

# 技術紹介

## 1

## 充電用コネクタ向け表面処理の研究開発

Research and development of surface treatment for charging connector

松村 淳平 Jumpei Matsumura コネクタ事業部 生産技術部

キーワード: 電気自動車、充電用コネクタ、銀めっき、耐摩耗性

Keywords: Electric Vehicle, Charging connector, Silver plating, Wear resistance

### 要旨

従来、充電用コネクタの表面処理には、電気伝導性と接触信頼性に優れる銀めっきが適用されてきました。一方で、銀めっきは凝着摩耗が生じやすいため、耐摩耗性が低いという課題がありました。この課題の対策として、銀めっきを数十  $\mu$ m 程度厚付けすることで、耐摩耗性を確保してきましたが、厚付けは生産性が低く、高コストであり、また省資源の観点からも好ましくありませんでした。

従来の銀めっきの課題を克服するため、耐摩耗性に優れた新しい銀めっきの開発を試みた結果、シアン化銀カリウムと水溶性ポリマーであるポリエチレンイミンを含む銀めっき液中において電気めっきを行うことで、耐摩耗性に優れた銀めっき皮膜が得られることを明らかにしました。本稿では、この新しい銀めっきの製法および特性の概要と、実部品を使用した耐摩耗性試験の結果について紹介いたします。

### SUMMARY

Conventionally, silver plating has been used for the surface treatment of charging connectors because of its superior electrical conductivity and contact reliability. On the other hand, silver plating is prone to adhesive wear, resulting in low wear resistance. As a countermeasure for this problem, thick silver plating of several tens of micrometers has been used to ensure wear resistance. However, thick plating is low in productivity, expensive, and not desirable from the viewpoint of resource conservation.

In order to overcome the problems of conventional silver plating, we attempted to develop a new silver plating with excellent wear resistance, and found that a silver plating with excellent wear resistance can be obtained by electroplating in a silver plating solution containing potassium silver cyanide and water-soluble polymer, polyethyleneimine. In this paper, we report on this new silver plating process. This paper outlines the manufacturing process and properties of this new silver plating and the results of wear resistance tests using actual parts.

## 1. はじめに

現在、世界的な脱炭素化の流れを背景に、電気自動車（EV）の普及が加速しています。充電を必要とする EV の普及には充電インフラの整備が不可欠であり、現在世界各地で充電器の設置が進められています。当社は、EV 普及の黎明期である 2010 年から EV 充電用コネクタ「KW シリーズ」（図 1）の開発に取り組んでおり、取り扱いの安全性や容易性、耐環境性などの品質を徹底して追求した「強さと品質の高さを兼ね備えた EV 充電用コネクタ」を「Powerlance™」ブランドとして展開しています。<sup>1)</sup>



図 1. 当社 EV 充電用コネクタの一例「KW1C シリーズ」

従来、充電用コネクタの電気接点端子には、大電流が流れることから、電気伝導性と接触信頼性に優れた銀を主体とするめっきが適用されてきました。銀は最も電気抵抗率の低い金属であり、銀めっきは大電流接点に適した表面処理であるといえます。

一方で、充電用コネクタは設置後長期間の使用が想定される製品であり、繰り返し挿抜に対しての耐久性も求められます。しかし、銀めっきは一般的に硬度が低く、また、銀めっき同士の摺動では、凝着摩耗が生じやすいため、耐摩耗性が低いという課題がありました。従来、この課題の対策として、素地露出までの時間を稼ぐために、銀めっきを数十  $\mu\text{m}$  程度厚付けすることで、耐摩耗性を確保してきました。しかし、厚付けは生産性が低く、高コストであり、また省資源の観点からも好ましくありませんでした。

そこで、本研究では、従来銀めっきの課題を克服するため、耐摩耗性に優れた新しい銀めっきの開発を試みました。研究の結果、シアン化銀カリウムと水溶性ポリマーであるポリエチレンジイミンを含む銀めっき液中で電気めっきを行うことで、耐摩耗性に優れた銀めっき皮膜（以下、ポリエチレンジイミン添加銀めっきと呼称）が得られることを明らかにしました。本稿では、このポリエチレンジイミン添加銀めっきの製法および特性の概要と、実部品を使用した耐摩耗性試験の結果について紹介いたします。

