

在 NaCl 溶液中 CTAB、SDS 和钨酸钠 对印刷电路板缓蚀作用研究

张敏, 林昌健

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

摘要: 采用电化学阻抗和极化曲线法, 研究了在 NaCl 溶液中, 钨酸钠、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 及十二烷基硫酸钠 (SDS) 的单一配方以及其复配对印刷电路板的缓蚀作用。结果表明: CTAB、SDS 和钨酸钠各自的单一配方对印刷电路板 (PCB) 均具有一定的缓蚀作用, 其中 CTAB 浓度为 1.0×10^{-4} mol/L, SDS 浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 及 350 mg/L 钨酸钠表现出最佳的缓蚀效率; SDS 和钨酸钠属于阳极型缓蚀剂, CTAB 为混合型缓蚀剂; 当二者复配使用时, 浓度为 250 mg/L 钨酸钠和 1.0×10^{-4} mol/L CTAB 以及 300 mg/L 钨酸钠和 5.0×10^{-3} mol/L SDS 的复配缓蚀剂的缓蚀效果最佳, 复配缓蚀剂具有协同效应, 并且对印刷电路板的缝隙腐蚀有一定的抑制作用。

关键词: CTAB、SDS、钨酸钠; 缓蚀剂; 印刷电路板

中图分类号: TG174.42 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2009)02-0170-03

CORROSION INHIBITION OF CTAB, SDS AND Na₂WO₄ FOR PRINT CIRCUIT BOARD IN NEUTRAL NaCl SOLUTION

ZHANG Min, LIN Chang-jian

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract In this paper, the typical cation surfactants, such as cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), anion surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS) and sodium tungstate (Na₂WO₄) were studied as inhibitor for print circuit board (PCB) in neutral NaCl solution by polarization curve and electrochemical impedance spectroscopic. Moreover, the inhibition behavior of the mixture of Na₂WO₄, CTAB and SDS was also studied. It is indicated that CTAB, SDS and sodium tungstate all show certain inhibition effect for PCB. CTAB has a better inhibition at the concentration of 1.0×10^{-4} mol/L, SDS exhibits a better inhibition at the concentration of 5.0×10^{-3} mol/L, and the concentration of Na₂WO₄ for best inhibition is 350 mg/L. SDS and Na₂WO₄ both are anodic inhibitor, and CTAB is a mixed inhibitor. The mixture of 250 mg/L Na₂WO₄ + 1.0×10^{-4} mol/L CTAB or 300 mg/L Na₂WO₄ + 5.0×10^{-3} mol/L has a best inhibition behavior appearing a synergic effect to uniform and crevice corrosion of PCB as well.

Keywords CTAB, SDS, Na₂WO₄; inhibitor, PCB

钨酸盐由于其毒性低, 对环境、人体和作物没有危害, 也不引起微生物滋生, 属环境友好型缓蚀剂, 已引起人们的广泛关注^[1,2]。单一钨酸盐的缓蚀效率不高, 而且用量较大, 因此可采用缓蚀剂的复配提高缓蚀效率。表面活性剂由于其高效、低廉、低毒、稳定、易生产、废液易再利用的优点, 作为对金属的缓蚀作用的研究已引起人们的重视^[3,4]。当体系中加入少量表面活性剂时, 即能大大降低表面张力 (或液-液界面张力), 改变体系界面状态, 从而产生润湿或反润湿、乳化或

破乳、起泡或消泡以及加溶等一系列作用, 以达到实际应用要求。表面活性剂属于有机缓蚀剂中的一种, 它可控制腐蚀速度。CTAB 是一种典型的阳离子表面活性剂, SDS 是阴离子表面活性剂。本工作将钨酸钠和 CTAB、SDS 这三种环境友好型缓蚀剂有机结合, 利用交流阻抗和极化曲线法, 研究了在 0.5 mol/L NaCl 溶液中各种缓蚀剂单独使用以及复配时对印刷电路板 (PCB) 的缓蚀作用。

1 实验方法

试剂. 采用分析纯的钨酸钠、CTAB 和 SDS 配制不同浓度的缓蚀剂溶液。

工作电极. 根据测试内容的不同, 工作电极分为两种。

(1) 印刷电路板作工作电极, 工作面积为 1.24 cm^2 , 其余部

收稿日期: 2008-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (50731004)

