

(論文)

すずめっき端子材の摩擦低下法について

真谷康弘*・磯野誠昭**

*アルミ・銅カンパニー・長府製造所・銅板研究室 **アルミ・銅カンパニー・技術部

Low Friction Coefficient Tin Plated Copper Alloys for Automobile Electronic Terminals

Yasuhiro Shintani・Nobuaki Isono

Lowering the inserting force of connectors is one of the most important subjects for automobile electronics industries. In this study, tin plating factors related to the friction coefficient, a material which is widely used for such terminals, are studied. Results show that a thinner pure tin layer combined with increased intermetallic compounds helps decrease the friction coefficient. And when the plane(112) of β -Sn is highly oriented to the frictional surface, the friction coefficient also decreases. Furthermore, plating materials such as nickel, silver and zinc were found to be effective in reducing the friction coefficient on female terminals.

まえがき = 自動車用端子, 民生電子機器用端子には, すずめっきや金めっきなどの表面処理¹⁾がもちいられている。すずめっきは, 金めっきにくらべ, 低コストで安定した接触抵抗と耐食性がえられるため, これらの端子にもっとも幅広くもちいられている表面処理である。

近年, エアバッグ, ABS などのカーエレクトロニクスの普及にともない, 自動車の電装化が進展している。このためワイヤハーネスが増加し, それらの中継するコネクタの極数も増加する傾向にある。その結果, コネクタをかん合する際の挿入力が大きくなり, 自動車の組立て作業性が低下する問題が生じてきた。

挿入力を低減する方法としては, コネクタや端子の形状の改善, 端子の設計接触荷重の低減, 端子接点の摩擦係数の低減, などが考えられる。

端子素材メーカーである当社は, 自動車エンジンルームに相当する高温雰囲気下でも応力緩和に耐える端子用銅合金を開発してきた²⁾⁻⁴⁾。これらの銅合金をもちいれば, 端子の接触荷重を低く設計することができ, かん合時の挿入力の低減が可能となる。

本開発では, 端子接点の摩擦係数を低減する観点から, すずめっき材の摩擦係数に及ぼす各種因子を明らかにした。これらの結果から, 挿入力の低いすずめっき端子を開発する指針をえることができた。

1. 実験方法

1.1 供試材

端子素材には, 板厚 0.3mm の黄銅材 (C2600-H) をもちいた。すずめっきには, 電気光沢めっき, リフローめっき, 溶融めっきなどがあるが, 国内で広くもちいられている電気光沢すずめっきをもちいた。電気光沢すずめっきとは, 光沢剤を添加しためっき浴からの電析によって, 光沢のあるめっき皮膜をえるものである。すずめっき試験片は, 素材を電解脱脂, 硫酸酸洗して表面の油分, 酸化物を除去し, その後, 銅下地めっきを 0.8 μm 電気光沢すずめっきを 0.8 ~ 1.0 μm の厚さに施し

第 1 表 電気光沢すずおよび銅めっき液組成およびめっき条件
Table 1 Electro tin and copper plating bath composition and condition

Copper Plating Bath		Tin Plating Bath	
CuSO ₄	200g/l	SnSO ₄	40g/l
H ₂ SO ₄	50g/l	H ₂ SO ₄	100g/l
Cl ⁻	30ppm	Cresol Sulfonic Acid	30g/l
Brightener ¹⁾	5ml/l	Brightener(UTB No.1) ²⁾	20g/l
-	-	Brightener(UTB No.2) ³⁾	10ml/l
-	-	HCHO	5ml/l
Current Density	5A/dm ²	Current Density	3A/dm ²
Temperature	35	Temperature	13

1 Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., 2, 3 Ishihara Chemical Co. Ltd.

