

電信用金屬接點之氣體腐蝕特性研究

洪耀宗* · 王志華* · 范道明* · 陳光毅* 著

The Study of Gas Corrosion Behaviors in Telecommunication Connector Contacts

Y. T. Horng*, J. H. Wang*, D. M. Fann* and K. Y. Chen*

摘 要

電信用金屬接點之可靠性與品質對通信使用者而言是最重要的，本研究最主要係針對大氣中常見的腐蝕性氣體，二氧化硫與二氧化氮，在高溼度環境中，對電信用鍍金、鍍銀與鍍鎳等金屬接點腐蝕特性之影響作一探討。因此主要利用流動式混合氣體試驗與電化學交流阻抗測試技術，觀測與比較金屬接點之表面與接觸電阻之變化。

由實驗結果顯示，在二氧化硫氣體中，鍍金接點之接觸電阻最為穩定，但是在二氧化硫與二氧化氮混合氣體加速腐蝕試驗中，鍍鎳接點的表現最佳。另外由電子顯微鏡 (SEM) 之分析結果顯示，上述三種金屬接點之腐蝕型態均為孔洞腐蝕 (pore corrosion)。

ABSTRACT

The reliability and quality of electrical contacts and connections are very important for telecommunication users. This investigation concerns the influence of NO_2 and SO_2 at low concentrations in high humid atmospheres on the corrosion of gold, silver and nickel-coated contact materials.

The major testing technique includes a mixed-gas corrosion test and AC impedance measurement. Contact resistance and corrosion characteristics for three types of contacts are investigated and compared.

The experimental result shows the contact resistance was the most stable for gold-plated connector in SO_2 atmosphere. But in a mixed $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ accelerated corrosion environments, it was found that the silver-plated connector possessed the best performance in contact resistance. It was also found that mixed $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ atmosphere was more corrosive than SO_2 atmosphere alone. All SEM analysis shows that the pore corrosion formed on three types of contacts.

Key words: mixed-gas corrosion, AC impedance measurement, contact resistance, SEM, pore corrosion.

一、前 言

通信設備的金屬接點會因環境中之污染物質

的吸附而導致接點材質的劣化使接點腐蝕造成斷路、短路或雜訊等現象。根據研究^(1,2)目前約20%的電子機件損壞原因，乃是由腐蝕所造成。

*交通部電信研究所線路研究室材料組
Telecommunication Laboratories., Outside Plant Lab.

一般接點均以導電性良好的銅合金為基材，由於銅氧化物較堅硬、需要更大的摩擦力才能使接點上的氧化物破裂，因而容易造成接點接觸不良⁽³⁾，通常在銅基材上再鍍以金、銀、鎳等合金以避免氧化物產生，其中鍍金接點應用最廣，因其電阻低且不易受化學物質侵蝕，然而為了降低成本而減低鍍金層厚度可能導致多孔性腐蝕（pore corrosion）而劣化^(4,5)，另外其它鍍層，如銀在含硫環境中容易產生硫化物膜，而鍍銀接點也容易產生遷移（migration）現象⁽⁶⁾致使兩鄰近接點發生短路。

一般的鹽霧試驗適合用來模擬海洋地區鹽害所造成的加速腐蝕效應，而無法模擬工業污染區之腐蝕性。根據接點的現場測試與模擬比對分析^(7,8)，發現流動式混合氣體（flowing mixed gas test）方法最能模擬接點在現場的腐蝕狀態，本研究即是利用此方法與單一腐蝕氣體測試，配合電子顯微鏡、接觸電阻測試與電化學交流阻抗技術，探討鍍金、鍍銀，與鍍鎳三種鍍層在氣體腐蝕環境中的腐蝕特性。

二、實驗方法

本實驗所用之金屬接點樣品包括鍍金、鍍銀與鍍鎳三種，鍍層厚度分別為 $1.0\mu\text{m}$ ， $1.0\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m}$ ，金屬底材分別為磷青銅、黃銅、黃銅。本實驗所用之方法與測試條件如下：

