

# 技術紹介

## 12 屋内環境中での金めっきコンタクトの腐食状態について

### Corrosion on Gold Contacts in Indoor Atmosphere

新谷 唯志

Tadashi Shintani

コネクタ事業部 生産技術部 エグゼクティブマネージャー

キーワード：屋内環境、腐食、金めっき

Keywords : indoor environment, corrosion, Au plating

#### 要 旨

電気的な接続離脱を目的とするコネクタは、接触機能としてのコンタクトが大気下に曝された状態で使用されるという特徴があります。そのため、接触表面の耐食性維持が重要なテーマとなっています。一般的には使用状況を考慮し、コンタクトに対し各種の耐食性（環境）試験を行うことで性能を確認しています。実際環境より厳しい状況を想定しての環境試験ですが、必ずしも使用状況をシミュレートできているとはいえません。その意味では、コネクタの使用される環境でのコンタクト表面の経時的状態を知ることは非常に重要なことと言えます。これまで、いろいろな表面処理を行ったコンタクトを用い、実際に近い使用環境での表面状態の調査を実施してきました。その中から、金めっきコンタクト（試片）を屋内環境中で1年間暴露した結果を紹介します。封孔処理など耐食性向上のための処理のない表面状態では、多くの腐食物が発生し、その生成物は下地層からのニッケルおよび素材からの銅の塩化物、酸化物、炭酸塩などの化合物が見られました。また、金表面からは窒素とイオウの化合物である硫酸アンモニウムの生成が多く見られ、一般的な耐食性試験とは異なる状況が生じていることがわかりました。

#### SUMMARY

Connectors used for electrical connection and disconnection have a character that their contacts for connecting are used under the condition exposing to the atmosphere. Accordingly, corrosion inhibition of contacting interface is an important issue. Performance against corrosion is generally verified by a variety of corrosion (environmental) tests considering actual usage conditions. Although such corrosive environmental tests are conducted under the more severe conditions than those in actual use, they do not always simulate properly the actual use condition. From such aspect, it is very important to know temporal change of contact surface under the actual use condition of connectors. We have long studied surface states in more realistic use conditions using contacts having various surface treatments. From those studies, we present here the result of the test case that Au plating contacts (specimen) were exposed to indoor environment over one year. Much corrosive emerged on the surface with no treatment for corrosion resistance improvement such as inhibiting treatment. Compounds such as chlorides, oxides and carbonates derived from nickel of underlayer and copper of base material were observed. In addition, generation of ammonium sulfate, a compound of nitrogen and sulfur, was widely seen on the Au surface. These results show us that the changes are different from those by general corrosion resistant tests.

## 1 まえがき

電気的な接続離脱を目的として使用されるコネクタは、非常に多くの機器に使用されその用途は拡大しているといえます。その機能の中心となるのはコンタクトであり、これは使用環境の大気下に開放されるという特徴があります。屋内環境の中で使用されるものもあれば、屋外で使用されるものもあります。更に、そのいずれの環境にも繰り返し曝されるものもあります。また、地域的な違いや周辺物の要素も加わり、大気下としてもそれぞれに特徴を持った状況の下に暴露されるということが言えます。コンタクト表面は大気との接触により、大気中の水分、ガス成分、環境汚染物質などの吸着や反応が生じます。その結果、変色や腐食が発生します。これらにより生じた生成物等は接触障害となり、コネクタとしての機能が損なわれることになります。

そのため、発生を抑えるための処理（封孔処理、後処理など）が行なわれるのが一般的であり、その内容はメーカーのノウハウとなっている部分です。コンタクトの環境中での耐食性を調べるために、一般的には各種の腐食（環境）試験が代替として行なわれます。しかしながら、これらの試験により生じた腐食や変色状況は、必ずしも実際の使用環境での腐食などと一致していないことが経験より分かっていました。

そのため、より実際に近い環境中での状況を調べるため、一般大気中での暴露試験を実施しています。その中から、屋内環境中での 1 年間の長期暴露した場合の金めっきコンタクト（試片）の腐食状況を紹介します。