## 2. 研究方針

銀めっきの耐摩耗性が低い要因としては、先述のように、①硬度が低い、②銀めっき同士の摺動では凝着摩耗が生じやすい、ことが挙げられます。

近年の摩耗メカニズム研究では、次のような摩耗式が提案されています。<sup>2)</sup>

$$V = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{n}{\lambda}\right) \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^3 \cdot \frac{P \cdot l}{p_m} \quad \text{式 1}$$

ここで、 $V$ は摩耗量、 $n$ は摩耗素子量、 $\lambda$ は雰囲気物質による潤滑性に関する係数、 $r$ は半球体と仮定した摩耗素子の平均半径、 $a$ は表面突起同士の接触部（ジャンクション）の平均半径、 $P$ は荷重、 $l$ は摩擦距離、 $p_m$ は摩擦する二面の軟らかい方の押し込み硬さを示します。

この式 1 より、耐摩耗性を向上させるには、 $p_m$ （硬度）を高くする、 $\lambda$ （潤滑性）を大きくすることで、 $V$ （摩耗量）を減少させることが有効だと考えられます。

銀めっきの硬度を高くする方法としては、硬質銀めっきと呼ばれる既存技術が存在します。硬質銀めっきは、一般的に銀を主体とする合金めっきのことを指し、特にアンチモンやセレンを含有した銀合金めっきが、既に充電用コネクタにも適用されてきました。<sup>3)</sup>硬質銀めっきは、純銀めっきと比較して高硬度であり、それにより耐摩耗性に優れることが知られています。しかし、硬質銀めっきは、銀以外の合金金属の酸化により、接触抵抗が上昇してしまうという課題があり、また、純銀めっきと比較して高硬度、かつ高耐摩耗性であるものの、凝着摩耗は防げず、製品要求を満たすには、結局数十  $\mu\text{m}$  の厚付けが必要であり、耐摩耗性が十分であるとは言えませんでした。

そこで筆者は、従来の硬度によるアプローチには限界があると考え、凝着摩耗を防ぐこと、すなわち潤滑性を向上させることに着目し、銀めっきに潤滑性を付与する方法およびそれによる耐摩耗性向上について検証を進めました。銀めっきに潤滑性を付与する方法としては、いわゆる潤滑剤を銀めっき上に塗布することが考えられますが、製品によっては、潤滑剤の塗布が推奨されないものもあることから、本研究では銀めっき自体に潤滑性を付与する方法について検証を進めました。

## 3. ポリエチレンイミン添加銀めっきの開発

### 3.1 ポリエチレンイミン添加銀めっきの製法

先述の課題解決のため、研究方針に基づき鋭意研究した結果、シアン化銀カリウムと水溶性ポリマーであるポリエチレンイミン（図 2）を含む銀めっき液中において電気めっきを行うことで、耐摩耗性に優れた銀めっき皮膜が得られることを明らかにしました。

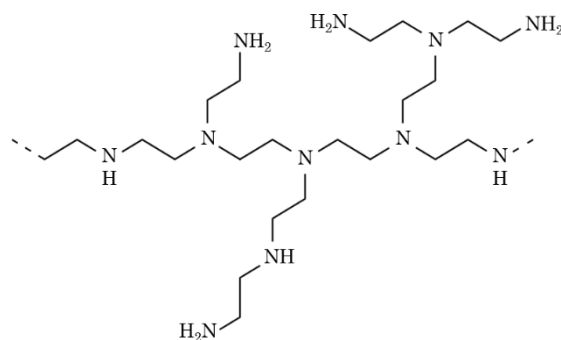


図 2. ポリエチレンイミン

ポリエチレンジイミン添加銀めっきのめっき浴組成、めっき条件およびめっき工程の一例を表 1～3 に示します。ポリエチレンジイミン添加銀めっきは特殊なめっき装置および工程を必要とせず、一般的な電気めっき工程によって容易に得ることが可能です。

表 1. めっき浴組成の一例

薬品名	化学式	濃度 [g/L]
ジシアノ銀酸カリウム	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	20
ポリエチレンジイミン (分子量 1800)	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-]_n$	3

表 2. めっき条件の一例

条件	値
pH	11
液温	25℃
電流密度	2 A/dm <sup>2</sup>
陽極	TiPt 板

表 3. めっき工程の一例

工程	内容
1. 陰極電解脱脂	アルカリ性洗浄液, 10 A/dm <sup>2</sup> , 30 s
2. 酸活性化	10% 硫酸, 30 s
3. 銀ストライクめっき	銀ストライクめっき液, 2 A/dm <sup>2</sup> , 6 s
4. ポリエチレンジイミン添加銀めっき	表 1, 2 参照, 処理時間は任意

