

某军用矩形电连接器镀金插孔表面发黑故障分析

何建新, 李继红, 张琳

(中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039)

[摘要] 针对某军用矩形电连接器镀金插孔出现表面发黑的现象,通过微观形貌观测、X射线光电子能谱分析、显微红外光谱分析及气相色谱-质谱分析等表征分析手段,得出故障原因是插孔表面沾染了含胺基的有机物,有别于常见的镀金件因底层金属腐蚀引起变色。

[关键词] 电连接器; 镀金; 变色; 故障分析

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0094-03

Failure Analysis of Certain Type Gold-plated Military Rectangular Electrical Connectors for Surface Discoloring

HE Jian-xin, LI Ji-hong, ZHANG Lin

(No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

[Abstract] For the discoloring phenomenon of a military rectangular electrical connectors gold-plated surface, it was characterized by means of microstructure observation, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, gas chromatography and mass spectrometry, and figured out the surface stained with amine-containing organic compounds causing discoloration, unlike common discoloration for gold-plated pieces due to underlying metal corrosion.

[Key words] electrical connector; gold plating; discoloration; failure analysis

镀金层呈金黄色外观,具有化学稳定性高、抗变色性能好、易抛光、耐高温的优点^[1-2]。电连接器(接插件)镀金后,可获得低的接触电阻和良好的导电性能,且易于焊接,耐腐蚀性强,因而在军民品领域,如精密仪器仪表、集成电路、电接点等,有着广泛的应用^[3-4]。

接插件金镀层变色的原因,在较多的案例分析中均认为是由于底层金属(铜、镍、银等)通过金层孔隙向镀层表面迁移并发生氧化和腐蚀。因为金层与底层金属之间存在着电位差,在潮湿环境下,底层金属腐蚀加速,当腐蚀产物富集在金层表面时,金层颜色就会发生改变^[5]。特别是在含有二氧化硫、硫化氢、甲基硫醇或二硫化碳等介质的潮湿大气中,镀金接插件可能在较短时间内就发暗、变黑^[1,6]。本文针对某军用矩形电连接器镀金插孔表面发黑的现象,通过多种表面分析手段进行了发黑故障原因分析。

1 实验

1.1 样品

故障样品插孔基材为 62 黄铜,表面依次电镀铜、

镍、金,镀金层厚度约为 1.5 μm 。同时开展分析的样品还有与故障样同批次生产而未经组装的贮存保留插孔样品。

1.2 测试分析方法

1) 微观形貌分析。观测仪器为日本 HiROX 公司 KH-3000VD 三维视频显微系统。

2) X 射线光电子能谱分析(XPS)。测试仪器为美国 Thermo 公司 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪,使用铝靶单色器光源,X 射线光斑约为长轴 500 μm 、短轴 200 μm 的椭圆(测试区域)。

3) 显微红外光谱分析。测试仪器为美国 Thermo 公司 IN10MX 型显微红外光谱仪,使用液氮冷却 MCT 检测器,插孔表面物质测试使用反射模式,红外光谱背景在仪器标准样品台镀金位置采集。

4) 气相色谱-质谱分析(GC-MS)。测试仪器为美国安捷伦公司 6890N 气相色谱和 5975C 质谱,样品在 450 $^{\circ}\text{C}$ 条件下高温裂解,并用 99.995% 惰性氮气作为载气,裂解后的物质进入质谱仪 EI 检测器进行检测,检测结果与仪器标准质谱库进行比对分析。

2 结果和讨论

2.1 微观形貌分析

故障样品表面前端被黑色物质全覆盖,如图 1 所示,在 350 倍光学放大的条件下,局部可见镀金光泽,插孔前端电镀工艺孔位置外观变色程度逐渐减弱,电镀工艺孔及以后部位处于支架及灌密封胶内部,呈现镀金光亮表面。故障样品表面前端覆盖的黑色物质较为平整,未观察到常见于镀层严重腐蚀时的起层、穿孔、鼓泡等现象。