## 2 放置試験方法

金めっきした試片を、選択した3つの屋内環境中に1年間暴露放置し、回収後その表面状態を解析しました。尚、金めっき表面には封孔処理等特別な処理を行っていないものを基本として実施しました。

試験サンプル：金めっきを行った試験片

硬質金 (Au) めっき 0.15  $\mu\text{m}$  / 下地ニッケル (Ni) 2.5  $\mu\text{m}$  /  
素材 リン青銅 (C5210)

封孔処理等の処理なし。

10 × 23 × 0.3<sup>t</sup> mm の板状試片を用いた。

屋内環境 : 3つの代表的環境（サイト）を選択しました。

- a 実験室環境（5階建てビルの2階部分）
- b オフィス環境（5階建てビルの3階部分）
- c 居住環境（8階建て集合住宅 1階部分）

いずれも、東京都多摩地区。

暴露期間 : 1年間（4月スタート～翌年3月末回収）

サンプルはダストなど異物の堆積を避けるためカバー等の保護をしました。

b 環境の試験風景を写真1に紹介します。



写真1 b オフィス環境試験風景

### 3 1年間の放置後の状況

#### 3.1 外観の変化

試験後の各サンプルを目視、光学顕微鏡および電子顕微鏡（SEM）等により観察しました。いずれの環境サイトの試片においても外観の変化が生じ、多くの腐食物と思われる生成物が見られました。各環境サイトでの外観特徴を下記に示します。

