有效延长印制电路板的使用寿命。

参考文献:

- [1] 陈谋义. 环境试验的重要性及环境试验设备的有关问题 [J]. 环境技术, 1999, 17(2): 7-12.

- CHEN Mou-yi. The importance of environmental test and related problems of environmental test equipment[J]. Environmental technology, 1999, 17(2): 7-12.
- [2] 谭晓明, 穆志韬, 张丹峰, 等. 海军飞机结构当量加速腐蚀试验研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(2): 9-11.
- TAN Xiao-ming, MU Zhi-tao, ZHANG Dan-feng, et al. Equivalent accelerated corrosion test study of navy aircraft structure[J]. Equipment environmental engineering, 2008, 5(2): 9-11.
- [3] 骆晨, 李明, 孙志华, 等. 海洋大气环境中飞机的环境损伤和环境适应性[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 101-107.
- LUO Chen, LI Ming, SUN Zhi-hua, et al. Environmental damage and environmental adaptability of the aircraft in marine atmosphere[J]. Journal of aeronautical materials, 2016, 36(3): 101-107.
- [4] KETCHAM S J. Accelerated laboratory corrosion test for materials and finishes used in naval aircraft[R]. [s. l.]: Naval Air Systems Command, 1977.
- [5] MORRIS A W. Corrosion control test method for avionic components, NADC-81174-60[R]. [s. l.]: Naval Air Development Center, 1981.
- [6] 李敏伟, 傅耘, 李明, 等. 典型航空印刷电路板盐雾环境腐蚀损伤规律研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 29-35.
- LI Min-wei, FU Yun, LI Ming, et al. Research on salt fog corrosion damage law of typical aircraft printed circuit board[J]. Equipment environmental engineering, 2012, 9 (6): 29-35.
- [7] WILSON L, DEVEREUX S G. Effect of some water displacing corrosion preventives on corrosion of aluminum alloys 7075-T651 and 2024-T6[R]. Melbourne: Aeronautical Research Labs, 1983.
- [8] WILSON L, DEVEREUX S G. An assessment of the corrosion potential of chemical used in penetrant testing towards aircraft structural materials[R]. Melbourne: Aeronautical Research Labs, 1981.
- [9] WILSON L, DEVEREUX S G. The effect of water displacing corrosion preventives on stress corrosion cracking of aluminum alloy 7075-T651[R]. Melbourne: Aeronautical Research Labs, 1982.
- [10] 石志想, 何卫平. 飞机用缓蚀剂性能分析[J]. 装备环境工程, 2015, 12(3): 92-96.
- SHI Zhi-xiang, HE Wei-ping. Analysis of corrosion inhibitors for aircrafts[J]. Equipment environmental engineering, 2015, 12(3): 92-96.
- [11] 易智全. 当前航空电子设备腐蚀现状与控制[J]. 科技资讯, 2010, 8(17): 45.
- YI Zhi-quan. Current corrosion status and control of avionics equipment[J]. Science & technology information, 2010, 8(17): 45.
- [12] 谢义水. 舰载电子设备的三防设计[J]. 机械工程学报, 2007, 43(1): 83-86.
- XIE Yi-shui. Three-proofing design of shipborne electronic equipment[J]. Chinese journal of mechanical engineering, 2007, 43(1): 83-86.
- [13] 朱辰, 邱实. 缓蚀剂及其在飞机上的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 90-93.
- ZHU Chen, QIU Shi. Corrosion inhibitors and their application in aircraft[J]. Equipment environmental engineering, 2013, 10(5): 90-93.
- [14] 张大全, 高立新, 周国定. 国内外缓蚀剂研究开发与展望[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9): 604-610.
- ZHANG Da-quan, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding. Recent progress and prospect for corrosion inhibitor science and technology[J]. Corrosion & protection, 2009, 30(9): 604-610.
- [15] 黄昌龙. 飞机腐蚀与防腐剂的使用[J]. 航空工程与维修, 2001(1): 35-36.
- HUANG Chang-long. Aircraft corrosion and use of preservatives[J]. Aviation engineering & mainenance, 2001(1): 35-36.
- [16] 彭孝权. DJB-823 固体薄膜保护剂的作用原理及在电子产品上的应用[J]. 中国电子商情, 2002, 7(Z1): 46-47.
- PENG Xiao-quan. Action principle of DJB-823 solid film protector and its application in electronic products[J]. China electronics market, 2002, 7(Z1): 46-47.
- [17] 邢新侠, 何卫平, 袁猛, 等. 一种电子电气用缓蚀剂的性能及其有效性[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(z1): 127-130.
- XING Xin-xia, HE Wei-ping, YUAN Meng, et al. Research on the performance and the validity of an electronic corrosion inhibitor[J]. Corrosion and protection, 2016, 37(z1): 127-130.
- [18] 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 avionics electrical connector in marine environment[J]. Equipment environmental engineering, 2020, 17(2): 56-60.
- [19] 党喜龙, 薛云智. 浅谈 DJB-823 保护剂在电连接器中的应用[J]. 机电元件, 2007, 27(3): 25-26.
- DANG Xi-long, XUE Yun-zhi. Discussion on the application of DJB-823 protector in electrical connector[J]. Electromechanical components, 2007, 27(3): 25-26.
- [20] 鲁礼菊, 曹瑶琴, 孙祚东, 等. TFHS-15 硬膜缓蚀剂在直升机上的应用研究[J]. 直升机技术, 2016(4): 21-24.
- LU Li-ju, CAO Yao-qin, SUN Zuo-dong, et al. Application research on TFHS-15 hard film corrosion inhibitor in helicopters[J]. Helicopter technique, 2016(4): 21-24.
- [21] 孙祚东, 李云仲, 韦利军. 缓蚀剂在军用飞机维护中的

