

2008-02-28

In Situ Measurement of Chloride Concentration and pH Distribution in the Crevice during the Crevice Corrosion of Copper Electronic Board

Min ZHANG

Xiang-dong ZHUO

Chang-jian LIN

Recommended Citation

Min ZHANG, Xiang-dong ZHUO, Chang-jian LIN. In Situ Measurement of Chloride Concentration and pH Distribution in the Crevice during the Crevice Corrosion of Copper Electronic Board[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(1): 14-17.

DOI: 10.61558/2993-074X.1855

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss1/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)01-0014-04

铜电路板缝腐蚀过程缝隙中 pH 、 Cl^-
浓度分布的测量

张 敏, 卓向东, 林昌健*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 根据铜电路板缝腐蚀特征, 研制了阵列式 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{I}_2/\text{O}_2$ 电极, 设计缝腐蚀模拟装置, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中分别同时原位检测电子电路板缝腐蚀过程, 缝内的氯离子浓度分布、 pH 分布及其随时间的变化. 研究表明, 在电子电路板发生缝腐蚀的过程中, 缝内部不同深度的 Cl^- 及 H^+ 浓度逐渐增大, 且随着与缝口距离的增大而增大, 从而导致缝腐蚀不断向纵深方向发展.

关键词: 缝腐蚀; 印刷电路板; 阵列电极; Cl^- ; pH

中图分类号: TG 172.2

文献标识码: A

电子线路(铜)板是一种重要的电子材料, 电子元件之间的相互连接主要是依靠印刷电路板. 在现代信息社会, 电子电路板越来越小型化和高度集成化, 微小的腐蚀即可导致电路或电子器件的完全损坏. 电子电路板通常是多层复合, 在一定条件下可能发生缝腐蚀, 已引起国内外学者的关注^[1-11]. 人们已尝试发展各种技术测量腐蚀过程中缝内部的化学环境和电化学的状态, 如: 抽取分析缝内的溶液^[1], 在缝内固定位置插入微探针^[2], 毛细管电泳^[3], 冻结局部电解质作化学分析^[4]以及多个微电极连用^[5]等. 这些技术不同程度地存在测量困难、测量精度差以及对腐蚀本身有干扰等种种问题. 因此, 迫切需要发展能够在原位跟踪测量缝腐蚀过程若干关键性的微区化学环境和电化学状态的新技术, 进一步研究腐蚀过程的机理和动力学规律. 众所周知, 影响缝腐蚀的因素主要有几何因素、环境因素及材料因素. 其中, 几何因素主要包括缝的尺寸和缝的宽深比, 而缝内微区 pH 及 Cl^- 是影响金属缝腐蚀最关键的环境因素. 本文侧重研制适合于原位测量缝内微区 pH 、 Cl^- 浓度分布的 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{I}_2/\text{O}_2$ 一维阵列电极,

设计模拟缝腐蚀装置, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中同时原位检测电子电路板缝内部氯离子浓度、 pH 分布及其随时间的变化, 为进一步阐明缝腐蚀的发展机理提供直接的实验证据.

1 实 验

将印刷电路(铜)板刻蚀加工成相互隔离的线状阵列, 备作工作电极, 阵列中每根铜线宽 0.5 mm , 相互间隔 0.5 mm , 并各分为 3 段, 其长度依次为 6 mm , 15.5 mm 和 6 mm , 段间相隔 0.3 mm . 各铜线的两端分别沉积 Ag/AgCl 和 $\text{Ir}/\text{I}_2/\text{O}_2$, 制成 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{I}_2/\text{O}_2$ 阵列电极(如图 1 所示), 分别作为氯离子和 pH 敏感电极, 每根 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{I}_2/\text{O}_2$ 电极用铜导线引出, 并与自行设计的电极电位测量系统连接, 实时测量电极电位. 在印刷电路板表面覆盖有机玻璃板形成模拟缝, 用夹具控制缝宽度约在 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间.

阵列电极电位测量系统的原理如图 2 所示. 该系统主要由 20 根一维阵列电极、电解池、多通道电子模拟开关及计算机等组成. 阵列电极的引出端通过多路电子开关在微机控制下短接或断开. 当阵列电极全部短接时, 相当于整片连续的电路板; 相互

收稿日期: 2007-11-06 修订日期: 2007-12-06 * 通讯作者, Tel: (86-592)2189354 E-mail: cjlir@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(50571085)项目资助

