

# 電気自動車用高耐摩耗性銀めっき膜の開発

成枝 宏人\* 宮澤 寛\*\* 菅原 章\*\*\*

## 1. 開発背景

世界的な排ガス規制の強化により、電気自動車に代表される環境対応車両の普及が加速している。電気自動車は一般的に専用のプラグを介して充電され、プラグに使用される端子には、車両ライフから1万回以上の挿抜に耐える耐久性が求められている<sup>(1)</sup>。

従来、これらの端子には、電気伝導性と接触信頼性に優れた銀を主体とする合金めっきが適用され、特に1 mass%程度のアニチモンを含有する高硬度の銀合金めっきを数十 $\mu\text{m}$ 厚付けして耐摩耗性を確保していた。

しかしながら、銀-アニチモン合金めっき膜は、高硬度ではあるものの、銀特有の凝着現象により摩耗が生じてしまうこと、高温環境下では銀合金めっき膜中のアニチモンの酸化が生じ接触抵抗が上昇してしまうこと、また、経年および高温化に曝されることで再結晶化が進み初期の高硬度を維持できず摩耗が促進されること、といった問題がある。また、素地露出までの時間を稼ぐために厚付けしており、生産性が低く高コストであるという問題も抱えている。

今後さらに電気自動車が普及していくのに際し、充電プラグ等の端子のめっきは、高耐摩耗性、接触信頼性に優れ、かつ低コスト化が求められており、薄膜化しても高耐摩耗性と接触信頼性に優れためっき膜を開発できればその要求に応えることができる。

電気接点に使用されるめっき金属として、金、ニッケル、錫等も挙げられるが、接触信頼性および金属価格の観点か

ら、いずれも銀には及ばない。銀の耐摩耗性を向上させる手法として、銀-アニチモンのような合金化による高硬度化する方法の他に、グラファイトのような自己潤滑性を持つ物質を複合化させる方法が挙げられる。電気めっきでグラファイトを共析させる従来技術として、特殊な界面活性剤や表面被覆処理を使用するもの<sup>(2)</sup>などがあるが、いずれもコストが著しく高く、市場の要求に応えられない。

著者らは、工業化に適したグラファイト粒子の前処理および銀めっき膜の成膜工程条件と結晶状態との関係について研究を進めることで、5 $\mu\text{m}$ という比較的薄膜の状態でも銀-アニチモン合金めっき膜50 $\mu\text{m}$ 同等以上の耐摩耗性を有する銀-グラファイト複合膜を開発した。また、この開発した複合膜は、高温に曝された場合でも接触抵抗値の増加や酸化変色が抑制され、かつ硬度変化も小さいことから初期性能を長期間に渡り安定して維持することが可能になった。

## 2. 銀-グラファイト複合膜の開発

グラファイト粒子は、厚さ数 $\mu\text{m}$ の銀めっき膜中で潤滑性を発現させるために、平均粒径5 $\mu\text{m}$ 、厚さ0.1~0.5 $\mu\text{m}$ の鱗片状グラファイトを選定した(図1)。

疎水性であるグラファイト粒子を銀めっき液中にそのまま

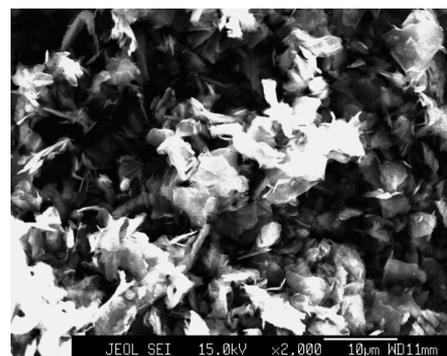


図1 グラファイト粒子の外観。

\* DOWA メタルテック株式会社 金属加工事業部 磐田技術センター；センター長

\*\* DOWA ハイテック株式会社 めっき加工部；製造部長

\*\*\* DOWA メタルテック株式会社；代表取締役社長

Development of the High Wear Resistance Silver Composite Coating for EV/PHV Terminals; Hiroto Narieda\*, Hiroshi Miyazawa\*\* and Akira Sugawara\*\*\*(\*,\*\*\*DOWA METALTECH Co., Ltd. \*\*DOWA HIGHTECH Co., Ltd.)

