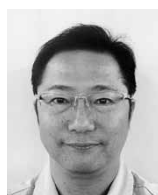


(解説)

車載端子用銅合金およびめっきの開発動向

Technical Trends in Copper Alloys and Plating for Automobile Terminals



坂本 浩*1
Hiroshi SAKAMOTO

Copper alloys and tin-plated strips are widely used for automobile terminals. These terminals are being downsized, requiring their copper alloy materials to have higher strength and improved stress relaxation characteristics. The tin plating is now required to have high fretting corrosion resistance, in addition to a low friction coefficient and low contact resistance. This paper describes the technical trends in automobile terminals and the properties of newly developed copper alloys and plating, as well as future trends in technical development.

まえがき = 自動車においては近年、より高レベルの自動運転技術を搭載した自動車や、外部通信ネットワークと接続を可能とするコネクティッドカーに加えて、環境面から電動自動車の普及が急速に進んでいる。そのような動きを受け、自動車に搭載される電子部品数の増加は著しく、電気配線とそれを接続するコネクタも増加の一途をたどっている。また、これに伴って電気配線は細線化し、コネクタを構成する端子は小型化が進化した。使用される材料は薄肉化され、高強度化が求められてきた。

また、エンジンルームなどの高温環境下に搭載される電子部品も増え、熱に強い耐応力緩和特性に優れた銅合金が求められてきた。

一般に、すずめっきなどの表面処理がなされている車載端子は、小型化によって接触信頼性を確保することが難しくなり、振動や衝撃などによる微摺動(しゅうどう)摩耗現象への対応が大きな課題となっている。

当社は、このような車載端子用材料の技術的な要求に対応するため、高性能な銅合金と表面処理の開発を進めてきた。そこで本稿では、車載端子用銅合金、表面処理

に求められる技術とその開発状況、さらに将来に求められる性能について解説する。

1. 車載端子用銅合金

図1に代表的な車載端子の断面模式図および材料への要求特性を示す。端子はめす端子とおす端子で構成される。端子の最も重要な機能は、めす端子が持つばね部の接触圧力(以下、接圧という)を長期間にわたって維持し、接点の接触抵抗を安定して低く維持することである。

そのため銅合金に対しては、端子を嵌合(かんごう)したときにばね部が大きいたわんで高い応力を受けても弾性限界を超えない高い耐力が求められる。また、電流を流すため、十分な導電率が必要である。さらに、エンジンルームなどの高温環境下においても、ばね機能が損なわれることなく、おすタブを押し付ける接圧を維持するためには耐応力緩和特性が重要である。さらに加えて、端子を箱型に成形するためには優れた曲げ加工性も兼備しなければならない。

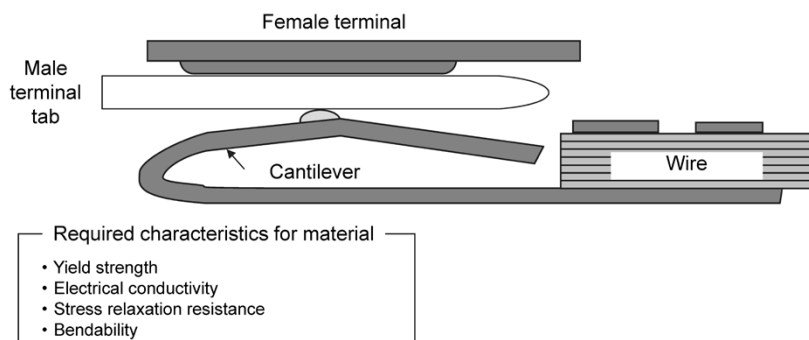


図1 端子の断面模式図と材料への要求特性
Fig. 1 Cross section of terminal and required characteristics for material