第 2 表 ニッケル, 亜鉛, 銀めっき液組成およびめっき条件

Table 2 Nickel, zinc and silver plating bath composition and condition

Nickel Plating Bath		Zinc Plating Bath		Silver Plating Bath	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	250g/l	ZnSO ₄	300g/l	Ag(CN)	2g/l
NiCl ₂ ·6H ₂ O	50g/l	NH ₄ Cl	20g/l	KCN	70g/l
H ₃ BO ₃	45g/l	H ₃ BO ₃	30g/l	-	-
-	-	Al ₂ (SO ₄) ₃	40g/l	-	-
Current Density	5A/dm ²	Current Density	3A/dm ²	Current Density	2A/dm ²
Temperature	50	Temperature	30	Temperature	30

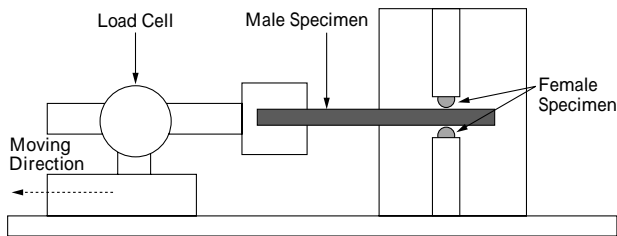
作製した。第 1 表に, 電気光沢すずめっき浴組成およびめっき条件を示す。別途, 光沢剤濃度の影響を見るため, No.2 光沢剤濃度が 0 ~ 20ml/l の範囲内で調査した。

すずめっき表面への異種金属めっきの効果を調査するため, ニッケル, 銀および亜鉛の各めっきを施した。第 2 表に示すめっき浴をもちい, めっき厚さは, 電析効率を考慮して, 電気化学的な計算により 0.1 μm とした。

すずめっきの厚さは, 蛍光 X 線膜厚さ計 (株式会社電子工業製 SFT-156A 型) をもちいて測定した。銅下地めっきの厚さは, ミクロトーム法により切断したすずめっき層断面を SEM (株式会社日本電子製 JSM-6300 型) 観察することにより測定した。

1.2 摩擦係数の測定方法

試験片には, 実端子の接触部の形状を模擬したおすおよびめす試験片をもちいた。おす試験片は, 摩擦方向が圧延方向と一致するように採取した。めす試験片は, 10 mm 四方の材料を切り出し後, プレス機 (株式会社オートマチックマシン製 HYP105S 型) をもちいて半径 1.5mm の半球形状に加工して作製した。



第1図 挿入力測定方法の模式図
Fig. 1 Schematic figure of the method for measuring inserting force

摩擦係数の測定には、第1図に示す装置をもちいた。おす試験片を二つのめす試験片で挟みこんだ後、おす試験片を80mm/minの速度で2mm摺動後の引抜き力を、横型荷重測定器(㈱アイコーエンジニアリング製 Model-301型)により測定した。なお、接触荷重は3Nとした。最大摩擦力を接触荷重の2倍で除し、この値を摩擦係数とした。接触荷重の2倍で除した理由は、接触部が上下2箇所あるためである。

1.3 すずめっき皮膜中のカーボン量測定方法

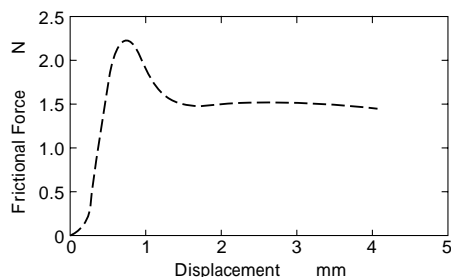
すずめっき皮膜中のカーボン量測定は、50×100mmチタン板上に10μmのすずめっきを施した後、めっき皮膜を剥離し、アセトン溶液中で超音波洗浄後、燃焼赤外線吸収法でおこなった。

1.4 すずめっき皮膜の配向性の測定方法

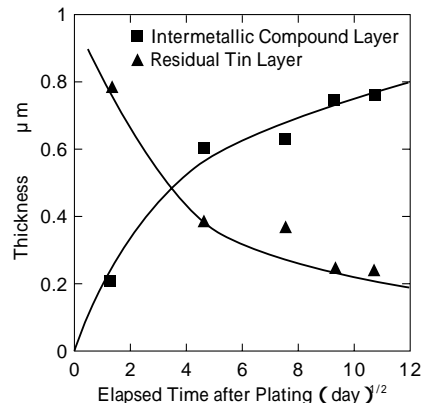
すずめっき皮膜の配向性の測定は、10×10mmの供試材を切り出し、X線回折装置(㈱リガク製RINT型)をもちいておこなった。X線源には、CuK線をもちいた。配向指数の計算方法を次式に示す。