##### a 実験室環境

多くの腐食物の発生が見られます。大きく成長したものが多く、緑色系、白色系で透明～半透明感があり、大きく盛り上がっています。

その生成物の周辺を黄色～オレンジ色のシミ状のものが広がっています。

また、それらの他に表面上に微小の生成物が密集して存在しているのがわかります。

##### b オフィス環境

多くの腐食物が発生しています。しかし、小さく半球状のものが多く見られます。生成物は緑色系～黒色系で透明～不透明感があります。

この物質の周りを同様に黄色～オレンジ色のシミ状のものが広がっています。

表面上には、微小の生成物が見られますが、a 環境よりは少ない状態です。

##### c 居住環境

多くの腐食物が発生しています。同様にそれらは緑色系～黒色系で透明～半透明感があります。

さらにその周辺をシミ状のものが広がっています。

a 環境と同様に表面上に微小の生成物が密集して存在しています。

各放置環境での代表的腐食状況を写真 2 に示します。いずれの表面も初期状態にあった光沢は無くなっており、黒っぽい腐食物の生成が見られます。

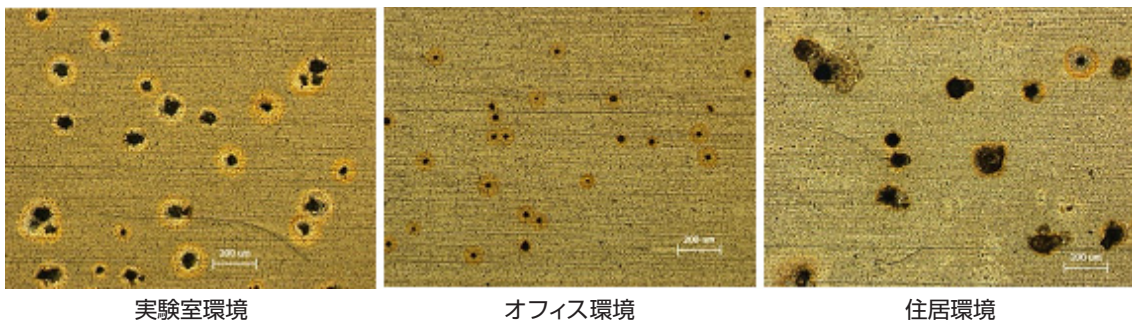


写真 2 光学顕微鏡観察例



次に代表的な腐食物の形態を写真 3 に示します。

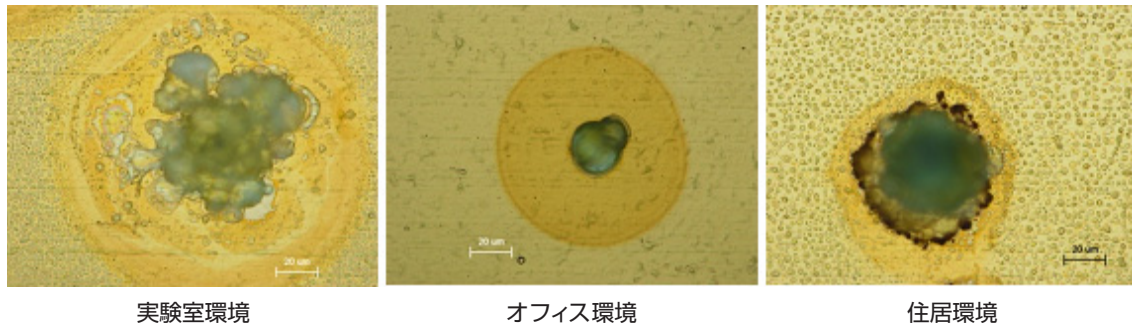


写真 3 光学顕微鏡観察例 腐食物の拡大

腐食物発生点以外の周辺表面部分に見られる微小生成物の例を写真 4 に示します。表面の無光沢化はこの金表面上の微小生成物の発生に起因していると言えます。オフィス環境の試片上にも非常に微量ですが、同様な生成物が観察されます。

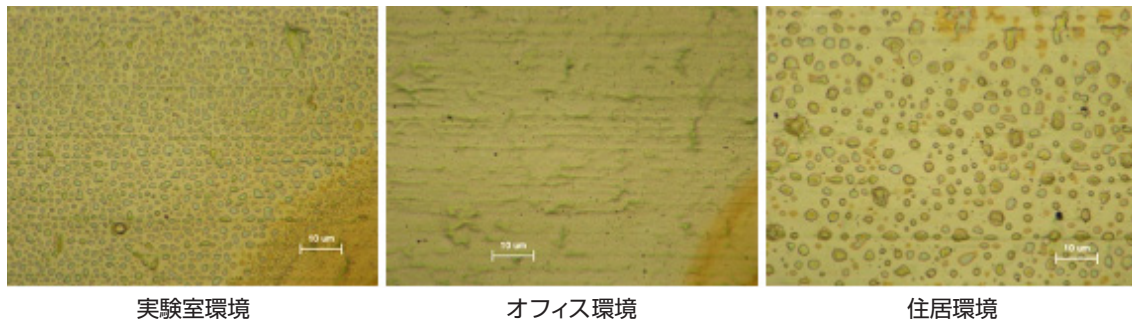


写真 4 光学顕微鏡観察例 腐食物の周辺部

## 3.2 腐食物等の分析

電子顕微鏡 EDS 分析にて腐食物の元素分析および 2 次元的な元素分布状態を調べました。分析は、生成物の形態変化を避けるため、低真空状態にて行いました。腐食物の状態の観察から、各放置環境により生成物の大きさに差がありましたが、おおむね大きく発生した物、小さめの物に区分しました。その検出された元素の量的な状態例を表 1 に示します。（分析条件は同様になるように実施していますが数値の定量性は検証していません。）

表 1 各放置環境における腐食物の検出元素の濃度 [原子 %]

	atomic%	C	O	Cl	Ni	Cu	Au
大きい腐食物	実験室環境	—	57.0	7.7	24.1	5.5	5.7
	オフィス環境	26.3	45.1	2.3	21.1	—	5.1
	住居環境	37.2	43.8	2.3	10.2	3.3	3.3
小さい腐食物	実験室環境	—	56.5	8.2	19.2	7.9	8.3
	オフィス環境	38.7	41.3	4.6	9.1	3.0	4.3
	住居環境	38.7	42.2	—	9.4	4.8	4.9

いずれの環境サイトの腐食物からも表 1 以外の元素は検出されませんでした。特に、環境汚染物質にかかわる窒素 (N) やイオウ (S) の存在は明確には確認できませんでした。分析結果から、以下のような特徴および各放置サイト間の違いが見られます。