*1 アルミ・銅事業部門 長府製造所 銅板工場

図2に当社の車載端子用銅合金の耐力^{注1)}と導電率の関係を示す。一般に、耐力と導電率はトレードオフの関係にあり、銅に添加元素を加えて、強度（耐力）を上げると導電率は低くなる。大きく分類すると、導電率を重視した銅合金は大きな電流を通電するジャンクションブロック（JB）などのパワー系部品に使用される。また、強度を重視した銅合金は小型めす端子に多く使用されている。

導電率が30%IACS未満の汎用銅合金である黄銅やりん青銅も要求性能に応じて広く使用されている。

1.1 車載小型端子用銅合金

表1に車載小型端子用銅合金の機械的特性と導電率を示す。これらの銅合金の160℃における応力緩和特性を図3に示す¹⁾。一般に小型端子は使用される電流が小

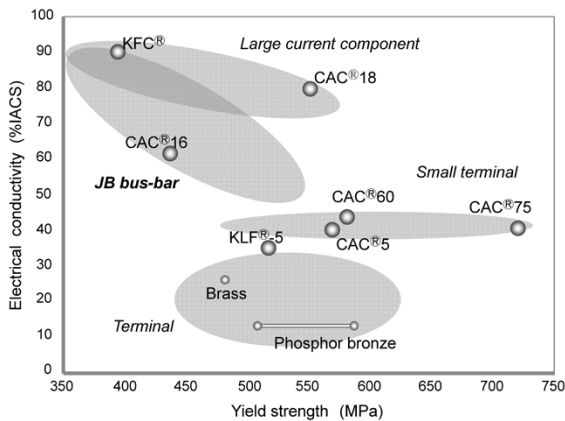


図2 端子用銅合金の耐力-導電率の関係

Fig. 2 Relationship between yield strength and electrical conductivity of copper alloys for terminal

表1 小型端子用銅合金の機械的特性と導電率の代表値

Table 1 Typical mechanical properties and electrical conductivity of copper alloys for small terminal

Alloy	Nominal composition (mass%)	Temper	0.2% Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Electrical conductivity (%IACS)
KLF®5	Cu-0.1Fe-0.03P-2Sn	H	530	12	35
CAC®5	Cu-0.8Ni-0.07P-1.2Sn	EH/SP	570	12	40
CAC®60	Cu-1.8Ni-0.4Si-1.1Zn-0.1Sn-0.01Mg	H	580	16	44
CAC®75	Cu-2.5Ni-0.55Si-0.2Sn-1.0Zn	H	730	10	40

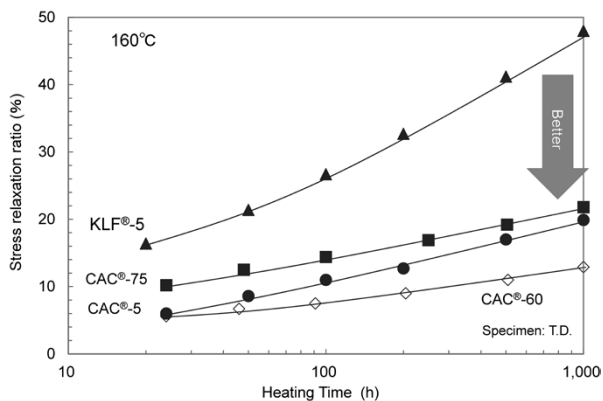


図3 160℃加熱における応力緩和率の変化

Fig. 3 Change of stress relaxation ratio at 160℃ heating (initial load: 0.2%yield strength × 80%)

さいことから、導電率は30~50%IACSが使用され、高温環境下では応力緩和率の低い銅合金が使用されている。

自動車用小型端子として古くから使用されているKLF^{®注2)}-5は、KFC^{®注3)}(Cu-0.1Fe-0.03P)をベースに2%のすずを固溶させた銅合金で、強度を重視している。このKLF-5の後継合金がCAC^{®注4)}5である。CAC5はKLF-5よりもすず添加量を減らし、ニッケルとりんを添加してこれら固溶元素の転位固着作用を発揮させた銅合金である。Cu-Ni-Si系合金に匹敵するレベルまで耐力緩和特性が向上している²⁾。Cu-Ni-Si系合金に比べて製造工程も非常にシンプルであり、製造しやすい合金であることから採用が拡大している。