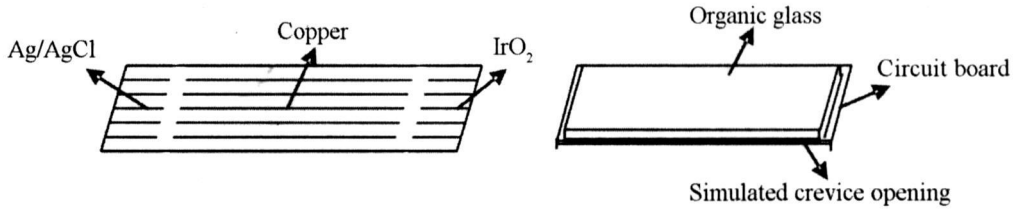


图 1 模拟缝隙腐蚀体系示意 工作电极(左); 模拟电极(右)

Fig 1 Schematic diagram of a simulated crevice corrosion system

(left) array working electrode— Cl^- and pH array probes, (right), simulated crevice

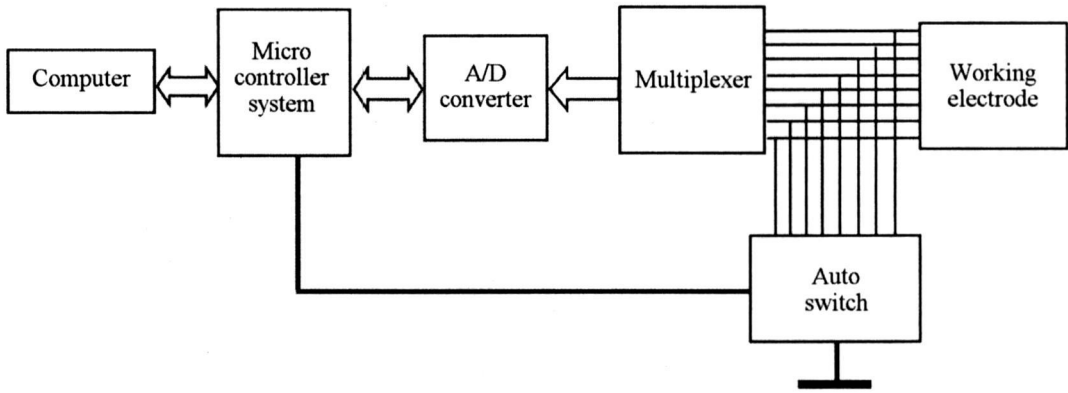


图 2 模拟缝隙腐蚀体系阵列电极电位测量装置示意图

Fig 2 Schematic experimental design for measuring potential of the array electrode in a simulated crevice corrosion system

断开时, 相当于 20 根阵列微探针, 在微机控制下可对 20 根电极进行快速电位测量. 测量数据经 A/D 转换, 进入计算机处理并绘制成一维电位分布图. 在通常浸泡条件下, 阵列电极的引出端处于全部短接状态, 测量时, 阵列电极的引出端处于全部断开状态. 电位测量时间为 ms 数量级, 基本不影响缝隙内腐蚀的发生、发展过程.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{IrO}_2$ 阵列电极

$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{IrO}_2$ 阵列电极的时间响应和工作曲线测量结果表明, 这两种固体电极的电位均很稳定, 响应时间短, 可满足实验要求. Ag/AgCl 阵列电极电位与氯离子浓度有良好的线性关系: $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}(\text{vs SCE}) = -65.7 - 67.4 \lg[\text{Cl}^-]$ (1), 而 IrO_2 阵列电极电位与 pH 也有线性关系: $E(\text{vs SCE}) = 207.0 - 46.2 \text{pH}$ (2).

2.2 模拟电路板缝隙宽度对缝隙腐蚀的影响

图 3 为在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡 24

h 后, 不同缝隙宽度的模拟电路板的平均缝隙腐蚀电位随缝隙宽度的变化关系. 可以看出, 随着缝隙宽度的增大, 缝隙腐蚀电位明显负移, 当缝隙宽度达到 $40 \mu\text{m}$ 左右时, 缝隙腐蚀电位负移程度最大; 进一步增大缝隙宽度, 腐蚀电位又正移值. 可见, 该体系缝隙腐蚀存在临界几何尺度. 就本工作而言, 其敏感的临界缝隙宽度约为 $40 \mu\text{m}$. 临界宽度的出现在于当缝隙宽度太小时, 溶液难以进入缝隙内部, 缝隙腐蚀的发生就比较缓慢; 但缝隙宽度偏大时, 则因缝隙内外氧的传输比较容易, 浓差效应不大, 也使腐蚀的趋势减弱.

2.3 缝隙内 pH 及 Cl^- 浓度分布的变化

将上述模拟缝隙腐蚀装置 (如图 1) 浸入 0.5 mol/L NaCl 溶液中, 同时测量 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{IrO}_2$ 阵列电极的电位, 依照式 (1)、(2) 分别计算缝内不同深度位置的 Cl^- 浓度和 pH 值. 结果如图 4、5 所示.