2018年10月16日受理[doi:10.2320/materia.58.41]

添加し、電気めっきしても、グラファイト粒子は銀めっき膜中に複合されない。グラファイト粒子を銀めっき膜中に複合させるためには、粒子表面に付着している分子量44~240の脂肪族炭化水素や、分子量78~134のベンゼン系・ナフタレン系芳香族炭化水素といった疎水性有機物を除去し、粒子表面を親水性にすることで、銀めっき液中での分散性を向上させる必要がある。

鋭意研究の結果、強酸化剤であるペルオキシ二硫酸カリウム( $K_2S_2O_8$ )を用いて湿式で酸化処理することにより、グラファイト粒子表面の疎水性有機物を除去し(表1)、銀めっき膜中への複合化を実現した<sup>(3)</sup>。

本処理方法は湿式反応を利用しているため、一度に大量に処理することができ、工業的に適している。電解脱脂と酸洗を行った銅板に銀ストライクめっきを行い、その後、酸化処理したグラファイト粒子を懸濁させたアルカリシアン銀めっき液で電気めっきすることにより、銀-グラファイト複合膜が得られた。図2に銀-グラファイト複合膜の断面と表面の観察結果を示す。

耐摩耗性を向上するにはグラファイトの複合化量を増加することが重要である。複合化量を増加するために、グラファ

表1 グラファイト粒子表面の酸化処理前後の有機成分分析結果(GC-MS)。

名 称	分子 量	検出強度				
		処理前	処理後			
脂肪族 炭化水素	アルケン	ブテン	56	3,144,919	4,607,692	
	3-メチル-3-ヘプテン	3-エチル-3-ヘキセン	112	3,784,837	—	
		3-メチル-2-ヘプテン	112	8,545,655	—	
		3-メチル-2-ヘプテン	112	6,635,173	—	
アルカン	ノナン	128	7,517,631	—		
	n-デカン	142	33,201,250	2,247,064		
	n-ウンデカン	156	34,487,440	1,960,814		
	n-ドデカン	170	25,659,890	839,178		
	n-トリデカン	184	21,593,880	—		
	n-テトラデカン	198	20,702,350	—		
	n-ペンタデカン	212	7,383,416	—		
	n-ヘキサデカン	226	7,460,682	—		
	2-メチルデカン	240	6,486,639	—		
	芳香族 炭化水素	ベンゼン系	ベンゼン	78	6,774,720	2,834,457
		トルエン	エチルベンゼン	92	15,352,830	4,401,590
p-キシレン			106	4,157,454	—	
m-キシレン			106	7,788,405	1,021,066	
o-キシレン			106	5,125,236	—	
トリメチルベンゼン			106	7,625,775	—	
メチルエチルベンゼン			120	17,572,940	—	
スチレン			120	6,787,947	—	
スチレン			104	7,625,775	—	
ナフタレン系			ナフタレン	128	6,481,065	—
	C8H16	112	4,510,563	—		
	C10H14の芳香族炭化水素	134	7,537,705	—		
	その他	ケトン	アセトアルデヒド	44	3,144,919	4,607,692
アセトン	58	6,291,980	7,838,290			
二酸化硫黄	64	3,924,202	—			

イトの懸濁量、電流密度およびめっき液成分、具体的にはシアン銀カリウム( $KAg(CN)_2$ )、シアン化カリウム(KCN)、セレンシアン酸カリウム(KSeCN)の濃度について検討を行った。図3に電流密度、グラファイト懸濁量と複合化量の関係を示す。

電流密度が高くなるにつれ複合化量が低下したのは、グラファイト粒子と陰極間の親和力が弱いためと考えられる<sup>(4)</sup>。懸濁量が80 g/Lにてピークを迎えたことについては、増量により共析の頻度が増えるものの、液の粘度も増加し、粒子の移動が抑制されたためと考えられる。また、電流密度と液組成との関係については、電流密度、Ag/KCN濃度比およびSe濃度により、複合化量に差が見られた。

これら試料のXRD結果からAgの配向強度比を求めたところ、グラファイトの複合化量は、Ag{220}配向強度比と相関がみられた(図4)。グラファイト粒子が銀めっき膜に複合化する過程で、まずグラファイト粒子のめっき表面への吸着