これに対してCAC60およびCAC75は、NiとSiの時効析出現象を利用して強度を確保し、導電率と優れた耐力緩和特性を兼ね備えた銅合金である。

CAC60は、Good way（曲げ軸が圧延方向に直角）およびBad way（曲げ軸が圧延方向に平行）の両方向ともに、 $R/t=0.0$ のW曲げ（板厚 t に対する曲げ半径 R の比を限界曲げ比と呼んでいる）が可能であり、端子を設計する際の自由度が高いのが特長である。曲げ加工性が優れている理由の一つは、Cu-Ni-Si系合金において曲げ加工性を阻害するSnあるいはMg添加量を、耐力緩和特性を向上させるのに必要な最少量にまで抑えているためである。これによって優れた曲げ加工性と耐力緩和特性を両立することに成功した³⁾。

CAC75は、CAC60よりもNi, Siを増量することでさらに耐力を向上させている。Good way およびBad wayにおける $R/t=0.5$ のW曲げは可能なことから、箱型成形の加工にも対応している。

車載端子は今後さらに小型化が進展し、材料の薄板化が進んでいくことが予測される。そこで、重要なばね信頼性を確保するためには、将来は1,000 MPaを超える耐力が必要となる。あわせて、微細な加工に求められるプレス打ち抜き性や曲げ加工性も重要である。このため、材料開発のハードルは高い。ただし、使用される電流は微弱であることから、材料の導電率は30%IACS未満の黄銅レベルでも使用できる可能性が高いと考える。

1.2 パワー系部品用銅合金

表2にパワー系部品用銅合金の機械的特性と導電率を示す。また、180℃における応力緩和特性を図4に示

表2 パワー系部品用銅合金の機械的特性と導電率の代表値

Table 2 Typical mechanical properties and electrical conductivity of copper alloys for power line

Alloy	Nominal composition (mass%)	Temper	0.2% yield strength (MPa)	Elongation (%)	Electrical conductivity (%IACS)
KFC®	Cu-0.1Fe-0.03P	H	390	7	90
CAC®16	Cu-0.1Fe-0.03P-0.4Zn-0.2Mg-0.2Sn	H	430	10	61
CAC®18	Cu-0.3Cr-0.05Ti-0.02Si	H	550	12	80

脚注2) KLFは当社の登録商標である。

脚注3) KFCは当社の登録商標である。

脚注4) CACは当社の登録商標である。

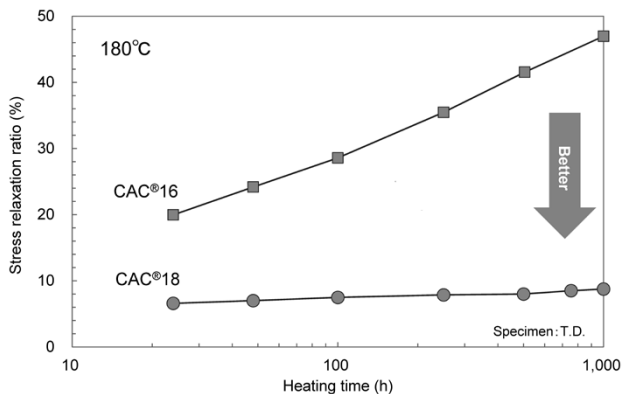


図4 180°C加熱における応力緩和率の変化
Fig. 4 Change of stress relaxation ratio at 180°C heating
(initial load: 0.2%yield strength × 80%)

す。KFCは90%IACSの導電率を有し、中・大電流用途に広く使用されている。しかし、耐応力緩和特性が低いため、ばね接続を利用した嵌合型の端子には不向きである。

これに対してCAC16は、KFCに微量のSnとMgを添加して耐応力緩和特性を兼備させて開発した。音叉型端子を持つジャンクションブロックで広く採用されている。ただし、導電率が60%IACSとKFCに比べて低くなっている。