- 应用研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 100-104.
- SUN Zuo-dong, LI Yun-zhong, WEI Li-jun. Study on the applications of corrosion inhibitor in military aircraft maintenance[J]. Equipment environmental engineering, 2014, 11(6): 100-104.
- [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 method of military equipment laboratory Part28: Acid atmosphere experiment[S].
- [23] 薛云智, 党喜龙, 孙广成. 影响电连接器接触电阻的工序能力研究[J]. 机电元件, 2006, 26(3): 19-21.
XUE Yun-zhi, DANG Xi-long, SUN Guang-cheng. Study on process capability of influencing contact resistance of electrical connector[J]. Electromechanical components, 2006, 26(3): 19-21.
- [24] 胡浩. 电气设备绝缘电阻的测量及绝缘性能的判断[J]. 中国设备工程, 2008(3): 47-49.
HU Hao. Measurement of insulation resistance of electrical equipment and judgment of insulation performance[J]. China plant engineering, 2008(3): 47-49.
- [25] 王水成. 绝缘电阻测量技术[J]. 现代建筑电气, 2011, 2(5): 55-58.
WANG Shui-cheng. Measurement technology of insulation resistance[J]. Modern architecture electric, 2011, 2(5): 55-58.
- [26] GJB 362B—2009, 刚性印制板通用规范[S].
GJB 362B—2009, General specification for rigid printed boards[S].
- [27] 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.
- [28] 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]. Electrochim Acta, 2007; 53(2): 290-299.
- [29] 丁康康, 肖葵, 邹士文, 等. PCB-HASL 电路板在 $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 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 $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ solution[J]. Acta metallurgica sinica, 2014, 50(10): 1269-1278.
- [30] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1): 1-10.
ZHANG Man-lu, ZHAO Jing-mao. Research progress of synergistic inhibition effect and mechanism[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(1): 1-10.
- [31] 杜娟, 陈翘楚, 刘青茂, 等. 新型表面活性剂对铝合金的复配缓蚀行为[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(3): 423-430.
DU Juan, CHEN Qiao-chu, LIU Qing-mao, et al. Corrosion inhibition behavior of aluminum alloy by novel surfactant[J]. Journal of materials science and engineering, 2019, 37(3): 423-430.
- [32] 李娟. 润滑抗磨剂的耐蚀研磨延寿机理及其工程应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
LI Juan. Research and application on wear resistance and life extension mechanism of lubricant and anti-wear agent[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [33] GUI F, FURROW K, WILLIAMS J, et al. Laboratory evaluations of corrosion prevention compounds for aircraft[R]. Charlottesville: University of Virginia, 2002.