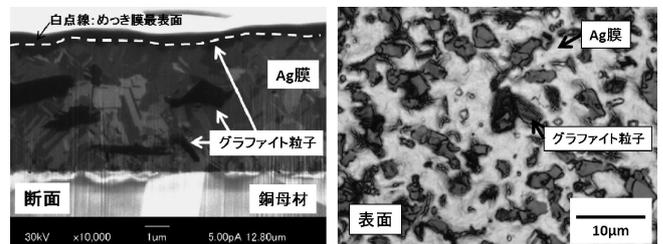


図2 銀-グラファイト複合膜の断面および表面外観。

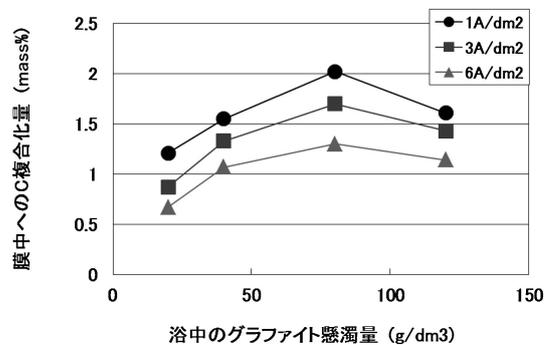


図3 グラファイト懸濁量とC複合化量の関係。

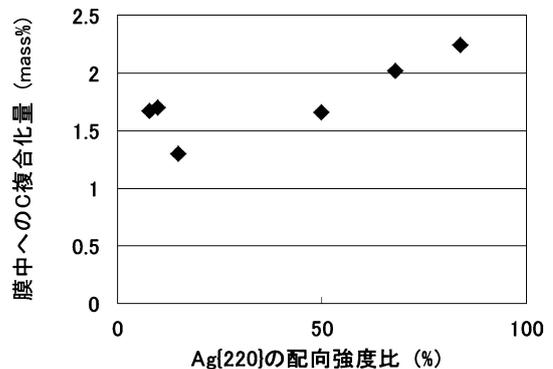


図4 電流密度と浴組成が異なるめっきのAg{220}配向強度比とC複合化量の関係。

が起き、次に銀めっき膜結晶による取囲みが起こると考えられる<sup>(5)</sup>。鱗片状であるグラファイト粒子に対して、複合化に最適な銀めっき膜結晶の成長方向が存在することが示唆される。

### 3. 銀-グラファイト複合膜の特長

#### (1) 耐摩耗性

開発品である銀-グラファイト複合膜めっき5 $\mu\text{m}$ と市販の銀-アンチモン硬質めっき50 $\mu\text{m}$ で耐摩耗試験(摺動試験)を行った。同じめっき材の組合せでインデント(R=1mm)とプレートを用意し、荷重2N、摺動距離片道10mmを摺動速度3mm/秒で2万回往復させた。

図5に試験後の外観を示す。銀-アンチモン品は2千回程度で素材露出が始まり、2万回後にはインデントが磨滅し摺動幅全幅で素材が露出しているのに対し、開発品はめっき厚が1/10と薄い状態であるにも関わらず、素材の露出は観察されなかった。開発品の摺動部位の試験後のめっき厚は3~4 $\mu\text{m}$ であり、1~2 $\mu\text{m}$ 程度しか削れていない。銀-アンチモン品の試験時の摩擦係数が1.5と高いのに対し、開発品の摩擦係数は0.2程度であり、グラファイトが銀特有の凝着およびアブレイブ摩耗を抑制したと考えられる。

#### (2) 耐熱性

180 $^{\circ}\text{C}$ 、96時間、大気中で保持した後の表面の接触抵抗値を測定したところ、開発品は1m $\Omega$ 以下、銀-アンチモン品は10m $\Omega$ 以上と開発品が優れていた。図6にEPMAにより元素MAP分析した結果を示す。銀-アンチモン品は、アンチモンと酸素の検出強度が増加し、酸化アンチモンの生成により接触抵抗値が増加したと考えられる。外観も黄色に変色した。一方、開発品は、初期状態からの変化が小さく、外観もほとんど変化していない。

また、銀-アンチモン品の加熱後のビッカース硬さはHV100まで軟化し、加熱試験後の耐摩耗性も大きく低下した。開発品も初期に比べて軟化した(HV92 $\rightarrow$ HV75)が、グラファイトの効果により摺動試験2万回をクリアし、初期と変わらず優れた耐摩耗性を示した。