そこで、CAC16よりも導電率と耐応力緩和特性を向上させたCAC18を開発した。CAC18は、Cu-Cr-Ti系合金であり、Cr系析出物の析出強化とTiの固溶強化による高い強度と導電率を確保している。大電流回路では、瞬間的な過電流によって接点部温度が180°C程度まで上昇することがある。図4から、CAC18は180°Cで1,000時間経過後も応力緩和率の変化が小さいことが分かる。応力緩和は転位が熱活性化過程によって移動する現象であることから、微量の活性金属元素を添加することによって転位の移動を抑制することにより、優れた耐応力緩和特性を実現している⁴⁾。なお、CAC18は、欧州および米国で実績のあるCDA18070の組成範囲であり、複数社から入手が可能なグローバルな合金である。このことも後押しして今後の成長が見込まれる。

将来は電気自動車の市場拡大と高出力化が進み、さらに高電圧・大電流に対応可能な材料が必要になることが予測される。したがって、さらに導電率および強度を高めた領域の新たな材料が必要であると考えられる。

2. 車載端子用すずめっき

2.1 当社すずめっきの種類

当社で量産しているすずめっき付き銅合金の断面構造の概略を図5に示す⁵⁾。リフローすずめっきのリフローとは再溶融の意味で、電着めっき後に加熱して電着すずを再溶融させためっきのことをいう。再溶融の際にCu母材とすず層の間に相互拡散によるすずと銅の金属間化合物層 (intermetallic compound) とすず層の2層で構成される (図5 (A))。ニッケル下地リフロー3層めっきは、ニッケル層、すずと銅の金属間化合物層、すず層の3層で構成される (図5 (B))。新リフローめっき層は、

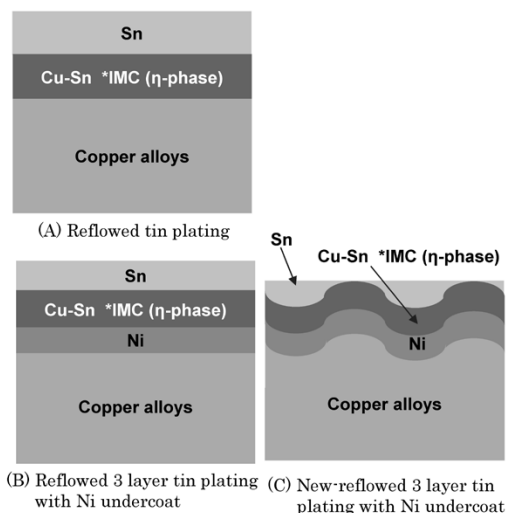


図5 すずめっき付銅合金の断面構造の概略
Fig. 5 Schematic image of cross-section of tin plated copper alloys
*IMC: intermetallic compound layer of Sn and Cu

銅合金素材表面に凹凸形状を制御することにより、ニッケル層、すずと銅の金属間化合物層、めっき表面にはすずと金属間化合物層を混合させた3層で構成される (図5 (C))。

2.2 摩擦係数

車載部品の電装化、高性能化が進展しており、1台あたりの回路数が増加してコネクタ数も増加している。また、コネクタ1個あたりの極数が増加していることから、コネクタ嵌合時の挿入力も増加している。

挿入力が増加すると組み立て作業性が低下することから、挿入力の低減が求められている。端子の挿入力は、材料表面の摩擦係数と端子の接圧によって決まる。すずめっき同士の摩擦の場合、凝着摩擦が主成分となり、摩擦係数 μ は式(1)で表される⁶⁾。

$$\mu = F/W = As/Ap = s/p \dots\dots\dots (1)$$

F: 摩擦力, W: 板厚法線方向荷重, A: 接触面積,

s: 凝着部のせん断強さ,

p: 塑性流動圧力=材料の硬さ

式(1)より、塑性流動圧力を上げることによって摩擦係数を低下させることが可能である。塑性流動圧力とは、接触荷重を増大させたときに接触部付近の表面に近い内部がすべて塑性変形するときの圧力のことであり、材料の硬さに相当する。そのため、摩擦係数を低減するにはめっきを硬くするか、めっきを薄くして硬い母材の影響を受けやすくし、見かけの上の硬さを高めればよい。