1. 氣體腐蝕試驗

混合氣體試驗其試驗裝置如圖1所示，本實驗之氣體腐蝕測試期為20天，其實驗條件如下：

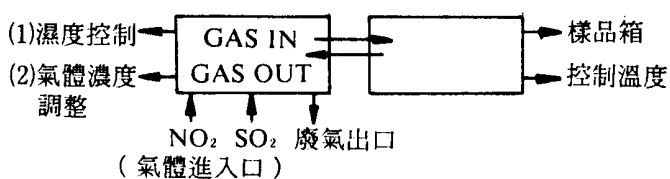


圖 1 氣體腐蝕試驗裝置

Fig. 1. Flowing mixed gas corrosion apparatus.

(1)混合氣體：二氧化硫+二氧化氮，濃度各 1 ppm，室溫（ 20°C ），相對濕度為95%(2)單一氣體：二氧化硫，濃度1PPM，室溫，相對濕度95%。樣品經過丙酮清洗，烘乾稱重後置入試驗箱中，在第30、70、120、240與480小時進行交流阻抗測試，然後取出試樣進行電子顯微鏡觀察或重量與接觸電阻測試。

2. 接觸電阻測試

評估金屬接點因腐蝕而造成的材質劣化，以接觸電阻為主要測試項目^(5,10-14)，由於接點表面接觸電阻值與接觸力平方根成反比⁽⁴⁾，其測試方法可參考ASTMB539-80與B667-80。本研究使用之接觸電阻測量方法如圖2所示。接觸荷重為100克，電流為10微安培（mA），每種試樣之接觸電阻測量取30個不同的測試點為準，然後以接觸電阻增加量（ ΔR ）的分佈等級作為評估接點劣化的標準。

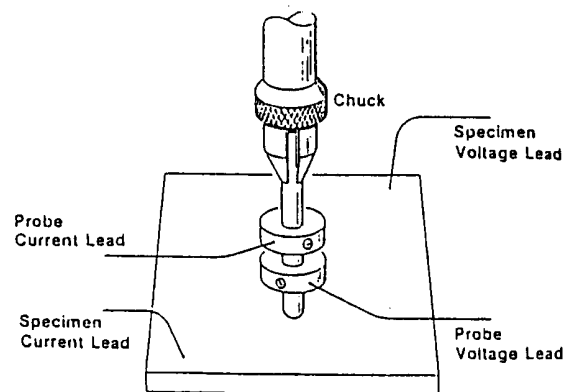


圖 2 接觸電阻測試示意圖

Fig. 2. Contact resistance measurement apparatus.

3. 交流阻抗（AC Impedance）測試

交流阻抗測試條件如下：(1)交流測試頻率： $10\sim 0.01\text{Hz}$ ，外加電壓：10mV，測試電位：自然腐蝕電位，儀器：EG&G Model 173 恆電位儀+5208Lock in 頻率響應分析儀。

4. 電子顯微鏡觀察

本實驗樣品表面腐蝕現象乃使用 JEOL JCXA-733 電子微探儀 (Electron Prode X-ray Microanalyzer, EPMA)。

三、結果與討論

接點在腐蝕性氣體中，表面的腐蝕生成物隨時間而增加，因此接點重量亦隨之增大，其結果如圖3與圖4所示。圖3為鍍金、鍍銀與鍍鎳接點在混合氣體 (二氧化硫 + 二氧化氮) 中持續20天的重量變化情形。圖4為接點在單一氣體 (二氧化氮) 中之重量變化情形。實驗結果顯示，在混合氣體中，接點的重量增加依序為鍍鎳 > 鍍金 > 鍍銀。在單一氣體中，各接點的重量增加比在混合氣體中少，依序為鍍鎳 > 鍍銀 > 鍍金接點。實驗結果顯示鍍鎳接點的耐蝕性遠低於鍍金或鍍銀接點，鍍金接點可能因鍍層較薄或孔洞數較多，因此在混合氣體中的腐蝕量比鍍銀接點大，然而銀比金更容易與硫化物產生化學反應，故鍍銀接點在二氧化硫的單一氣體中，其腐蝕量高於鍍金接點。鍍金與鍍銀接點的重量增均隨時間而趨緩，其關係呈近似拋物線性。鍍鎳接點重量增加的趨緩現象較不明顯，其重量增加量與時間之關係介於線性與拋物線之間。