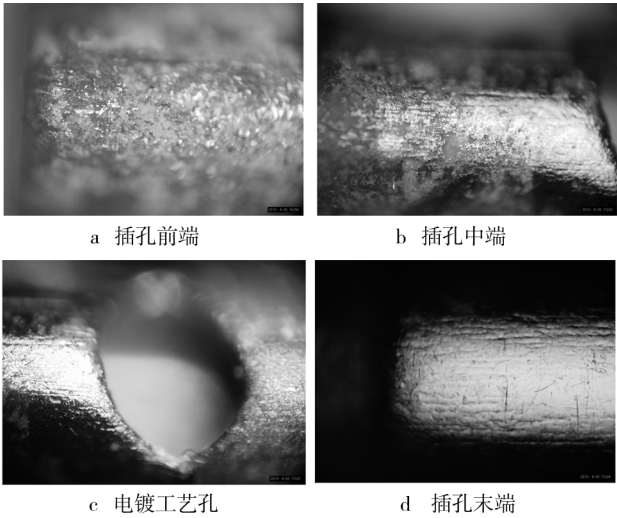
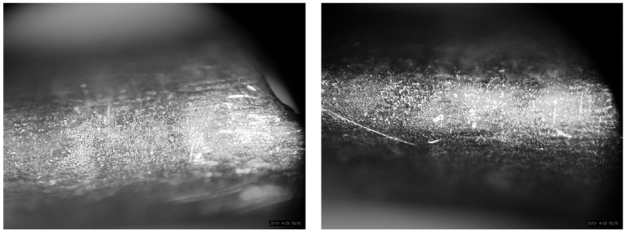


图 1 故障样品微观形貌 (350×)

Fig. 1 Microtopography of failure sample (350×)

将故障样品置入洁净烧杯内,经无水乙醇超声清洗后,插孔前端表面的黑色物质部分消失,表面显暗,可见金属光泽;再经丙酮清洗后,表面的黑色物质又有部分消失,金属光泽增强,如图 2 所示。清洗后,烧杯静置,烧杯底部未见明显沉淀物。清洗后的故障样品表面平整,无明显腐蚀孔、坑等严重腐蚀迹象。



a 无水乙醇超声清洗 b 无水乙醇→丙酮超声清洗

图 2 故障样品清洗后的微观形貌 (350×)

Fig. 2 Microtopography of failure sample after cleaning (350×)

经三维视频显微系统观测,故障样品表面未见起层、穿孔、鼓泡等常见金属镀层严重腐蚀现象,同时故障样品表面的黑色物质可溶于丙酮,初步判断黑色物质可能为有机物。

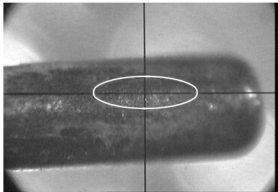
2.2 XPS 测试结果分析

XPS 测试结果见表 1,测试区域见图 3 中椭圆所标位置。故障样品表面的黑色物质含有碳、氧、硅、金、氮和氟元素,经无水乙醇和丙酮超声清洗后,增加了铜和镍元素,镍元素相对含量较少。贮存样表面含有碳、氧和金元素。

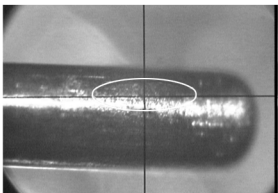
表 1 XPS 测试结果

Tab. 1 XPS test results

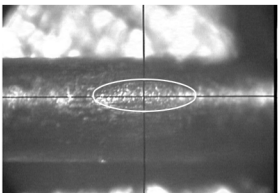
| 样品 | 原子数分数/% | | | | | | | |
|---------|---------|-------|-------|------|-------|------|------|------|
| | C | O | Si | Au | N | F | Cu | Ni |
| 故障样品清洗前 | 49.23 | 19.2 | 10.76 | 7.34 | 11.12 | 2.36 | — | — |
| 故障样品清洗后 | 46.48 | 23.18 | 11.60 | 9.60 | 7.17 | 1.71 | 0.17 | 0.09 |
| 贮存样 | 79.17 | 11.85 | — | 8.98 | — | — | — | — |



a 故障样品清洗前



b 故障样品清洗后



c 贮存样

图 3 XPS 测试区域

Fig. 3 XPS testing field

镀金层表面在空气中暴露并变暗发黑,有较多的失效案例分析中认为是由于接触含硫污染物,表面生成的金属硫化物呈黑色,而本文中的样品表面未检出硫元素。金、铜和镍在空气中,镍最活泼且易腐蚀,表面检出的金属元素主要为金元素,其次为铜元素,个别位置检出了微量镍元素,同时表面检出了常见于有机物的碳、氧、硅、氮和氟元素。由此结合微观形貌及有机溶剂清洗结果判断,黑色物质为金属腐蚀产物的可能性较小,为有机物的可能性较大。

2.3 显微红外光谱分析

图 4 中的方框内为红外光谱测试区域。故障样品插孔前端表面黑色物质的红外光谱信号良好,插孔经洁净刀具机械剖开后,用红外显微镜观察到孔内也有

黑灰色物质,红外光谱信号也良好,谱图峰位与表面测试结果一致。红外光谱图(图5)上出现了胺键官能团特征峰, 3200 cm^{-1} 附近的峰对应 N—H 键的伸缩振动, 1430 cm^{-1} 附近的峰对应 N—H 键的弯曲振动, 1020 cm^{-1} 附近的峰对应脂肪胺 C—N 键的伸缩振动,由此确定黑色物质中含有有机胺类物质。