図6に摩擦係数測定装置の概略図を、図7にすずめっき材の摩擦係数を示す。ニッケル下地リフロー3層めっきは、すず層を薄くすることで、硬い母材の影響を受けやすくなり見かけの硬さが増加して、摩擦係数が低減している。さらに、新リフローめっきは、表面にすず層と硬い金属間化合物層を混在させているが、すずと銅の金属間化合物では、すず同士に比べて凝着が起りにくいいため、すずの凝着摩擦が抑制される。その結果、摩擦係数がリフローすずめっきの半分程度まで、大きく低減している。

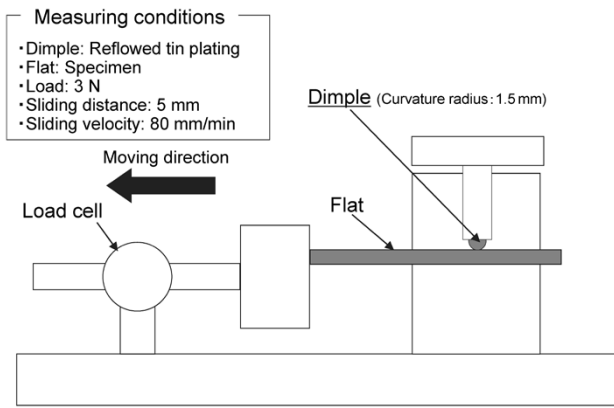


図6 摩擦係数測定装置の概略図

Fig. 6 Schematic diagram of apparatus for measuring friction coefficient

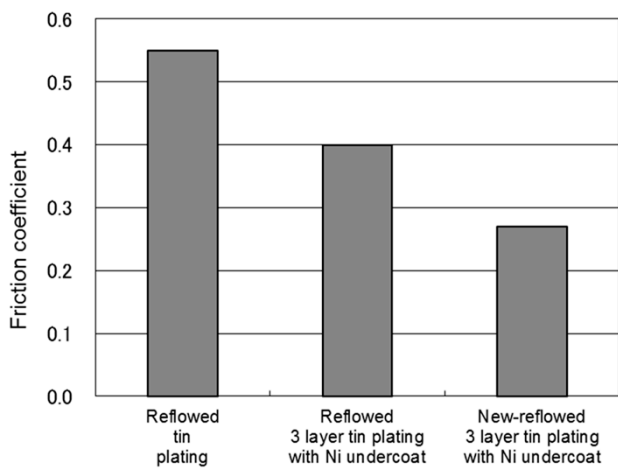


図7 摩擦係数の比較

Fig. 7 Comparison of friction coefficient

2.3 接触抵抗特性

自動車内スペースの確保からエンジンルームにも電装品が多く搭載されるようになり、最高150~160℃の高温での接触抵抗特性が要求される。図8に、160℃で保持したときの接触抵抗の変化の様子を調べた。図9には160℃で120時間加熱後の断面観察結果を示す。また、母材、めっき材、および酸化被膜の電気比抵抗を表3に示す^{7)・9)}。

リフローすずめっきは、先に述べたように表面にすず層、その下に銅とすずのCu₆Sn₅層(η相)の2層である。加熱120時間後の断面観察から、すず層が消滅してCu₃Sn層(ε相)が形成しており、わずかにCu₆Sn₅層(η相)が残っている。これは、高温保持により素材の銅が拡散してすず層はCu₆Sn₅層(η相)を生成、さらに拡散が進み銅リッチなCu₃Sn層(ε相)が生成したためである。