接點在高濕度腐蝕性氣體中的耐蝕性可由電化學交流阻抗測試得知，其結果如圖5與圖6。阻抗值降低表示鍍層的腐蝕反應速率大，耐蝕性降低，由圖中知鍍鎳接點在混合氣體或單一氣體中的阻抗值遠低於鍍金或鍍銀接點，此外鍍鎳接點的阻抗值隨時間增加而衰退的速率較快。在混合氣體中，鍍銀接點的阻抗值略高於鍍金接點，但兩者之阻抗值隨時間增長而衰退的速率相若。在單一氣體中，鍍金接點的阻抗值則大於鍍銀接點。

接點在腐蝕性氣體中因表面生成腐蝕物，而導致接觸電阻增大，本實驗將接觸電阻增加值 (ΔR) 區分為四級：A 級： $\Delta R < 2m\Omega$ ；B 級：

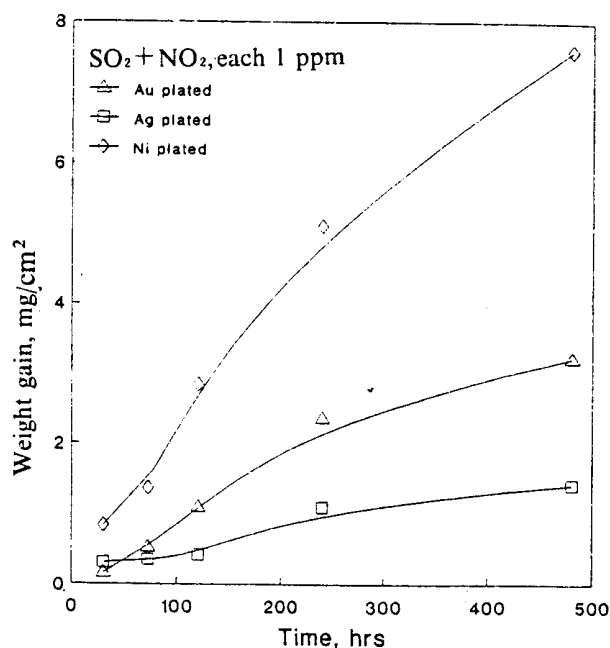


圖3 接點之重量變化圖 (SO₂ + NO₂)
Fig. 3. The weight increase of different connector contacts after 20 days exposure in SO₂ + NO₂.

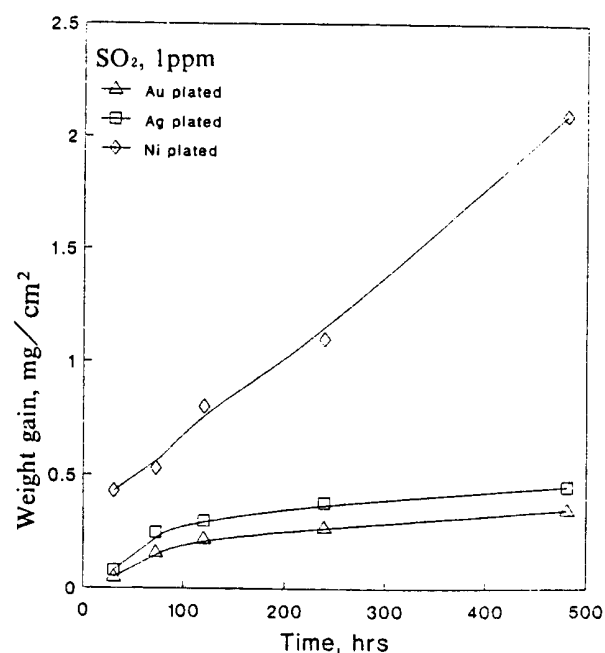


圖4 接點之重量變化圖 (SO₂)
Fig. 4. The weight increase of different connector contacts after 20 days exposure in SO₂.