### 3.2 ポリエチレンジイミン添加銀めっきの特性

先述の表 1～3 の条件でテストピース（純銅板, C1100, 23 mm×10 mm）をめっき処理した外観を図 3 に示します。ポリエチレンジイミン添加銀めっきは、図 3 に見られるような、光沢外観の銀めっきを得ることが出来ます。

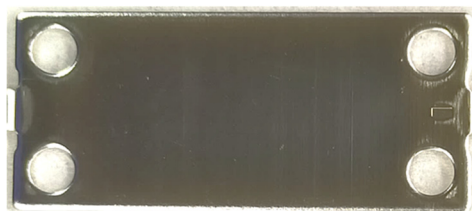


図 3. ポリエチレンジイミン添加銀めっきの外観（膜厚：5 μm）



次に、電解放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）で撮像したポリエチレンイミン添加銀めっき表面の反射電子像を図 4 に示します。図 4 から、ポリエチレンイミン添加銀めっきには、銀粒子の隙間に黒色で示される粒子が均一に存在していることが分かります。この黒色部を EDS により成分分析すると、C、N および O が検出されました。

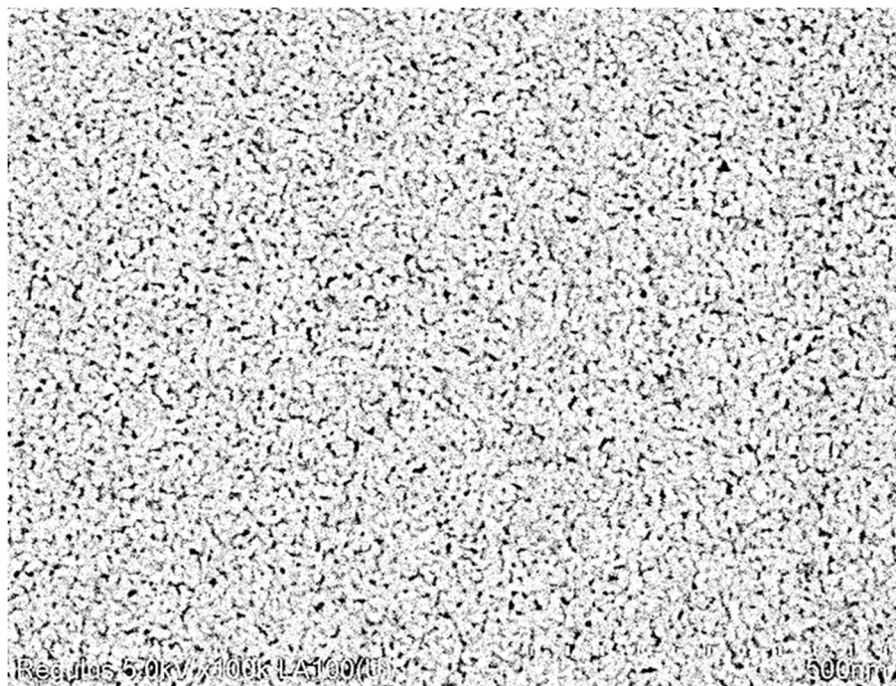


図 4. ポリエチレンイミン添加銀めっき表面の反射電子像  
倍率：10 万倍，加速電圧：5 kV，照射電流：30 nA

次に、高周波グロー放電発光分光分析（rf-GD-OES）による、ポリエチレンイミン添加銀めっきの深さ方向の元素半定量分析結果を図 5 に示します。比較対象として、表 1 のめっき浴組成からポリエチレンイミンを抜いた条件でめっきした、ポリエチレンイミンなしの場合の結果も併せて示しています。ポリエチレンイミン添加なしの場合は、銀以外の元素はほとんど検出されませんでした。ポリエチレンイミン添加ありの場合は、銀めっき膜厚範囲（0～5  $\mu\text{m}$  程度）において、C、N および O といった元素がほぼ一定して検出されていることが分かります。

図 4、図 5 の結果から、ポリエチレンイミン添加銀めっきには、水平方向および、深さ方向において、C、N および O といったポリエチレンイミン由来の成分が均一に含有されていることが示唆されました。