定性分析の結果、表面および深さ15 nmの位置においてもCu₂Oが検出される。Cu₂Oは電気比抵抗が大きいいため、接触抵抗が増加すると考えられる。いっぽう、すずの氧化物であるSnO₂は、Cu₂Oに比べて電気比抵抗が非常に小さく、接触抵抗への影響は小さい。

ニッケル下地を持つニッケル下地3層めっき、新リフローめっきは加熱後も接触抵抗の増加が小さい。これらにおいては、ニッケル下地めっきがすず層に対する銅の

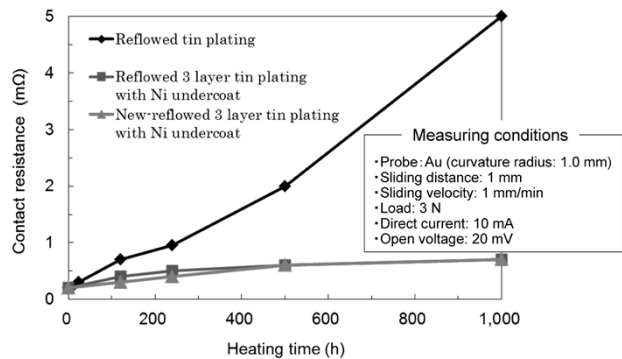


図8 160℃での加熱時間と接触抵抗の変化

Fig. 8 Change of contact resistance and heating time at 160℃

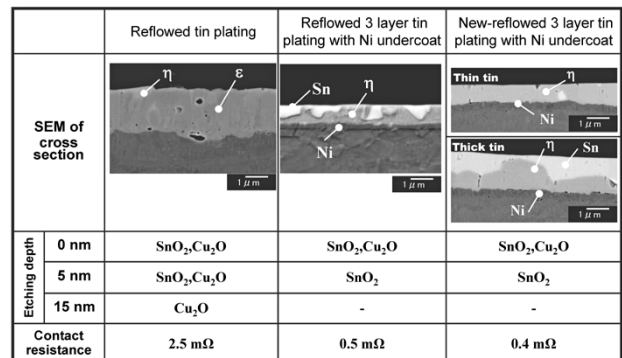


図9 160℃×120時間後のめっき断面および酸化被膜構成と接触抵抗の関係

Fig. 9 SEM of cross section after 160℃×120h, and relationship between composition of oxide film and contact resistance

表3 電気比抵抗

Table 3 Electrical resistivity

	Ω·m		Ω·m
Cu	1.7×10 ⁻⁸	Cu ₂ O	10 ⁶ ~10 ⁷
Sn	12.6×10 ⁻⁸	CuO	1~10
Cu ₆ Sn ₅	12.5×10 ⁻⁸	SnO ₂	4×10 ⁻⁴
Cu ₃ Sn	20.5×10 ⁻⁸	NiO	10 ¹¹

拡散バリアとして作用しており、銅リッチなCu₃Sn層(ε相)の生成が認められずすず層およびCu₆Sn₅層(η相)が存在している。新リフローめっきは、すずの薄い部分と厚い部分を観察しているが、Cu₃Sn層(ε相)は同様に認められなかった。いずれのめっきにおいても、Cu₂Oは最表面のみで深さ方向には存在しておらず、かつ非常に薄い膜であることから、低い接触抵抗を維持しているものと考えられる¹⁰⁾。

2.4 微摺動摩耗特性

微摺動摩耗とは、電気接点が振動や熱サイクルによって摺動すると、摩耗が生じて摩耗粉が酸化し、接触抵抗が増加する現象である。

端子の小型化が進むなか、接点部の接圧低下や多極化によって挿入力低減のニーズが高まっており、微摺動摩耗への感受性が高くなってきている。そのため、これまで問題にならなかった程度の振動や衝撃、通電時の発熱による熱伸縮によって接点部にずれが生じやすくなり、微摺動摩耗特性はさらに重要となってきている。