$2m\Omega < \Delta R < 10m\Omega$: C 級 : $10m\Omega < \Delta R < 50m\Omega$
 ; D 級 : $\Delta R > 50m\Omega$; 由各接點之 30 個 ΔR 測

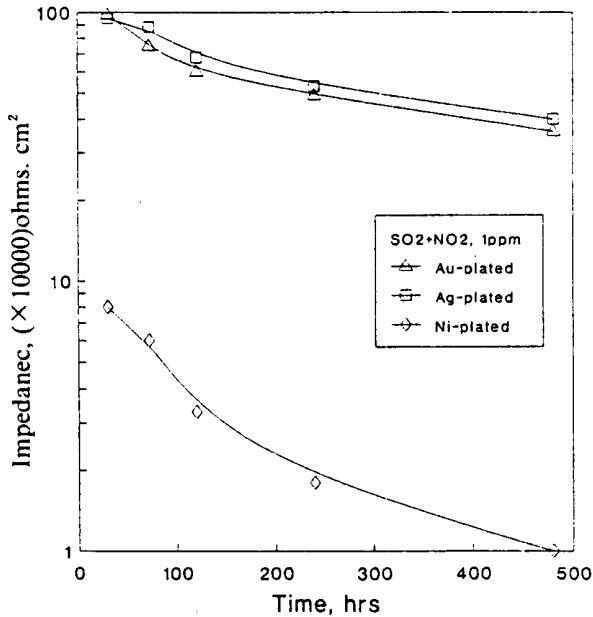


圖 5 接點之交流阻抗變化圖 (SO₂+NO₂)
 Fig. 5. Change in impedance with time after exposure test in SO₂+NO₂.

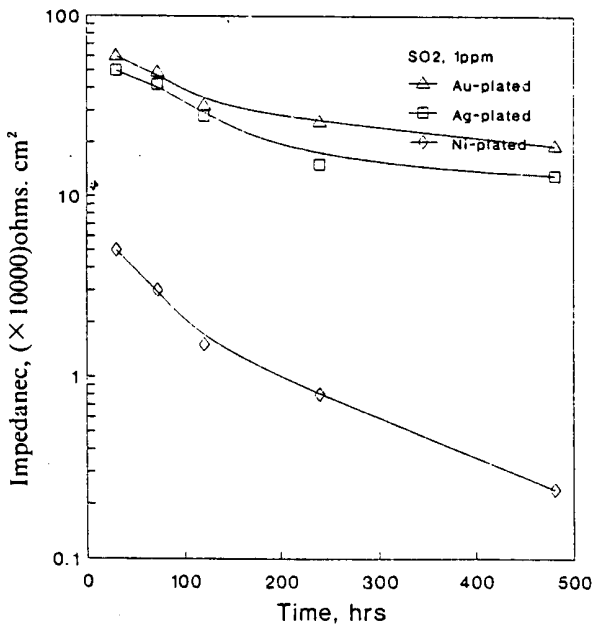


圖 6 接點之交流阻抗變化圖 (SO₂)
 Fig. 6. Change in impedance with time after exposure test in SO₂.

試值分佈等級，可評估其鍍層在腐蝕性氣體中的接觸電阻劣化特性，圖 7~圖 9 為其測試結果。實驗結果顯示鍍金接點經過單一氣體腐蝕後的 ΔR 有 85% 為 A 級，其餘 15% 為 B 級，經過混合

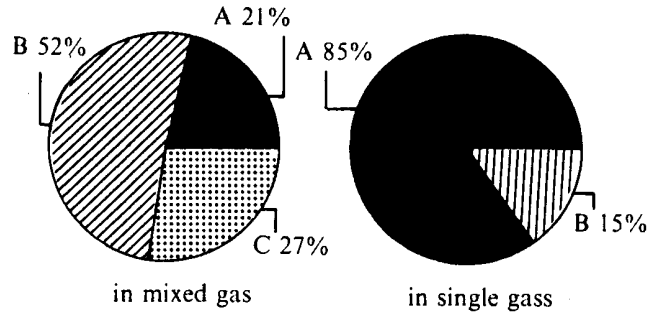


圖 7 鍍金接點之接觸電阻變化圖
 Fig. 7. The contact resistance distribution of gold-plated connector contact after exposure test in SO₂ and SO₂+NO₂.