图 4 是在缝隙腐蚀发展过程中, 不同的浸泡时间缝内不同深度位置的 Cl^- 浓度分布的变化图. 可看出, 浸泡初期, 缝内 Cl^- 浓度低, 波动明显, 缝内不同深度 Cl^- 浓度差别不大; 随着浸泡时间延长,

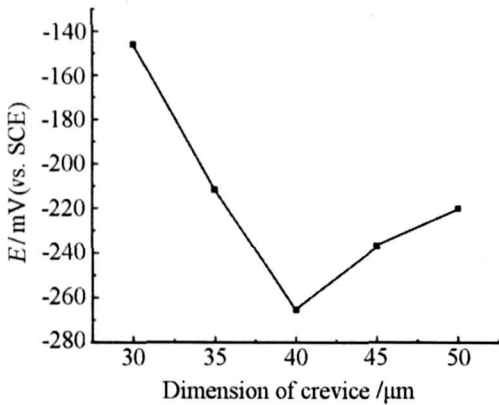


图 3 模拟缝隙体系缝隙内腐蚀电位随缝隙宽度的变化
Fig 3 Variation of corrosion potential in crevice with the crevice dimension for the simulated crevice corrosion system

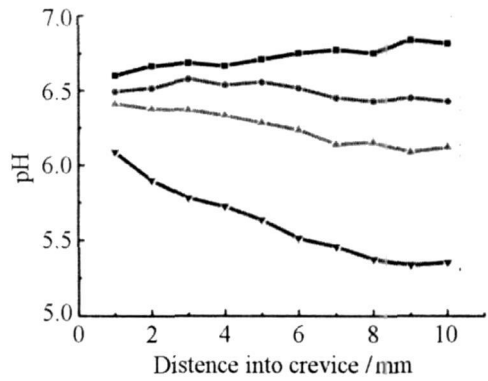


图 5 在 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中缝隙内部不同深度的 pH 分布
Fig 5 pH profiles along the distance into crevice in 0.5 mol·L⁻¹ NaCl

缝隙腐蚀持续发展, 至 24 h 时, 缝内 Cl⁻ 浓度明显增大, 且距离缝口越深的位置, Cl⁻ 浓度上升的趋势越明显; 浸泡至 48 h 缝内 Cl⁻ 浓度已增大到 1.2 mol/L, 比体相溶液的 Cl⁻ 浓度高 2 倍多. 而且, 距离缝口越深的位置 Cl⁻ 浓度的增大越加明显. 图 5 是同一样品与图 4 同时测量的缝内不同深度的 pH 变化. 可看出, 浸泡初期, 在缝隙内各深度 pH 变化不大; 随浸泡时间的延长, 24 h 时缝隙内各深度位置的 pH 开始下降, 特别是距离缝口越深的位置, pH 下降越明显; 继续浸泡至 48 h 时, 缝隙内各部位的 pH 进一步下降, 距离缝口越深的位置 pH 下降越甚, 达到 5.3, 表明缝内微区溶液严重酸化. 对比图 4 和图 5 可看出在氯离子浓度较大的地方相应的 pH 值也比较低, 二者存在对应关系.

综上, 在中性 NaCl 溶液中, 铜电路板缝隙腐蚀的起始阶段, 主要是发生缝内金属的阳极溶解反应和缝外氧的阴极还原反应. 当缝隙腐蚀发展到一定的程度时, 由于缝隙几何尺度的限制和缝隙内腐蚀产物的堆积, 对氧的传输过程产生阻塞作用, 缝隙内部贫氧, 缝内外电位差进一步加大. 缝内金属阳极溶解加剧, 阳极金属离子及腐蚀产物的水解可使缝隙内微量溶液的 pH 显著降低. 此外, 由于金属溶解以及水解产生的 H⁺ 而使得缝内溶液产生过量正电荷. 为了保持溶液相电荷平衡, 缝外溶液迁移性强的阴离子 Cl⁻ 开始迁移进入缝内. 这些反应必然造成缝内 Cl⁻ 的积累, 缝隙内溶液 pH 下降, 从而加剧缝内微环境的腐蚀性, 促进金属溶解, 进一步加速金属缝隙腐蚀的发展, 即形成缝隙腐蚀的“自催化效应”. 缝隙内越深的位置氧的传输越困难, 上述过程也越强烈, 由此导致缝隙腐蚀向纵深方向发展.