$$\text{配向指数} = \{A/B\} / \{C/D\}$$

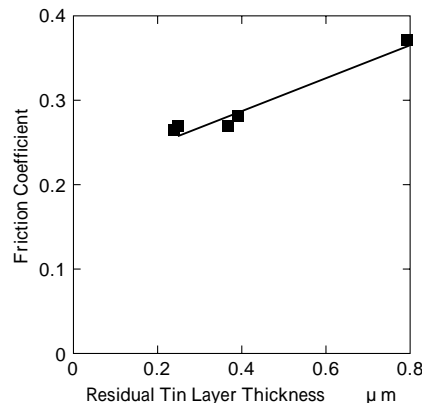
A: 求める配向面のピーク強度測定値(cps)



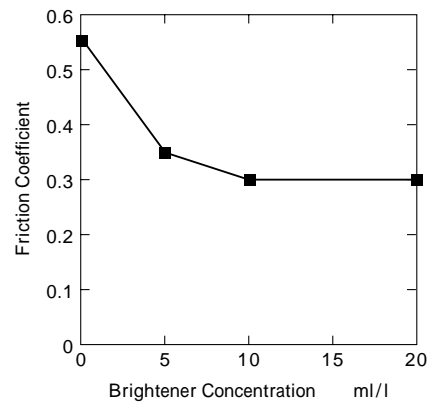
第2図 摩擦力のプロフィール
Fig. 2 Relation between displacement and frictional force



第3図 室温での合金層厚さおよび残存すず層厚さの変化
Fig. 3 Change of intermetallic compound thickness and residual tin thickness at room temperature



第4図 残存すず層厚さと摩擦係数との関係
Fig. 4 Relation between residual tin layer thickness and friction coefficient



第5図 すずめっき浴中の光沢剤濃度とすずめっきの摩擦係数との関係
Fig. 5 Relation between brightener concentration in tin plating bath and friction coefficient

- B: 考慮した配向面のピーク強度測定値の和(cps)
- C: 粉末X線回折による求める配向面のピーク強度(cps)
- D: 粉末X線回折による考慮した配向面のピーク強度の和(cps)

母材によるピークを除外し、めっき皮膜によるピークが認められた(200)(101)(220)(301)(112)(400),(321)および(312)の8種類の面についてのピーク強度を測定した。

1.5 残存すず層厚さおよび金属間化合物層厚さ測定方法
残存すず層厚さおよび金属間化合物層厚さの測定は、マイクローム法により切断したすずめっき層の断面をSEM観察しておこなった。その後、画像解析処理により、平均の残存すず層厚さと金属間化合物層厚さを求めた。

2. 電気光沢めっき材の検討

すずめっき材の摩擦係数は、すずめっきの厚さ、すず層と銅素材の間に成長する金属間化合物層の形態などと関連があることが知られている⁵⁾。ここでは電気光沢すずめっき材が摩擦力に及ぼす影響について検討した。

第2図に電気光沢すずめっき材の摩擦力プロフィールを示す。摩擦力は、摺動後0.5mm付近で最大となり、その後、1.5mm程度で一定となった。このことより、摺動初期の摩擦力を低減することが重要であることがわかる。

2.1 すずめっき材の摩擦係数の経時変化

すずは、貴金属元素や一部の遷移金属元素が高速拡散する溶媒元素である。すなわち、すず中での金、銀、銅やニッケルなどの金属元素の拡散は他の金属中での拡散とくらべ、きわめて速いことが知られている⁶⁾。このため、銅素材とすずめっきとの界面には相(Cu₆Sn₅)や相(Cu₃Sn)の金属間化合物層が室温付近においても成長する。ここでは、この界面での相互拡散によるすずめっき層の変化が摩擦係数に及ぼす影響を調べた。

第3図に、室温での経時にともなう残存すず層の厚さおよび金属間化合物層の厚さの変化を示す。ここで、初期のすずめっき厚さは1.0μmである。すずめっき層

は、めっき後の時間経過にともない金属間化合物へと変化する。めっき直後は界面付近の結晶の歪みも大きいいため、この変化が速い。めっき後 100 日で残存すず層は約 $0.2\mu\text{m}$ になった。写真 1 に、めっき 30 日後の断面 SEM 観察結果を示す。ここで認められた金属間化合物は 相 (Cu_6Sn_5) であることを X 線回折で確認した。