作者简介: 张敏 (1980-), 女, 硕士研究生, 研究方向为腐蚀电化学。

Tel: 15101126160, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

分用绝缘材料密封. 电极表面经 1500# 水磨砂纸打磨后, 依次用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗, 备用. (2) 将电路板表面的铜刻蚀成条状电极, 铜条的宽度为 0.5 mm, 间隔为 0.5 mm, 形成一维阵列电极. 每根电极都有导线引出, 同测试系统连接以进行电位测试. 电极表面经 1500# 水磨砂纸打磨后, 依次用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗. 在电路板表面覆盖有机玻璃板形成模拟缝隙, 用夹具控制缝隙宽度约 50 μm , 采用金相显微镜观测缝隙四面的大小, 使缝隙大小均一. 以第一根电极与有机玻璃之间的缝隙为溶液的入口即缝隙口, 其它三面均用环氧树脂密封.

极化曲线和阻抗测试. 采用三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极, 电路板为工作电极. 测试系统为 Autolab Potentiostat/Galvanostat 电化学工作站, 数据处理采用 GPES 和 FRA 腐蚀软件. 测试在室温下进行, 极化曲线的扫描范围为 (E_{cor} ± 120) mV, 扫描速度为 0.167 mV/s. 电化学阻抗测量 (EIS) 采用的激励信号为正弦波, 振幅为 10 mV, 频率范围为 $10^5 \sim 0.05$ Hz. 每个数量级取 5 个测量点.

缝隙内电位分布测试. 采用自制的阵列电极电位测试系统实时测量缝隙内不同深度处的电极电位, 考察缓蚀剂对电路板缝隙腐蚀的抑制作用.

2 结果与讨论

2.1 单一缓蚀剂对 PCB 的缓蚀效果

图 1 是电路板在添加不同浓度缓蚀剂的 0.5 mol/L NaCl 溶液中浸泡 1 小时后的极化曲线测试结果. 从测量结果可以看出, 在 0.5 mol/L NaCl 溶液中这几种缓蚀剂对印刷电路板均有一定的缓蚀作用. 随着缓蚀剂浓度的增加, 缓蚀效率提高, 当达到最佳的浓度之后, 浓度继续增大, 缓蚀效果反而下降. 钨酸钠、SDS 和 CTAB 的浓度分别为 350 mol/L、 5.0×10^{-3} mol/L 和 1.0×10^{-4} mol/L 时缓蚀效果最好.

从极化曲线可看出, 浸泡 1 小时, 钨酸钠的加入主要是减小了阳极电流. 可能是 WO_4^{2-} 与阳极溶解产生的铜离子反应生成不溶的化合物, 附着在电极表面, 将电极与溶液隔开, 从而抑制了阳极反应. SDS 的加入也主要减小了阳极电流. 可能是 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ 吸附在电极表面, 减少了电极表面的活性点, 从而抑制了阳极反应. 因此 Na_2WO_4 和 SDS 属阳极型缓蚀剂. CTAB 的加入, 同时降低了阴极和阳极的电流密度. CTAB 吸附在电极表面, 减少了电极表面的活性点, 同时阻碍了氧的传输. 所以, CTAB 是一种混合型缓蚀剂.

电路板在不同缓蚀剂中的阻抗谱, 可用图 2 所示的相应的等效电路拟合. 在该等效电路中, R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻, Q 表示常相角元件, R_f 为膜层电阻, W 表示 Warburg 阻抗, 与氧扩散过程有关.

2.2 复配缓蚀剂对 PCB 的缓蚀效果

由于 CTAB 和 SDS 分别在浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 和 5.0×10^{-3} mol/L 时缓蚀效果最好, 所以分别选择这两个浓度和不同浓度的 Na_2WO_4 溶液进行复配, 测量结果如图 3 所示. 阻抗谱可分别用图 2 中相应的等效电路拟合. 从测量结果可看出, 1.0×10^{-4} mol/L CTAB 和 250 mg/L Na_2WO_4 、 5.0