図10に微摺動摩耗試験の概略を示す。また図11には、

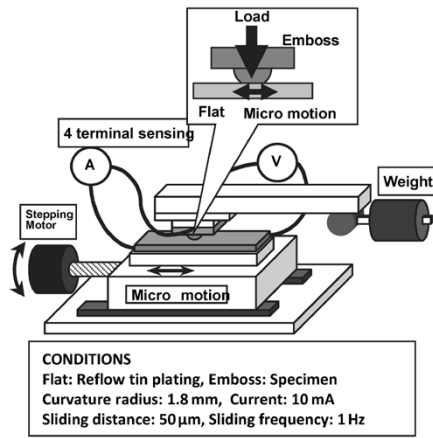


図10 微摺動摩耗試験の概略図
Fig.10 Schematic diagram of fretting corrosion test

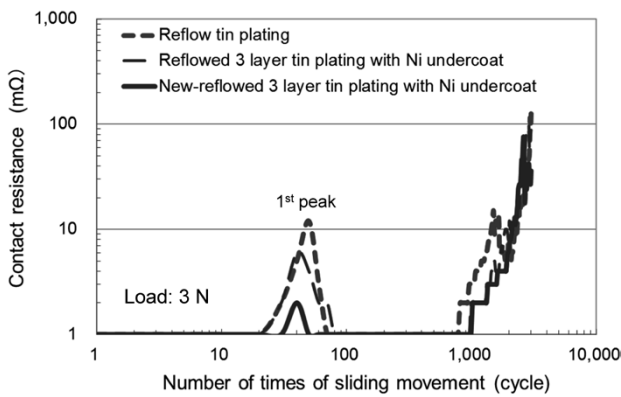


図11 荷重 3 N における摺動回数と接触抵抗の変化
Fig.11 Relationship between contact resistance and number of times of sliding movement at 3 N of load

摺動回数と接触抵抗の変化を示す。微摺動摩耗では一般に、摺動によって摩耗粉が発生し、摩耗粉の一部は外部へ排出され、残りの大部分は接点部へ堆積する。摩耗粉が堆積して酸化することによって接触抵抗が増加する(図11中に記した1stピーク)。その後、金属間化合物層まで摩耗すると摩耗粉の発生よりも排出が多くなり、接点部に堆積した摩耗粉が減少して接触抵抗が低下する。さらに摺動を重ねると摩耗が進行して銅合金母材が露出し、最終的には母材の摩耗・酸化によって接触抵抗が増加する¹¹⁾。

図11から分かるように1stピークの高さは、リフローすずめっき、ニッケル下地リフロー3層めっき、新リフローめっきの順に低下する。1stピーク高さは、すずの摩耗粉の堆積・酸化によるものであるため、接触抵抗の増大を小さくするには摩耗粉の発生と堆積を抑制すればよい。そのためには、すずめっきの摩耗を抑制するか、接触荷重を大きくして排出を促進すればよい。

ニッケル下地リフロー3層めっきは、リフローすずめっきに比べてすずが薄く、割れにくい。このため、摩耗粉の発生が少なく、ピーク値が小さいと考えられる。いっぽう新リフローめっきは、表面にすず層と硬い金属間化合物層を混在させているため、めっきが割れにくくなる上に、異なる(すず層と金属間化合物)もの同士の組み合わせから、接点部の凝着が起りにくい。このため、摩耗粉の発生が少なくなり、ピーク値がさらに小さくな

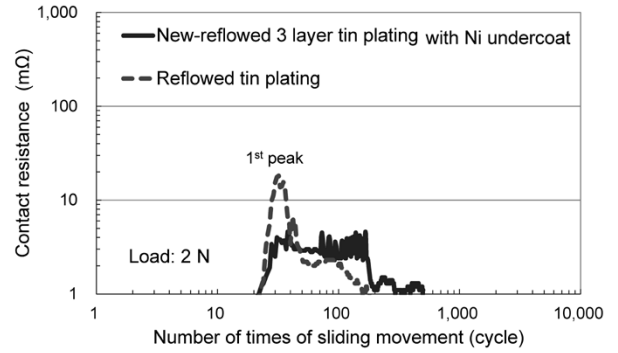


図12 荷重 2 N における摺動回数と接触抵抗の変化
Fig.12 Relationship between contact resistance and number of times of sliding movement at 2 N of load