### 4. 実績、将来性、発展性

銀-グラファイト複合めっき膜に関する特許は、世界各国で既に12件権利化されており<sup>(6)</sup>、研究成果が特許の面でも広く認められている。

また、銀-グラファイト複合めっき膜を施した充電プラグ端子は、優れた高耐摩耗性と高信頼性が確認されており、採用に向けた最終評価段階まで進んでいる。

さらに、本技術を用いた銀めっき膜は、高温環境下での硬度低下や酸化による接触抵抗値の変化が小さいため、高温環境に曝され、かつ長期に渡り耐摩耗性を求められる車載用高信頼性コネクタ接点などで、金めっき膜の代替となりうる可能性もあり、大幅なコスト低減が期待できる。

以上のように、今回の開発品およびグラファイト複合化技

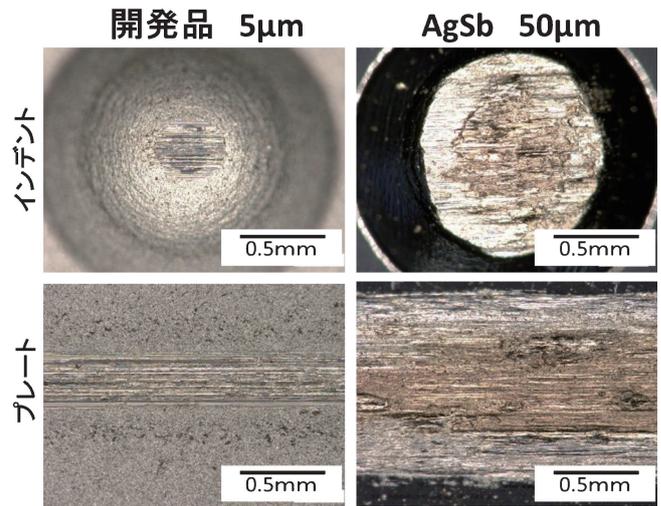


図5 摺動試験2万回後の外観。

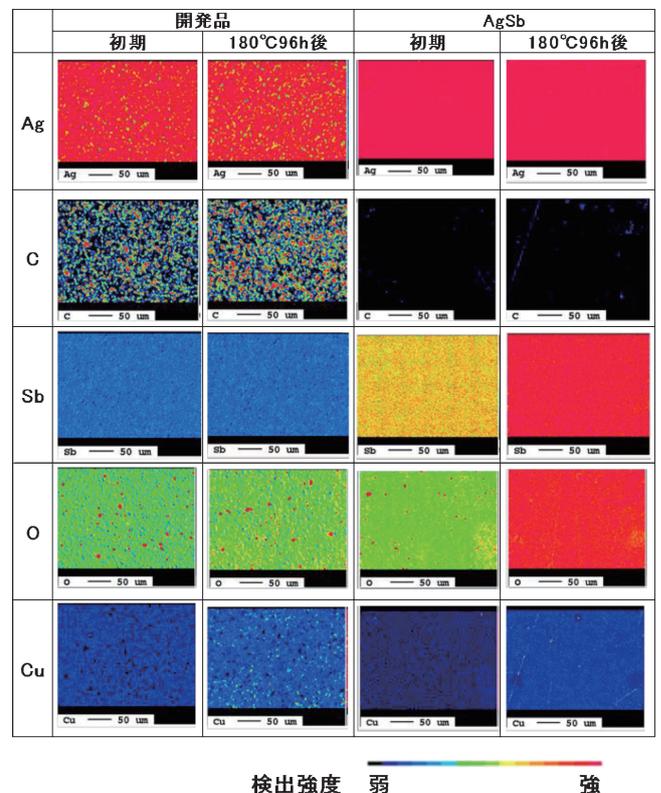


図6 耐熱試験前後のEPMA元素MAP分析結果。

術は多くの可能性を秘め、その価値は極めて高いといえる。

### 文 献

- (1) 清水 徹, 高田明典, 近田一元: SEI テクニカルレビュー, **185**(2014), 38-41.
- (2) 右田泰治, 齋藤明夫: 北九州工業試験場研究報告, **1989**(1990), 122-126.
- (3) 宮澤 寛, 米澤 歴, 井上明人, 菅原 章: 銅と銅合金, **51**(2012), 212-216.
- (4) 林 忠夫, 古川直治: 表面, **18**(1980), 152-163.
- (5) 宮澤 寛: 博士学位論文, 群馬大学, (2016).
- (6) 例えば特許第4669967号.