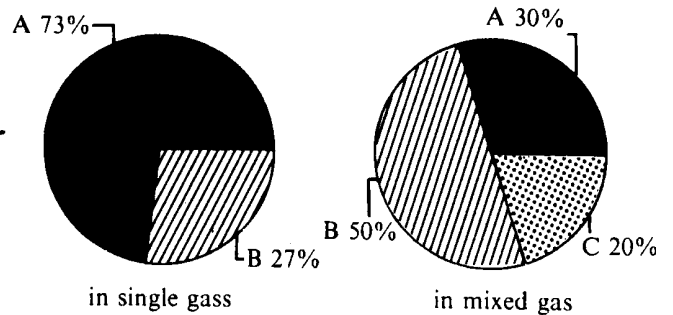


圖 8 鍍銀接點之接觸電阻變化圖
 Fig. 8. The contact resistance distribution of silver-plated connector contact after exposure test in SO₂ and SO₂+NO₂.

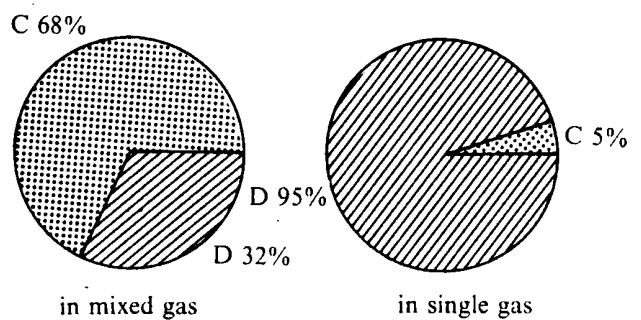


圖 9 鍍鎳接點之接觸電阻變化圖
 Fig. 9. The contact resistance distribution of nickel-plated connector contact after exposure test in SO₂ and SO₂+NO₂.

氣體腐蝕後的 ΔR 僅有21%為A級，52%為B級，其餘27%為C級。鍍銀接點經過單一氣體腐蝕後的 ΔR 有73%為A級，其餘27%為B級。經過混合氣體腐蝕後的 ΔR 僅有30%為A級，50%為B級，其餘21%為C級。鍍金與鍍銀接點的接觸電阻劣化情形相似，兩者在混合氣體中的接觸電阻劣化情形比在單一氣體中嚴重得多。在單一氣體中有七成以上的鍍金或鍍銀接點可以通過接觸電阻劣化測試。鍍鎳接點的接觸電阻分佈則全為C或D級。由圖9知鍍鎳接點經過單一氣體腐蝕後，其 ΔR 有68%為C級，32%為D級，經過混合氣體腐蝕後的 ΔR 有95%為D級，5%為C級。由上述實驗結果可將接點在腐蝕性氣體中之接觸電阻劣化特性歸納為：

- (1)在單一氣體中，鍍金 > 鍍銀 >> 鍍鎳
 - (2)在混合氣體中，鍍銀 > 鍍金 >> 鍍鎳
- 鍍金、鍍銀與鍍鎳接點在單一氣體與混合氣

體中的表面腐蝕狀態，以電子顯微鏡 (SEM) 觀察結果如圖10~11所示。根據觀察，接點在腐蝕性氣體中曝露時間不足或太久，均不易以電子顯微鏡觀察區分各種接點之間的劣化特性差異。經實驗結果，在單一氣體中取曝露時間為120小時之試樣，在混合氣體中則取曝露時間為40小時之試樣。由10-a中可看出鍍金接點在二氧化硫氣體中曝露120小時後，表面的腐蝕生成物分佈均勻且顆粒較小，鍍銀接點則分佈較少但是顆粒較大。鍍鎳接點表面的腐蝕生成物則多而緻密，並已呈現明顯的龜裂紋。由上述的電子顯微鏡的觀察可推測，鍍金接點的鍍層孔洞數較鍍銀接點多，因此前者的孔洞較多。但由於二氧化硫比較容易與銀發生反應，因此鍍銀表面的單一孔洞腐蝕量較大，結果造成腐蝕生成物分佈稀少而顆粒較大的現象。鍍鎳接點的電子顯微鏡觀察結果，如圖10(c)，再次證實其較易腐蝕、較低的腐蝕阻抗值與較差的接觸電阻劣化特性。在二氧化硫+