3 结 论

1) 研制 Ag/AgCl IO₂ 阵列电极, 设计缝隙腐蚀模拟装置, 同时原位实时检测铜电路板缝隙腐蚀过程, 缝隙内的氯离子浓度分布、pH 分布及其随时间的变化.

2) 证实了缝隙越深的部位氯离子及氢离子的浓度越大, 因而缝隙腐蚀总是向纵深发展, 以上结果有利于进一步深化对缝隙腐蚀发生发展机理的认识.

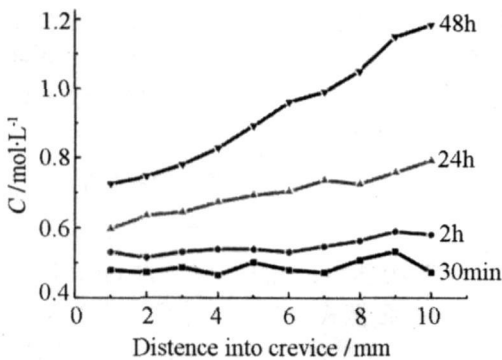


图 4 在 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液中缝隙内部不同深度的 Cl⁻ 浓度分布
Fig 4 Cl⁻ concentration profiles along the distance into crevice in 0.5 mol·L⁻¹ NaCl

参考文献 (References):

- [1] Cho K H, Abdul Salam M I, Pickering H W. The effect of electrolyte properties on the mechanism of crevice corrosion in pure iron [J]. *Electrochemical Society*, 1998, 145(6): 1862
- [2] Buchheit R G, Moran J P, Soneer G E. Localized corrosion behavior of alloy 2090—the role of microstructural heterogeneity [J]. *Corrosion*, 1990, 46(8): 610
- [3] Kelly R G, Yuan J, Weyant C M, et al. Applications of capillary electrophoresis in corrosion science and engineering [J]. *Chromatography A*, 1999, 834(1~2): 433
- [4] Mankowski J, Szklarska-Sniadowska Z. Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization [J]. *Corrosion Science*, 1975, 15(8): 493
- [5] Ryan C, Wolfe R, Konrad G, Weil H, Howard W, Pickering J. Electrochemical probes for metal/electrolyte system characterization during crevice corrosion [J]. *Physical Chemistry B*, 2004, 108(38): 14298
- [6] ElWarrakly A, ElShayeb H A, Sherif E M. Pitting corrosion of copper in chloride solutions [J]. *Anti Corrosion Methods And Materials*, 2004, 51(1): 52
- [7] Zhong Qing-dong (钟庆东). Study on crevice corrosion of copper using wire beam electrode [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1999, 19(3): 189
- [8] Wharton J A, Mellor B G, Wood R J K, et al. Crevice corrosion studies using electrochemical noise measurements and a scanning electrode technique [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(9): 3294
- [9] Wolfe R, Ryan C, Weil H, Konrad G, Shaw B, Barbara A. Measurement of pH gradients in the crevice corrosion of iron using a palladium hydride microelectrode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(2): B82
- [10] Wolfe R, Ryan C, Pickering H, Howard W, Shaw B, Barbara A. Microprobe study of pH during the induction period preceding crevice corrosion [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(2): B25
- [11] Sagara M, Noda K, Kataoka Y, et al. Measurement for surface pH distribution in crevice corrosion process of stainless steel [J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 2002, 66(9): 925

In Situ Measurement of Chloride Concentration and pH Distribution in the Crevice during the Crevice Corrosion of Copper Electronic Board

ZHANG Min, ZHUO Xiang-dong, LN Chang-jian*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Although the crevice corrosion of metals had been extensively studied in the past years, it remained lack of direct experimental information of the micro-chemical environments and electrochemical conditions inside the corroding crevice. The distribution of chloride concentration and local pH in the occluded area are the most crucial factors in development of crevice corrosion. The array probes in one dimension of Ag/AgCl and IQ₂ array were developed in this work to in situ follow the distribution of chloride concentration and local pH in the occluded area during the crevice corrosion propagation. Based on a designed simulated crevice corrosion system in 0.5 mol/L NaCl solution, the distribution of chloride concentration and local pH for the electronic circuit board inside corroding crevice were imaged correlated with corrosion potential in the crevice. It is found that the chloride concentration increases and the local pH decreases inside the corroding crevice with the immersion time. And the Cl⁻ concentration and local pH at the deeper location inside the crevice are always higher and lower, respectively than that near the mouth of crevice, due to the mass transfer difficulty by geometrical limitation of crevice. That is the reason why the crevice corrosion always develops in depth direction. All obtained experimental results provide a further understanding to the mechanism of crevice corrosion of electronic materials in the given environments.

Key words: crevice corrosion, copper electronic board, array electrode, chloride, pH