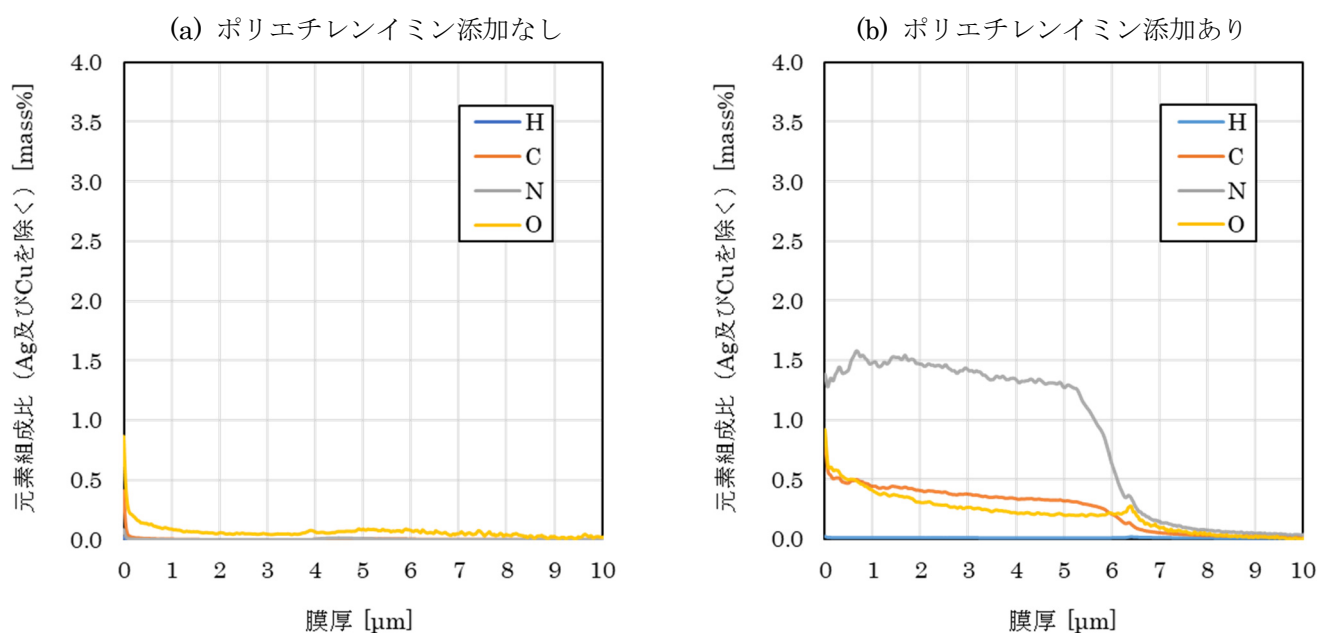


図 5. rf-GD-OES による銀めっきの深さ方向元素半定量分析結果

銀めっき膜厚は(a),(b)どちらも 5 μm 程度、横軸は半定量結果から測定時間を膜厚に換算した値を示す。

分析装置：GD-Profiler2 (堀場製作所製), 分析径：Φ 2 mm, アルゴン圧力：600 Pa, 出力：35 W,  
パルス周波数：1000 Hz, デューティサイクル：0.25 s

次に、ポリエチレンイミン添加銀めっきの耐摩耗性を検証するため、テストピースおよびピンプローブを使用した耐摩耗性試験を実施しました。ポリエチレンイミン添加銀めっきサンプルは表 1~3 の条件で製作しました。また比較対象として、硬質銀めっきサンプル (市販めっき液を使用し製作) も併せて評価を実施しました。試験装置には、自社開発品の摺動試験機を使用し、テストピースとピンプローブを摺動させ、その摩耗状況を評価しました。耐摩耗性試験の概要を図 6 に、試験条件を表 4 に、評価項目を表 5 に、テストピースおよびピンプローブの試験組み合わせを表 6 に示します。