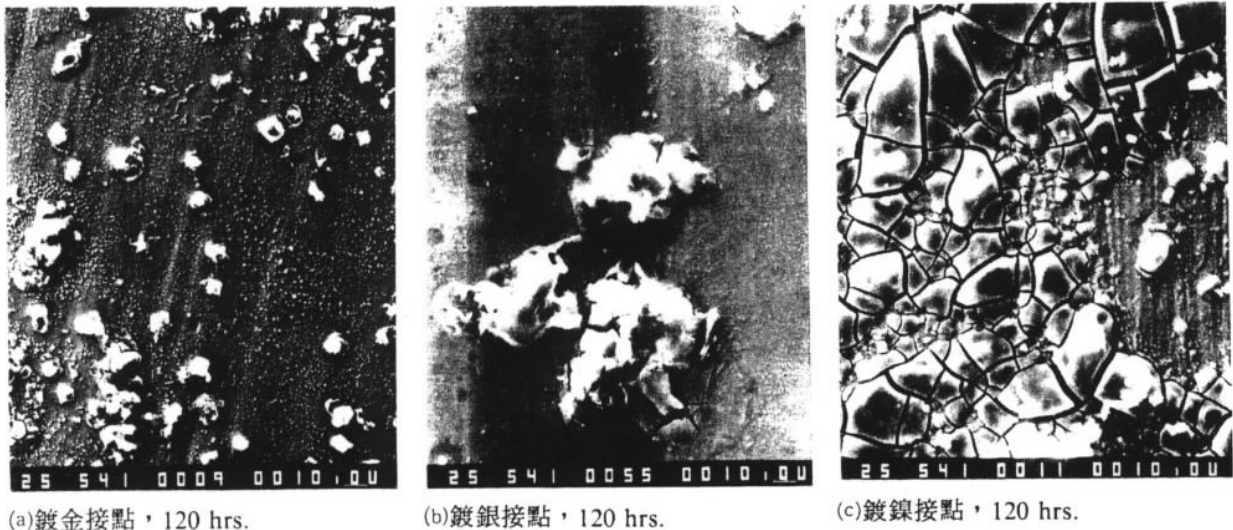


圖10 接點之表面變化圖 (SO₂, SEM, 360X)。

Fig. 10. Micrographs of different connector contacts surface exposed to 1ppm SO₂ at 95% relative humidity for 120 hours(360X).

- (a)gold-plated connector contact, 120 hrs.
- (b)silver-plated connector contact, 120 hrs.
- (c)nickle-plated connector contact, 120 hrs.

二氧化氮的混合氣體中曝露40小時後，鍍金接點表面的腐蝕生成物小而不明顯（圖11-a）。鍍銀接點的表面則呈現部份嚴重腐蝕區域（圖11-b-1）與部份輕微腐蝕區（圖11-b-2），鍍鎳接點在混合氣體中的腐蝕情況仍最嚴重。

四、結 論

1. 在二氧化硫之高濕度腐蝕性氣體中，不同鍍層的接點耐蝕性依序為：鍍金 > 鍍銀 >> 鍍鎳。

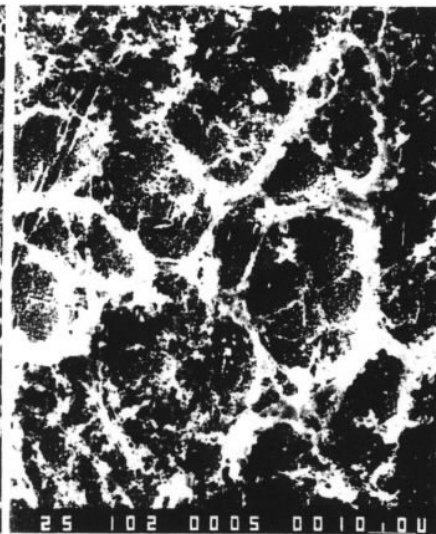
2. 在二氧化硫+二氧化氮高濕度混合氣體中，不同鍍層的接點耐蝕性依序為：鍍銀 > 鍍金 >> 鍍鎳。