- ①分析した各環境サイトのどの生成物からもニッケル (Ni) が検出され、金皮膜下地からの Ni の溶出が生じたことが分かります。
- ②素材からの銅 (Cu) については、検出された腐食物も多くありましたが明確には存在を確認できない物もありました。特にオフィス環境においては、検出しないものがありました。
- ③金属元素のほかに、C (炭素), O (酸素), Cl (塩素) が検出されましたが、実験室環境においては、C の存在は非常に少なく検出されない場合が多くありました。それに対して、オフィス環境, 居住環境においては、C は多く存在し、環境サイト間での大きな違いが見られました。
- ④また、Cl については、逆に実験室環境では存在量が多い状態でしたが、オフィス, 居住環境では少ないという違いが見られました。O はいずれの腐食物にも多く存在していました。

各環境サイトでの代表的腐食物の元素分布状態を図 1 ～ 3 に示します。(より黄色～赤色に着色している部分が高濃度状態を示し、またより青色部分は低濃度状態を示します。)

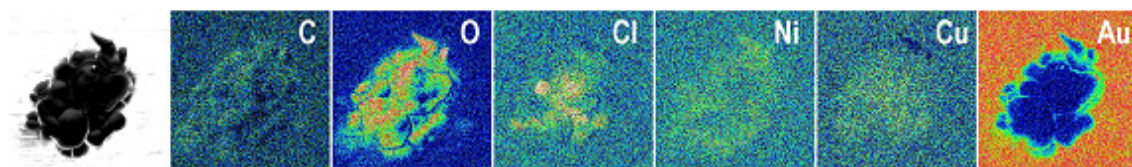


図 1 a 実験室環境

Ni と Cu の溶出が見られます。O は全体に存在しますが、Cl は腐食物の中央部を主体に局部的に多く存在しています。また、C は Cl の少ない部分に多く存在しているのが分かります。

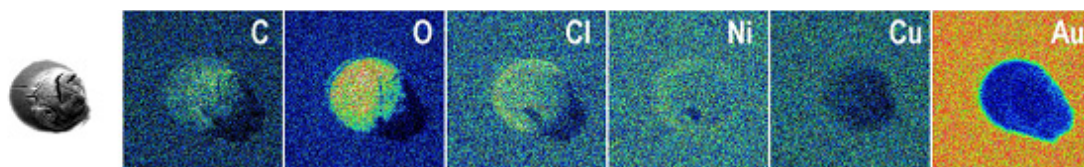


図 2 b オフィス環境

Ni の存在に比べ Cu は腐食物の周辺にわずかに分布しています。O は腐食物の全体に存在していますが、C と Cl は存在量の多い場所が異なっています。

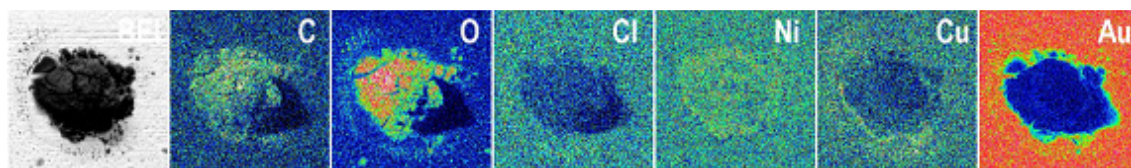


図 3 c 居住環境

Ni は腐食物全体に分布していますが、Cu は周辺に広がって存在しています。シミ状の部分と対応しているのが分かります。また、O と C の分布はよく対応していますが、Cl は非常に少ないと言えます。