第 4 図に、残存すず層厚さと摩擦係数との関係を示す。残存すず厚さが $0.8\mu\text{m}$ 以上では摩擦係数は約 0.4 前後であるが、その厚さが薄くなるにつれ 0.25 程度にまで低下した。

すなわち、残存すず層厚さを薄くすることにより摩擦係数を小さくできることがわかった。

2.2 すずめっき条件による摩擦係数への影響

光沢すずめっきは、めっき浴中のカーボンが多い高分子化合物を有する光沢剤によりめっき層に光沢を付与するめっきであるため、光沢剤成分がめっき皮膜に取込まれる。この光沢剤の共析による皮膜の機械的的特性の差異による影響を調査した。

2.2.1 光沢剤濃度と摩擦係数との関係

第 5 図に、すずめっき浴中の光沢剤濃度と摩擦係数との関係を示す。めっき浴中の光沢剤濃度が高くなると摩擦係数は低下し、濃度が 10ml/l 以上で一定となった。このときのすずめっき厚さは、おす試験片 $0.8\mu\text{m}$ 、めす試験片 $1.0\mu\text{m}$ とした。

写真 2 に、光沢剤を添加しない場合と 10ml/l 添加した場合のおす試験片の摺動部の SEM 写真を示す。光沢剤を添加しない場合、摺動部に凝着によるむしれ状がみられるのに対し、光沢剤を 10ml/l 添加した場合、このむしれ状摺動きずはほとんど認められなかった。

摺動部の形態が異なる原因としては、光沢剤成分共析でめっき皮膜の組成が変化することによる化学的な凝着性の差異、めっき皮膜の機械的性質の差異、めっき皮膜の結晶構造の変化などが考えられる。

第 6 図に、光沢剤濃度とすずめっき皮膜中のカーボン量との関係を調べた結果を示す。カーボン量は、光沢剤濃度と比例関係にあった。第 5 図との対比より、めっき皮膜中のカーボン量と摩擦係数の変化は必ずしも対応しないことがわかる。したがって、光沢剤の共析が直接摩擦形態に影響している可能性は小さいと考えられる。ただし、取込まれている状態は明らかではない。

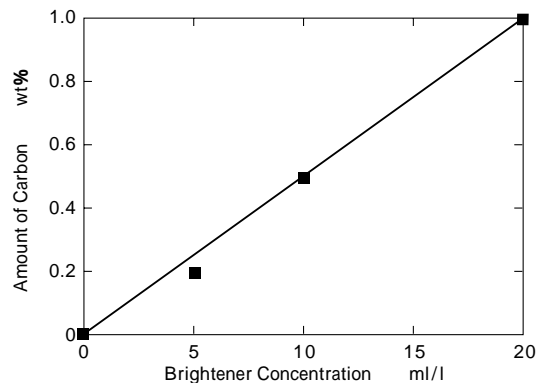
機械的性質を検討するため、すずめっき材の硬さを測定した。光沢剤濃度にかかわらず、ピッカース硬さは 20 ~ 30 (測定荷重: 98mN) 程度で明瞭な差異はなく、こ

の影響は小さいと考えられる。

2.2.2 光沢剤濃度とめっき皮膜配向性との関係

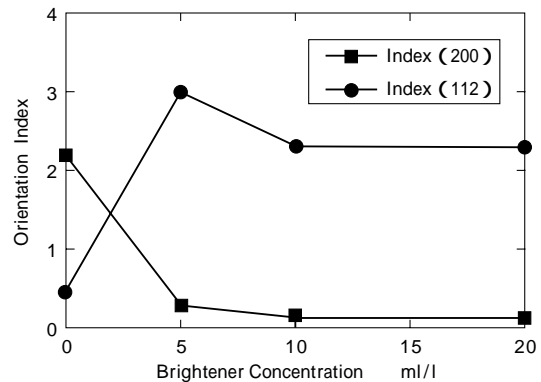
第 7 図に、光沢剤濃度とすずめっき皮膜の配向指数との関係を示す。光沢剤濃度の増加にともない、(112)面の配向指数が増加し、光沢剤濃度が 10ml/l 以上でほぼ一定となった。いっぽう、(200)面の配向指数は、光沢剤濃度の増加とともに低下し、 10ml/l 以上でほぼ一定となった。これらの傾向は、摩擦係数の変化とよく一致した。