3. 鍍金、鍍銀與鍍鎳接點在高濕度腐蝕環境中的腐蝕阻抗值明顯隨時間增長而衰退，其中以鍍鎳接點最為嚴重。接觸電阻的測試結果與耐蝕性結果一致。

4. 電子顯微鏡觀察結果顯示鍍金接點的鍍層孔洞數量多而腐蝕量輕微，鍍銀接點則相反，鍍鎳接點之孔洞腐蝕則緻密而嚴重。



(a)鍍金接點，40 hrs.

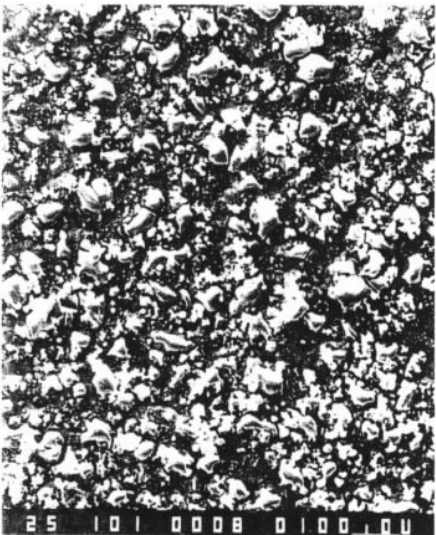


b-1 嚴重腐蝕區



b-2 輕微腐蝕區

(b)鍍銀接點，40 hrs.



(c)鍍鎳接點，40 hrs.

圖11 接點之表面變化圖 (SO₂+NO₂, SEM, 73X)

Fig. 11. Micrographs of different connector contacts surface exposed to 1ppm SO₂+1ppm NO₂ at 95% relative humidity for 40 hours(73X).
(a)gold-plated connector contact, 40 hrs.
(b)silver-plated connector contact, 40 hrs.
 b-1 severe corrosion
 b-2 slight corrosion
(c)nickle-plated connector contact, 40 hrs.

參考資料

- (1) B. Dobbs, G. Slenski, *Materials Performance*, 1984, 23, (3), p. 35.
- (2) R. S. Munu, *CORROSION*/88, paper NO.113.
- (3) Colin J. Evans, *IEEE Transaction on Components Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1980, 3, (2), p. 226.
- (4) G. H. Koch, W. H. Abbott and G. O. Davis, *Materials Performance*, 1988, March, p. 35.
- (5) Kei-ichi Yasuda, Shigeru Umemura, and Takeshi Aoki, *IEEE Transaction on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1987, 10, (3), p. 456.
- (6) Philippe Dumovlin, *IEEE Transaction on Components Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1982, 5, (4), p. 479.
- (7) W. H. Abbott, *Materials Performance*, 1985, August, p.46.
- (8) S. Zakipour and C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, (1), p.21.
- (9) Morton Anyler, *IEEE Transaction on Components Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1982, 5, (3), p. 301.
- (10) Kei-ichi Yasuda, Takeshi Aoki and Yasutada Imori, *Electronics and Communications in Japan*, 1986, 70, (7-2), p. 94.
- (11) Masakazu Ishino, *Electronics and Communications in Japan*, 1985, 68, (3-2), p.94.
- (12) William H, Abbott, *IEEE Transaction on Components Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1982, 13, p.40.
- (13) R. T. Hill and K. J. Whitlaw, *Transaction on Components Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1979, 2, (3), p.324.
- (14) Morton Antler, *IEEE Transaction on Components Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1981, 4, (1), p.15.