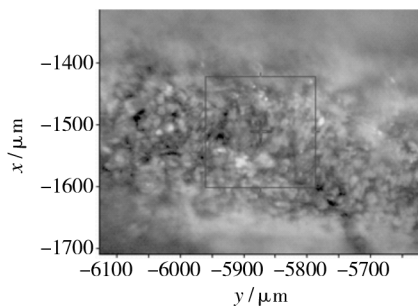


图4 显微红外光谱测试区域

Fig. 4 FTIR microscope testing field

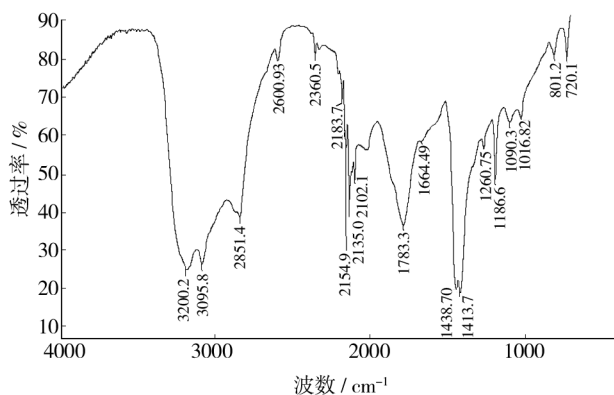


图5 显微红外光谱

Fig. 5 FTIR microscope testing result

2.4 GC-MS 测试结果分析

使用清洁剥线钳将故障样插孔外露部分前端剪下,供 GC-MS 测试分析用。GC 测试结果(图6)表明,样品经热裂解后,主成分在 10.5 min 处出峰。MS 测试结果显示主成分为含胺基有机物,主成分测试结果显示与标准物质检索结果匹配较好,如图7所示。

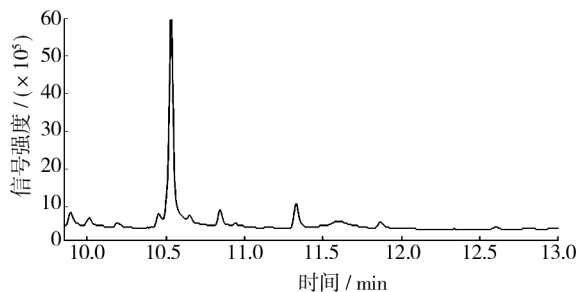


图6 GC 测试结果

Fig. 6 GC testing result

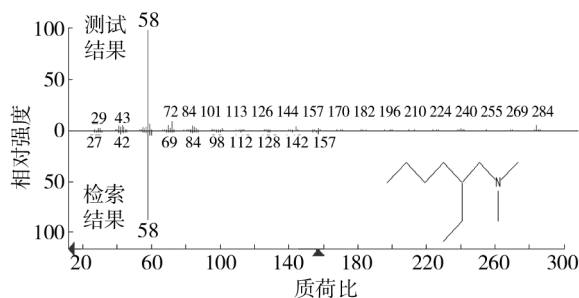


图7 MS 测试结果

Fig. 7 MS testing result

3 结论

本案例中,发黑接插件插孔前端表面出现的黑色物质中,检出了碳、氧、硅、氮和氟元素,同时红外光谱及质谱分析确定黑色物质含有胺基有机物,其发黑原因有别于常见的由于底层金属发生腐蚀所导致的变色。

[参 考 文 献]

- [1] 沈涪. 接插件电镀[M]. 北京:国防工业出版社,2007:165—175.
- [2] 吴水清. 表面镀金学的理论研究[J]. 表面技术,1998,27(5):1—4.
- [3] 张荣光,黄皓. 接插件端子连续选择性镀金工艺的发展趋势[J]. 电镀与精饰,2011,33(9):17—20.
- [4] 费敬银,辛文利,梁国正,等. 无氰电刷镀金技术在航天工业中的应用[J]. 表面技术,2002,31(5):42—44.
- [5] 张勇强. 铜基体镀金层大气变色机理分析及对策[J]. 机电元件,2011,31(2):12—19.
- [6] 朱立群,杜岩滨,李卫平,等. 手机 PCB 镀金接插件腐蚀失效实例分析[J]. 电子产品可靠性与环境试验,2006,24(4):4—8.