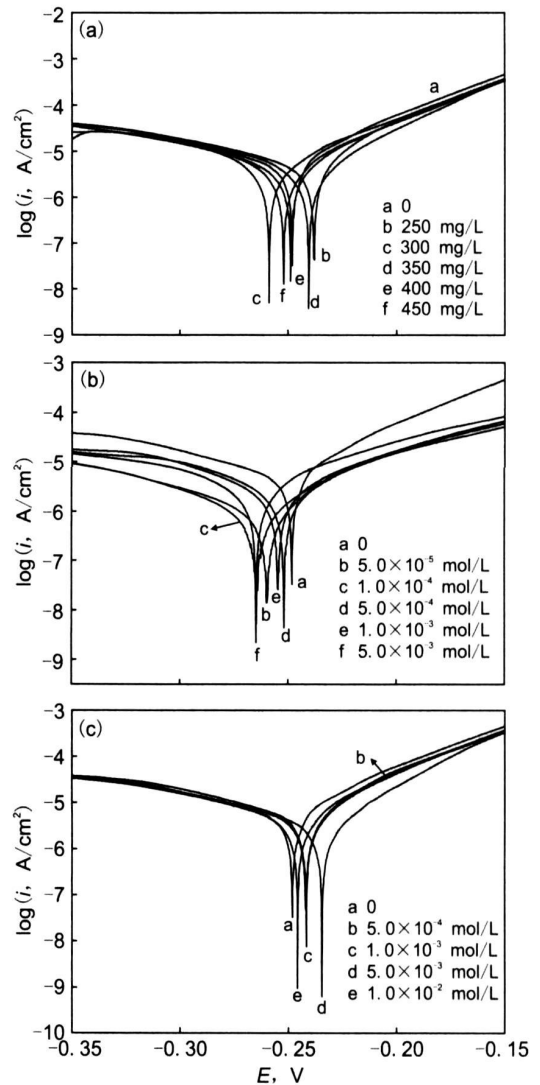


Fig. 1 Polarization curves of PCB in 0.5 mol/L NaCl with different concentration of inhibitor (a) Na_2WO_4 , (b) CTAB and (c) SDS

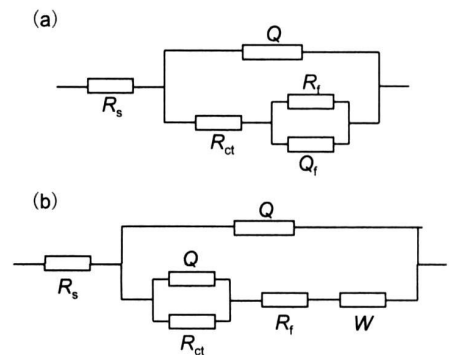


Fig. 2 Equivalent circuit of the PCB in 0.5 mol/L NaCl with different inhibitor (a) Na_2WO_4 or SDS, (b) CTAB

$\times 10^{-3}$ mol/L SDS 和 300 mg/L Na_2WO_4 进行复配的缓蚀剂的缓蚀效果最好. 由于 CTAB 和 SDS 的加入, 缓蚀效果最好的溶液中钨酸钠的含量降低. 钨酸钠的浓度相同时, 复配缓蚀剂的电流密度低, 说明复配缓蚀剂具有协同作用.

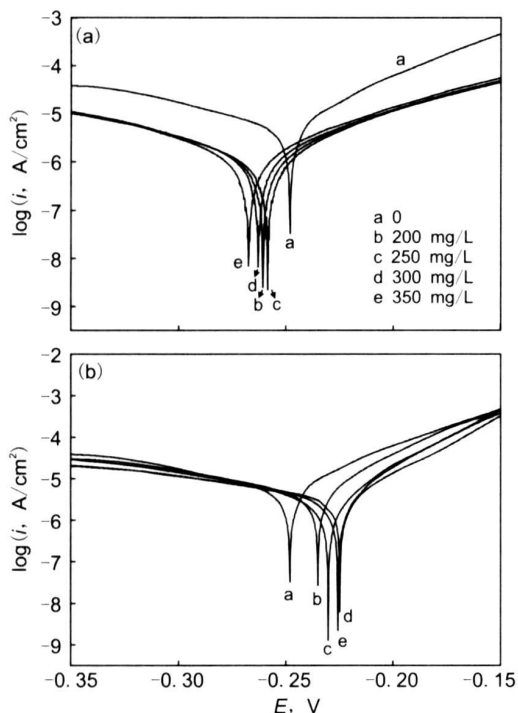


Fig 3 Polarization curves of PCB in 0.5 mol/L NaCl with different mixture
(a) $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CFAB}$ (b) $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SDS}$

将 PCB 在含有单一缓蚀剂和复配缓蚀剂的溶液中测得的缓蚀效果最好的溶液的极化曲线和阻抗图进行比较, 可看出缓蚀效果最好的溶液组成是 1.0×10^{-4} mol/L CTAB 和 250 mg/L Na_2WO_4 的复配溶液。