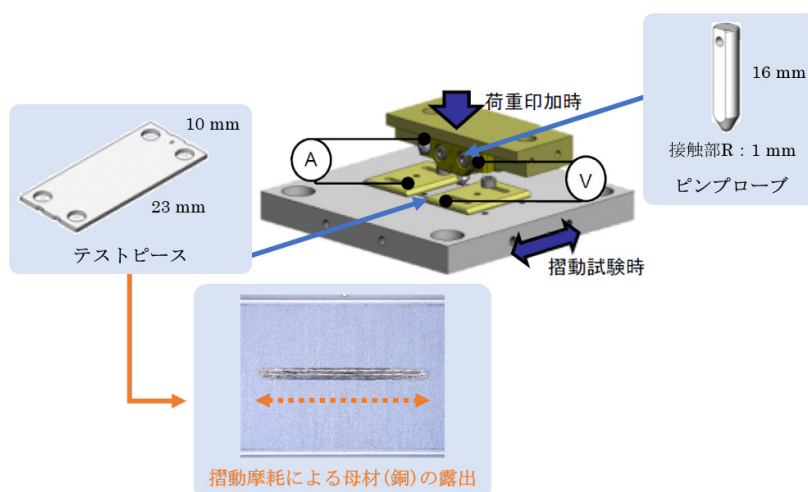


図 6. 耐摩耗性試験の概要

テストピースおよびピンプローブの母材は純銅 (C1100)

表 4. 耐摩耗性試験条件

試験条件	値
試験装置	摺動試験機（弊社開発品）
摺動距離	10 mm
摺動速度	10 mm/s
荷重	6 N
接触抵抗測定電流値	DC 10 mA
接触抵抗測定電圧値	DC 10 mV

表 5. 耐摩耗性試験の評価項目

評価項目	評価内容
摩耗寿命	テストピースの母材（銅）が露出した摺動回数を摩耗寿命として評価
摩擦係数	試験中の荷重（水平方向/垂直方向）から算出し評価
接触抵抗	摺動始端および終端（停止時）の接触抵抗を四端子法により評価

表 6. 耐摩耗性試験のテストピースおよびピンプローブの組み合わせ

試験	テストピース	ピンプローブ
(a)	硬質銀めっき 30 $\mu\text{m}$	硬質銀めっき 30 $\mu\text{m}$
(b)	ポリエチレンイミン添加銀めっき 10 $\mu\text{m}$	硬質銀めっき 15 $\mu\text{m}$

耐摩耗性試験結果を図 7 に、試験終了時のテストピースおよびピンプローブ外観を図 8 に示します。なお、図 7 (b) のポリエチレンイミン添加銀めっきでは、摩耗寿命に至っていませんでしたが 6000 回で試験を中断しました。図 7 に示したように、ポリエチレンイミン添加銀めっきは、硬質銀めっきの 1/3 の膜厚でも、約 8 倍以上の摩耗寿命が得られており、耐摩耗性に優れることが分かります。また、ポリエチレンイミン添加銀めっきの摩擦係数は、硬質銀めっきの約 1/3 に低減されており、接触抵抗は硬質銀めっきより低く抑えられています。

図 8 に示した試験終了時のテストピース外観を見ると、硬質銀めっきでは、摺動 1000 回で母材の露出に至っていることが分かります。また、テストピースおよびピンプローブの摺動面は粗く、凝着による激しい摩耗が発生していると考えられます。一方のポリエチレンイミン添加銀めっきでは、摺動 6000 回においても、母材の露出は確認されませんでした。また、テストピースおよびピンプローブの摺動面は比較的滑らかであり、硬質銀めっきに見られるような激しい摩耗が抑制されていると考えられます。