次に、金表面上に密集して存在している微小物の元素分布状態を図 4 に紹介します。

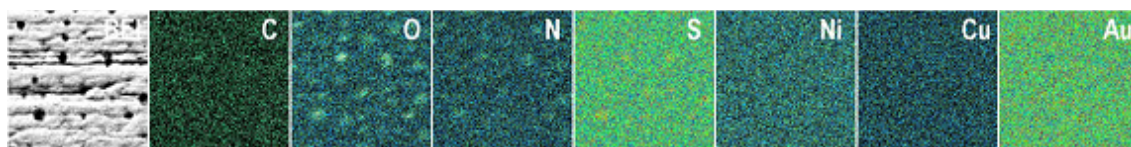


図 4 c 居住環境

微小の斑点状のものからは、O N S が検出され、Ni,Cu 等の金属元素は検出されませんでした。腐食生成物ではないということが分かります。



## 4 考察

### 4.1 腐食物の内容について

酸素（O）はすべての腐食生成物に存在しましたが、塩素（Cl）は局部的に分布し、また、環境サイト間において量的な差もありました。炭素（C）はb環境とc環境サイトではOの分布と良く一致していました。この結果より、腐食物は単一の化合物ではなく、少なくとも塩素と係わる塩化物系の物質が存在し、また、CとOの分布対応性から部分的には炭酸塩系化合物としても存在していると考えられます。CとOの存在は大気汚染源の一つであるCO<sub>2</sub>に起因すると考えられ、これは、人の呼吸に関係していると推測できました。このことに関して、放置期間中での大気のCO<sub>2</sub>濃度状態を分析した値を比較しました。その結果、a環境（CO<sub>2</sub>:350～450ppm）にくらべ、b環境（CO<sub>2</sub>:750～800ppm）では2倍近い高い濃度であることがわかりました。a環境とb環境では人の密度などが違っており、人の呼吸による影響が腐食の一因にもなることが推定できました。塩素の存在量の違いについては、明確な理由は見つかりませんでした。放置環境にある家具や内装の違いにかかわる可能性もあります。その他腐食化合物としては、酸素の量からさらに酸化物系としても存在しているものと思われます。

### 4.2 腐食発生ポイント

腐食の発生は、めっき皮膜中のピンホールや素材の状態などに影響して生じるめっき欠陥部を起点としています。今回の試験において発生した腐食も同様であると思われます。表面上の腐食物を排除すればその発生ポイントが現れます。その例を写真5に紹介します。腐食物の中心部をうまく除去するとその下から発生起点となった丸い穴が現れました。発生初期にあった欠陥部は非常に小さいものであったと予想されます。

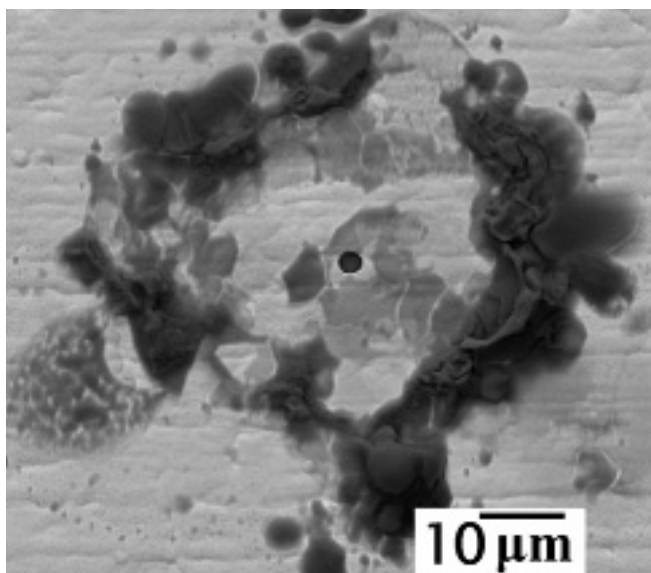


写真5 腐食物除去後の表面 組成像



### 4.3 金表面上の微小生成物の解析

量的な差はありましたが、各環境サイトのすべてに見られたこの微小な生成物が何であるのかについて、解析した結果を紹介します。

まず、元素分析により、存在する元素が何であるかを調査した結果、上記の元素分布状態例のように金属としての Ni, Cu は存在せず、O とわずかながら N と S が検出され、それらが主な構成元素であることをつかみました。すなわち腐食物ではないと推定できました。一般環境中には二酸化イオウ ( $\text{SO}_2$ ) や二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) など環境汚染物質が存在することは良く知られていますが、腐食物中には N や S が認められず、その周辺の表面上に存在しているのはなぜなのか不思議でした。すなわち、これらの元素は腐食発生には関与していないということが言えました。