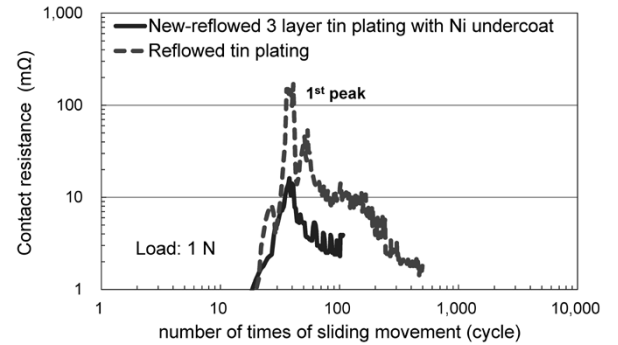


図13 荷重 1 N における摺動回数と接触抵抗の変化
Fig.13 Relationship between contact resistance and number of times of sliding movement at 1 N of load

ったと考えられる。

将来は端子のさらなる小型化、多極化が進むと考えられることから、接触圧力が3 Nから低下していき2 Nや1 Nでの微摺動摩耗特性が要求される。一般に、低い接圧になるとすずめっきの使用は困難となる。金めっきを使うことも可能であるが、金めっきは高価であることから車載端子に広く適用することは難しい。

接圧が2 N、1 Nの場合の微摺動摩耗特性をそれぞれ図12および図13に示す。リフローすずめっきは、3 Nに比べて接触圧力が低下すると顕著に1stピークが増大し、1 Nでは100 mΩを超えている。いっぽう新リフローめっきは、2 Nでは10 mΩ以下、1 Nではわずかに10 mΩを超えているものの、リフローめっきに比べて小さい。これは、先に述べたように、めっきが割れにくいことと、接点部の凝着が起りにくいことの影響が大きいものと考えられる。

今後、本めっきにさらに改良を加えることにより、低い接圧においても接触信頼性を確保できるすずめっきの開発を進める考えである。

むすび=今後、自動車の高機能化や高度電装化、電動化がますます進むなか、車載端子用銅合金材料の高強度化、耐応力緩和特性、導電性、および接点の電気信頼性など多数の課題がある。将来に向けてさらに厳しいニーズを想定しながら材料開発を進め、さらなる高性能高信頼性を目指していく考えである。また、材料技術のみならず、表面処理技術と組み合わせたベストマッチングの提案を強化していきたい。

参 考 文 献

- 1) 野村幸矢. R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.33-42.
- 2) 野村幸矢. R&D神戸製鋼技報. 2012, Vol.62, No.2, p.53-58.
- 3) 小倉哲造. R&D神戸製鋼技報. 1998, Vol.48, No. , p.13-16.
- 4) 隅野裕也. R&D神戸製鋼技報. 2017, Vol.66, No.2, p.103-106.
- 5) 原 利久ほか. R&D神戸製鋼技報. 2004, Vol.54, No.1, p. 9 -12.
- 6) 村木正芳. 図解トライボロジー. 日刊工業新聞社, 2007, p.39-41.
- 7) W. J. Reicheneker. Tin and its Uses. 1981, No.130, p.14-16.
- 8) W. J. Reicheneker. Welding Journal. 1980, Vol.59, No.10, p.308-310.
- 9) サムソノフ. 最新酸化物便覧－物理的・化学的性質－. 第2改訂増補版, 日・ソ通信社, 1979, p.209.
- 10) 鶴 将嘉. 表面技術. 2016, Vol.67, 第12号, p.59-63.
- 11) 鶴 将嘉ほか. R&D神戸製鋼技報. 2012, Vol.62, No.2, p.59-62.