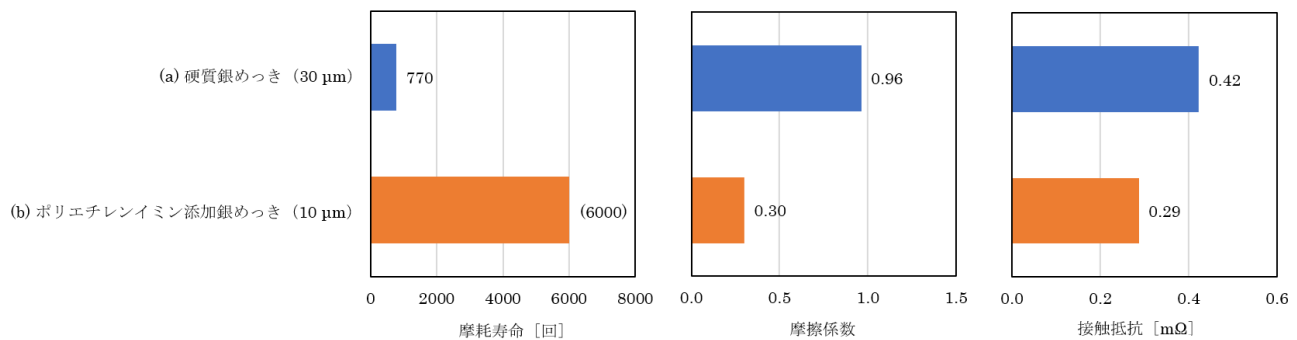


図 7. 耐摩耗性試験結果

サンプル	摺動回数	テストピース外観	ピンプローブ外観
試験 (a) テストピース：硬質銀めっき (30 μm) ピンプローブ：硬質銀めっき (30 μm)	1000		
試験 (b) テストピース：ポリエチレンイミン添加銀めっき (10 μm) ピンプローブ：硬質銀めっき (15 μm)	6000		

図 8. 試験終了時のテストピースおよびピンプローブ外観

次に、走査電子顕微鏡（SEM）で撮像したポリエチレンイミン添加銀めっきの摺動面（寿命前）の反射電子像を図 9 に示します。比較対象として、表 1 からポリエチレンイミンを抜いた条件でめっきした、ポリエチレンイミンなしの場合の結果も併せて示しています。なお、ポリエチレンイミン添加なしの場合は、比較的摩耗が激しく進行することから、摩耗の進行度をなるべく合わせるため、ポリエチレンイミン添加なしの場合は摺動を 5 回、ポリエチレンイミン添加ありの場合は摺動を 100 回実施した摺動面を観察しました。図 9 から、ポリエチレンイミン添加なしの場合は、銀の摺動面が確認されるのみですが、ポリエチレンイミン添加ありの場合は、それに加えて摺動方向（左右）に沿って、黒色で示される堆積物が存在していることが分かります。黒色部を EDS により成分分析すると、C、N および O といった元素が検出されました。これは、先述の図 5 でも確認されたポリエチレンイミン由来の成分であると考えられ、ポリエチレンイミン添加銀めっき中に含有されたポリエチレンイミン由来の成分が、摺動により発現し、摺動面上に集積することで、摺動面上を一部覆った状態であると考えられました。