2.3 腐蚀电位随浸泡时间的变化

从浸入溶液开始, 每隔一定时间, 对所设计的 PCB 缝隙腐蚀体系中不同缝隙深度处腐蚀电位进行实时测量, 获得缝隙内不同深度处电路板的腐蚀电位随时间的变化关系, 如图 4 所示。图 4(a) 是电路板在没有缓蚀剂的 0.5 mol/L NaCl 溶液中, 缝隙内不同深度处的电位随浸泡时间的变化图。可以看出, 在浸泡初期, 溶液通过毛细管作用进入缝隙内部, 电位变化杂乱。随着浸泡时间的延长, 电位逐渐负移。浸泡至 24 小时, 测得的缝隙内部不同位置铜的电位明显负移, 且距离缝口越远, 负移越明显。48 小时, 腐蚀电位进一步负移。电位的负移原因可能有两种: 1) 缝内氧浓度的减少, 氧去极化困难。2) 铜腐蚀加快。电位的负移是这两种原因共同作用的结果。图 4(b) 是电路板在含有 1.0×10^{-4} mol/L CTAB + 250 mg/L Na_2WO_4 复配缓蚀剂的 0.5 mol/L NaCl 溶液中, 缝隙内不同深度处的电位随浸泡时间的变化图。从图中可得到与图 4(a) 类似的结果, 但是同一时间同一位置的腐蚀电位负移程度明显小于没有缓蚀剂的体系, 并且随着浸泡时间的延长, 负移程度减小, 说明缓蚀剂对电路板缝隙腐蚀起到了一定的抑制作用, 并且缓蚀效果随着浸泡时间的延长而提高。这是由于缓蚀剂渗透进入缝隙内需要一定时间, 并且随着浸泡时间延长, 缓蚀剂在电极表面的吸附量越来越多, 缓

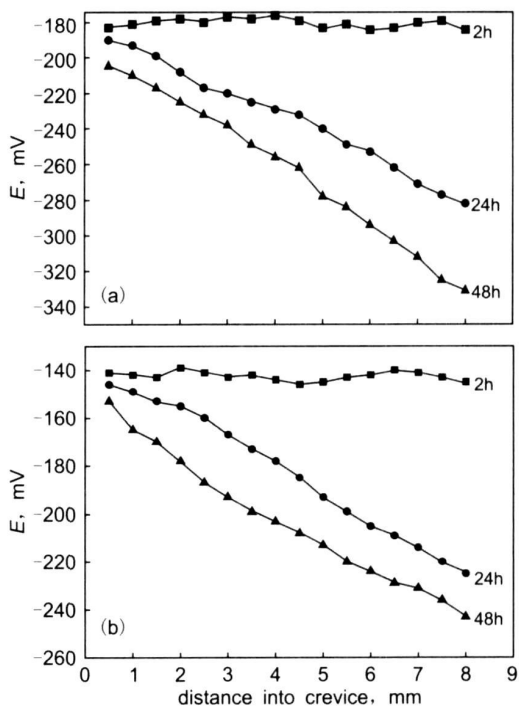


Fig 4 Mapping of potential of PCB in crevice in 0.5 mol/L NaCl for different time (a) without inhibitor and (b) with 1.0×10^{-4} mol/L CTAB + 250 mg/L Na_2WO_4

蚀效果越来越好。

3 结论

1. 在 NaCl 溶液中仅添加单一缓蚀剂时, 钨酸钠的浓度为 350 mg/L, CTAB 的浓度为 1.0×10^{-4} mol/L, SDS 的浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 时, 缓蚀剂对电路板的缓蚀效果最好。
2. SDS 和钨酸钠为阳极型缓蚀剂, CTAB 为混合型缓蚀剂。
3. 在 NaCl 溶液中添加上述复配缓蚀剂时, 溶液中含有 250 mg/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L CTAB 或者 300 mg/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 5.0 \times 10^{-3}$ mol/L SDS 时, 缓蚀剂的缓蚀效果最好, 复配缓蚀剂具有协同作用。
4. 添加 250 mg/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L CTAB 复配缓蚀剂, 可对印刷电路板缝隙腐蚀产生一定的抑制作用。

参考文献:

- [1] 张付宝, 余晓鹏, 潘献晓. 钨酸盐与苯并三唑对 X70 钢协同缓蚀作用的研究 [J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(9): 454
- [2] 徐群杰, 王伟, 周国定. 聚天冬氨酸和钨酸钠复配氯化钠溶液中铜的缓蚀作用研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(7): 51
- [3] Fuchs-Godec R, Dolecek V. A effect of sodium dodecyl sulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 244 (1-3): 73.
- [4] Ma H Y, Chen S H, Yin B S et al. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions [J]. Corrosion Science, 2003, 45(5): 867.