以上の結果から、光沢剤濃度の増加による摩擦係数の低下は、光沢剤成分である高分子化合物のカーボンが共析して、結晶配向性が変化したことが主要因と考えられる。すなわち、共析量増加にともない、 $-\text{Sn}$ 結晶のすべり面である (112) 面が増加し、すずめっき皮膜が摩擦により変形しやすくなったためと考えられる。



第 6 図 すずめっき浴中の光沢剤濃度とめっき皮膜中のカーボン量との関係

Fig. 6 Relation between brightener concentration in tin plating bath and the amount of carbon in plating



第 7 図 光沢剤濃度とすずめっき配向指数との関係

Fig. 7 Relation between brightener concentration in tin plating bath and orientation index

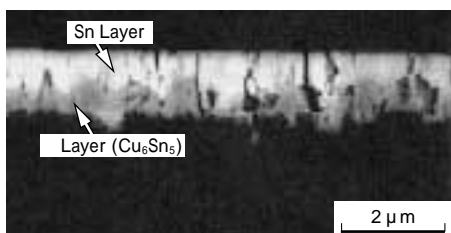


写真 1 めっき後 30 日経過したすずめっき層の断面観察

Photo 1 Cross-sectional SEM image of tin plating elapsed 30days after plated

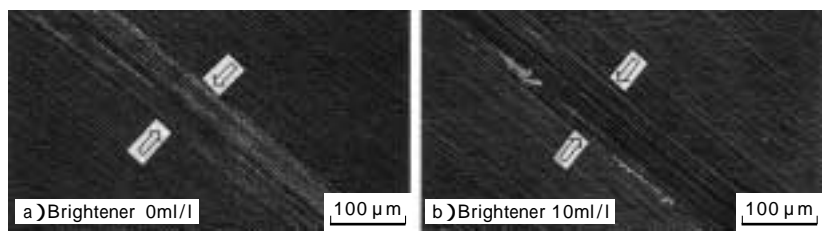


写真 2 光沢剤を添加しない場合 (a: 0ml/l) と添加した場合 (b: 10ml/l) のすずめっき摩擦表面の SEM 観察

Photo 2 SEM image of frictional tin surface in case of no brightener (a: 0ml/l) and additional brightener (b: 10ml/l)

2.3 異種金属表層めっきの検討

かん合初期の摩擦力を低減する方法として、おす、めす、いずれか一方のすずめっき表面に、すずと異なる金属を施すことを検討した。

2.3.1 摩擦プロファイル

第8図に、おすおよびめすの試験片のいずれか一方のすず表面にニッケル表層めっきを0.1 μ m程度施した場合の摩擦プロファイルを示す。めす試験片にのみニッケルめっきを施した場合、摺動初期の摩擦力のピークはなくなり、摩擦力は、おす、めす両方がすずめっき材のままの場合よりも低い値で一定になった。いっぽう、おす試験片のみにニッケルめっきを施した場合、摺動距離にともない摩擦力は増加し、おす、めす両方がすずめっき材のままの場合よりも大きくなった。また、摺動初期の傾きは、おす、めす両方がすずめっき材のままの場合よりも小さくなった。

おす、めすのいずれか一方のすずめっき表層にニッケルめっきを施した場合の摩擦プロファイルが変化する原因を考察するため、すずめっきとニッケルなどの異種金属めっきとの間の摩擦係数を測定した。