次に表面上の分析として FT-IR を用い化合物としての状態を調査しました。その結果、どのサイトでの微小生成物もほぼ同じような物質であり、それらは、検討の結果硫酸アンモニウムに近似していることをつかみました。分析例を図 5 に示します。

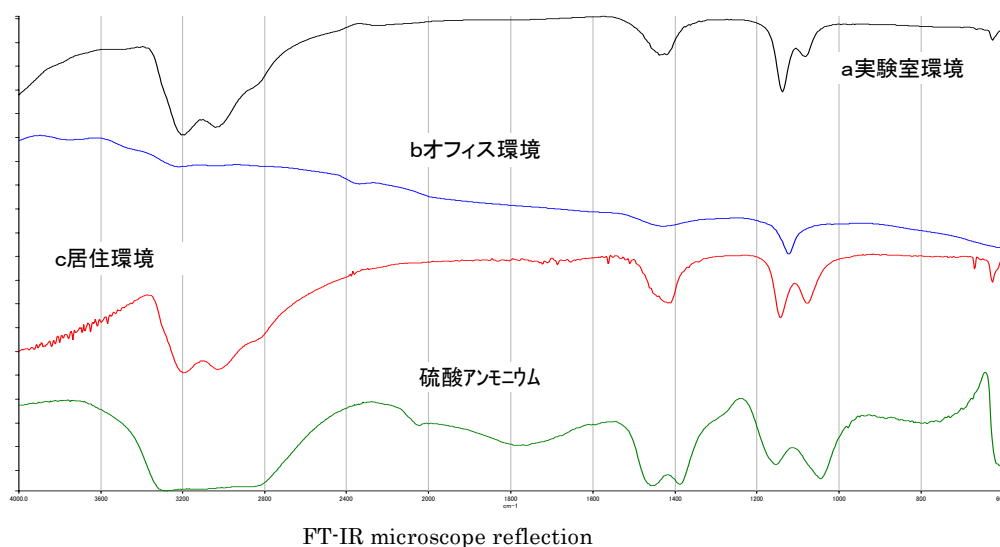


図 5 FT-IR 顕微測定

更に表面上の微小生成物を溶解させ、イオンクロマト分析を行いました。その例として実験室環境にて 4 ヶ月間放置したサンプルを分析した結果を表 2 に紹介します。試料を水の中に静かに浸漬させその溶液を分析した結果、液中からアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) と硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) が同定されました。また、その濃度比は硫酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) とほぼ同様であることを確認しました。

表 2 イオンクロマト分析結果

ppm	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4/\text{SO}_4$ 比
金めっき試片 ( $18.5\text{cm}^2$ )	1.946	5.41	0.36
硫酸アンモニウム	—	—	0.375

このように、試料表面上には環境サイト間で量的差はありますが、多くの硫酸アンモニウムが生成していることがわかりました。実は、金系合金表面に硫酸アンモニウムが生成すること、またそれが接点障害となることが 30 年以上前に確認されていました。これは、電話交換機のリレー接点上で大気汚染ガスとしての  $\text{SO}_2$  とインシュレーターに使用されたフェノール樹脂からのアンモニアガスにより、さらに汚染ガスとしての  $\text{NO}_2$  の酸化促進作用により生成するとされたものでした。<sup>1) 2) 3)</sup> 同様のことが今回の放置試験において生じていたと考えられますが、サンプル近くにはフェノール樹脂はなくアンモニアの存在がどこから来るのかが疑問でした。調査の結果、試験環境中に入出入りする人の身体が放出源であることをつきとめました。人は多くのアンモニアを放出しています。また、簡易的なガス検知試験から  $\text{SO}_2$  ガスの存在は確認されましたが、 $\text{NO}_2$  については確認できませんでした。しかしながら、大気中の  $\text{SO}_2$  ガスと人からのアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) により、さらには大気中の水分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の存在により金表面上に硫酸アンモニウムが生成したものと推定できます。

純金プレート表面上で発生した硫酸アンモニウムの生成状況を参考に写真 6 に紹介します。純金表面においても生成が見られることより、金とガス因子さらに水分子との吸着作用等が関与していることが推定できます。

(実験室環境にて 4 ヶ月間の放置後)



写真 6 純金プレート上の硫酸アンモニウム

## 4.4 放置環境について

今回長期放置に選定した環境は、つぎのような特徴がありました。

### a 実験室環境（5 階建てビルの 2 階）

化学実験、機器分析等を行っている部屋であり、薬品等を多く使用しています。また、排気ダクトがあり換気されています。空調設備もありますが、外気も入る状態でした。人の出入りはありますが、人数的には多くはありません。

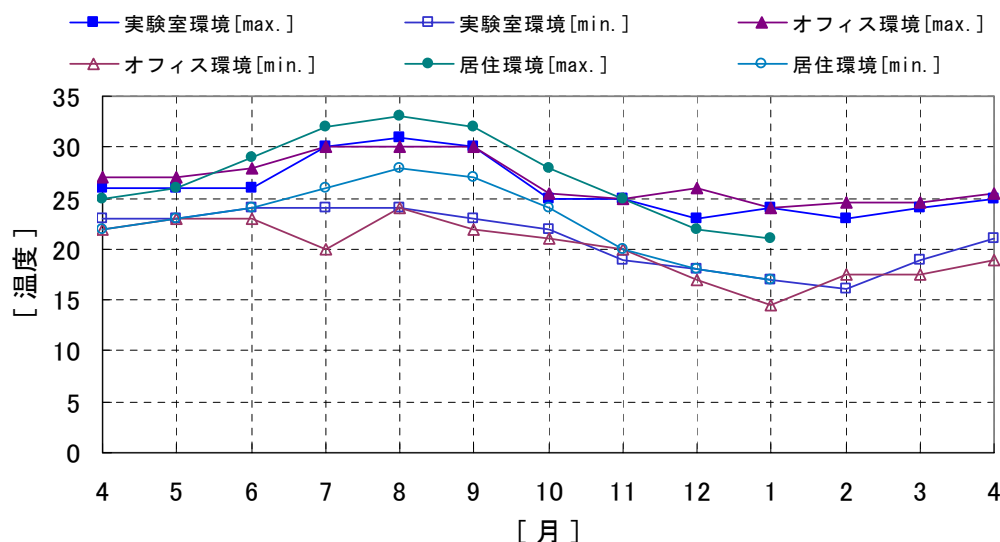
### b オフィス環境（5 階建てビルの 3 階）

日中の人口密度は 3 つの環境サイトの中で最も大きいと言えます。空調はされていますが、換気のため窓を開けることもありました。PC など事務機器等も多く稼動しています。