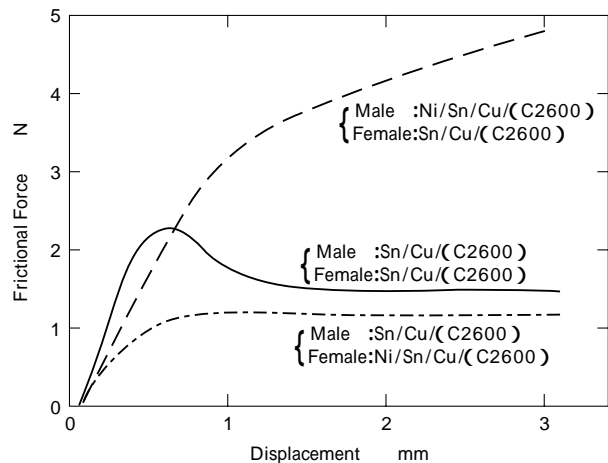
2.3.2 各種異種金属めっき後の摩擦係数

第3表に、めす試験片に各種異種金属めっきを施した場合の摩擦係数測定結果を示す。面心立方の結晶構造を有するニッケルめっき、銀めっきを施すと、約30%程度、摩擦係数が低減した。これは、Rabinowiczらの摩擦係数測定値と同様な傾向である⁷⁾。結晶構造が異なる金属材料同士が摺動する場合、これらの界面エネルギーは同種にくらべ大きく凝着力が低下し、摩擦係数が低減するものと推定する。

めす試験片のみにニッケル表層めっきを施した場合、摺動の初期には、おす試験片のすずとめす試験片のニッケルによる摩擦係数の低い組み合わせの摺動となる。その後、摺動にともない、めす試験片のニッケル表層めっきが摩耗し一部その下部のすずがおす試験片のすずと摺動しあう。このため、摺動初期の摩擦力ピークがなくなり、摩擦も低い値で一定になったと考える。

また、おす試験片に表層めっきを施した場合、摺動初期では、めす試験片のみにニッケル表層めっきを施した場合と同様におす試験片の表面のニッケルとめす試験片のすずの摩擦係数が小さい組み合わせによる摺動となるため、初期のプロファイルの傾きが小さくなったと考える。しかし、摺動にともない、おす試験片表面の硬いニッケル層によりめす試験片のすず層が摩耗し、下地銅層あるいは金属間化合物層とおす試験片の表面のニッケルが摺動しあうこととなったため、摩擦力が増大したと考える。

むすび=すずめっき材の摩擦係数低減により、端子・コネクタの挿入力を低減することを検討した。その結果、すずめっき材の摩擦係数はすず層の厚さに大きく影響することが判明した。すなわち、すず層の厚さを薄くすることが、挿入力の低減に有効である。しかし、実際の端子では、すず層の厚さを薄くするには、はんだ濡れ性や



第8図 おす、めすいずれか一方のすずめっき試験片上にニッケル表層めっきした場合の摩擦プロファイル

Fig. 8 Relation between displacement and frictional force of nickel plated material on tin plating

第3表 すずめっきめす試験片に異種金属を表層めっきした場合の摩擦係数

Table 3 Friction coefficient measured with plating on female tin plating specimen

Element	Ni	Zn	Ag	Sn
Friction Coefficient	0.20	0.28	0.22	0.30

接点の電気的信頼性を十分に考慮する必要がある。

すずめっき浴の光沢剤濃度の摩擦係数への影響を調査した結果、濃度の増加によって摩擦係数は低減することがわかった。この理由は、光沢剤濃度により、すずめっき皮膜の配向性が変化し、すべり変形しやすい構造になるためであると推定された。めっき製造面においては、光沢剤濃度管理が重要となる。

すずめっき表面への異種金属めっきを検討した結果、ニッケルや銀めっきなどをめす試験片に施した場合、摩擦係数を低減できることがわかった。ただし、実際に際しては、異種金属接触によるガルバニック腐食の、接触信頼性への影響を十分に考慮する必要がある。

以上のように、すずめっき端子の挿入力を低減するための素材面でのいくつかの指針をえることができた。

参考文献

- 1) 渡辺 博ほか：電気化学および工業物理化学, Vol.59, No.4 (1991) p.292 .
- 2) 小倉哲造：R&D 神戸製鋼技報, Vol.48, No.3 (1998) p.13 .
- 3) T. Ogura : 31st Annual Connector and Symposium and Trade Show, 1998 proceedings . (1998) p.349 .
- 4) 荒井浩史ほか：第39回伸銅技術研究会講演会講演概要集, (1999) p.3.
- 5) 公開特許, 平 11 - 140569.
- 6) 中嶋英雄：日本金属学会会報, Vol.22, No.6 (1983) p.480 .
- 7) E. Rabinowicz et al. : American Society of Lubrication Engineers ,(1970), p.198 .