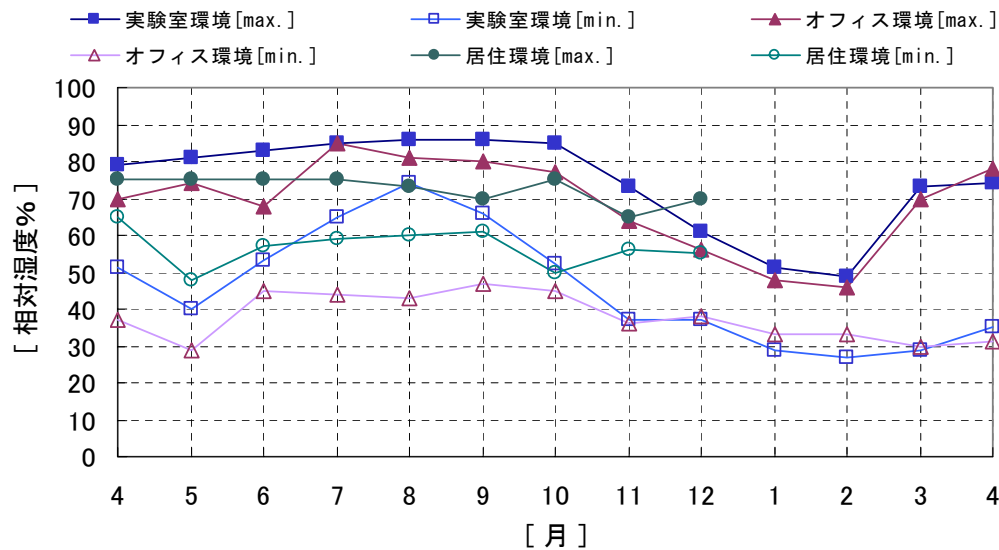
### c 居住環境（8 階建て集合住宅 1 階）

1 階ではありますが地上部から 1.5m ほど床が上がっています。冬場は、ガス系暖房器具を使用していました。放置場所は、南側リビングで、床から 1.6m 部分にサンプルが放置されました。居住人数は 5 人でした。

また、1 年を通しての温度と湿度の変化状態をグラフ 1 ～ 3 に紹介します。乾燥の時期と湿度の高い時期が 1 年の中にあり、特に湿度 70% 以上の高い時期が 6 ヶ月以上あることが分かりました。この期間にはサンプル表面上で結露が生じやすい状況にあったと思われます。腐食の発生は、電解質溶液を介して、異種金属間に電池が形成されることより発生します。電解質溶液は、金属表面上に生成する吸着水あるいは結露であり、それにガス成分等が溶解することで生じると言えます。異種金属は今回の場合、金とニッケルや銅などと言えます。それらが、ピンホール等を通じて電池が形成されることで、ニッケルや銅が溶解する腐食が発生します。従って、高湿状態の時期は腐食発生環境が整っていると言え、接点表面としては理想的には相対湿度 50% 以下であることが望まれます。



グラフ 1 各放置環境中の温度変化



グラフ 2 各放置環境中の湿度変化

## 5 まとめ

今回、3ヶ所における屋内環境中の1年間放置後の金めっき表面の変化状況を紹介しました。発生した腐食物の内容やその他生成していた微小斑点状の硫酸アンモニウムの存在などから、意外な影響因子や作用が確認できました。知見をまとめると以下のようになります。

- ①腐食因子としては、塩素 (Cl) と二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の関与が推定できました。CO<sub>2</sub> は環境中での人の呼吸に起因するものと考えられます。
- ②腐食以外に金表面上に、硫酸アンモニウム ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) が生成していました。大気中の二酸化イオウ (SO<sub>2</sub>) と人からのアンモニア (NH<sub>3</sub>) が関与して生成したものと推定できます。今回の試料の表面上からは二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) や硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 等の存在は確認できませんでした。
- ③腐食物の組成より、重要な腐食因子として知られる SO<sub>2</sub> と NO<sub>2</sub> は腐食発生に関与していないと言えました。ただし、雰囲気中での NO<sub>2</sub> の存在はガス検知試験では確認できませんでした。
- ④腐食の発生の要因となる湿度状態は、1年を通じて大きな変化があり 70% 以上の状態が 6ヶ月以上もありました。

腐食物の発生は接点として障害になりますが、硫酸アンモニウムの生成も問題となります。ただし、コネクタにおいては接点摺動要素があるため、割合排除されやすいといえます。しかし、特に固化しているものの場合では、接触部に介在する可能性があるため、生成を抑制する必要があると言えます。そのためには、金表面を封孔処理すること等で保護する必要があると言えます。



## 6 むすび

今回の結果を含めより多くの調査内容から、コネクタ接点の使用環境中での状況の把握に努めて行きたいと考えています。また、その結果を踏まえ、より安定な接触表面状態を維持するための方法の開発も続けていきます。

## 7 参考文献

- 1) S.Yamazaki T.Nagayama Y.Kishimoto and N.kanno: "Investigation of Contact Resistance of Open Contacts Covered by Ammonium Sulfates Films", Proceedings of the 8th ICECP, p.281 (1976)
- 2) 谷井琢也 川口武徳: "接点材料表面への硫酸アンモニウムの付着 (1)", EMD94-55,12,p.25 (1994)
- 3) 青木武: "リレー接点の環境劣化とその抑制法", EMD2001-5,5, p.1 (2001)