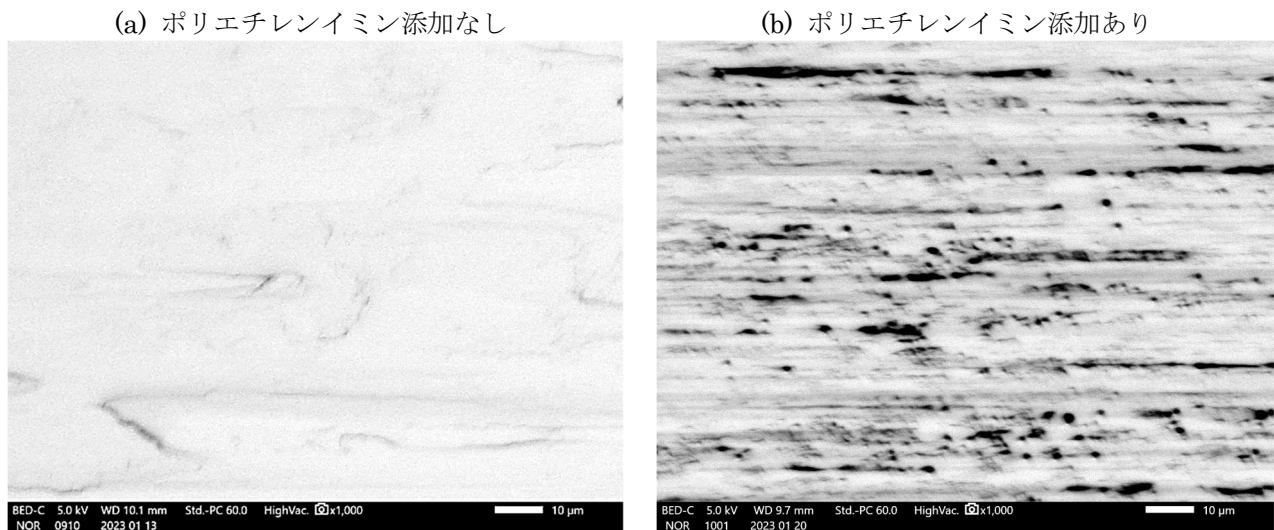


図 9. 銀めっきの摺動面（寿命前）の反射電子像（SEM）

倍率：1000 倍，加速電圧：5 kV，照射電流：60 nA

摺動回数：(a) 5 回，(b) 100 回，摺動方向：左右

ここまでの結果から、ポリエチレンイミン添加銀めっきによる摩耗抑制メカニズムは下記であると考えられました。イメージ図を図 10 に示します。

- ① ポリエチレンイミンを添加した銀めっき浴による電析により、ポリエチレンイミン由来の成分（C、N および O）を均一に含有した銀めっき（ポリエチレンイミン添加銀めっき）が得られる。
- ② ポリエチレンイミン添加銀めっきを摺動させると、含有したポリエチレン由来の成分が摺動面上に集積され、摺動面上の一部が覆われる。
- ③ 摺動面上のポリエチレンイミン由来成分が潤滑剤として機能することで、銀めっき同士の凝着摩耗が抑制される。

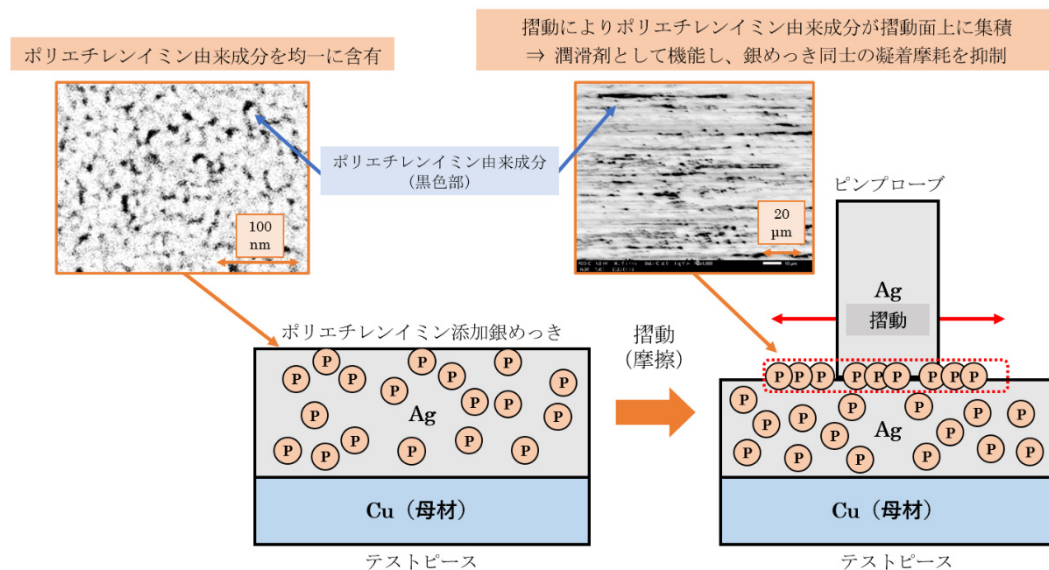


図 10. ポリエチレンイミン添加銀めっきによる摩耗抑制メカニズムのイメージ図

図中のⓅはポリエチレンイミン由来成分を示します。

## 4. ポリエチレンイミン添加銀めっきの性能評価

先述のテストピースおよびピンプローブでの耐摩耗性試験において、良好な耐摩耗性が確認されていたことから、EV 充電用コネクタの実部品においても効果を発揮するのか確認するため、電源ピンコンタクトおよび電源ソケットコンタクトを使用した耐摩耗性試験を実施しました。ポリエチレンイミン添加銀めっき品は表 1~3 の条件で製作しました。また、比較対象として、硬質銀めっき品も併せて評価を実施しました。なお、通常の実部品においては、銀めっきの変色防止処理を行います。今回はめっき皮膜のみの耐摩耗性を評価するため、実施しませんでした。試験装置には、引張圧縮試験機を使用し、電源ピンコンタクトと電源ソケットコンタクトを嵌合状態で摺動させ、その摩耗状況を評価しました。実部品による耐摩耗性試験の概要を図 11 に、試験条件を表 7 に、評価項目を表 8 に、電源ピンコンタクトおよび電源ソケットコンタクトの試験組み合わせを表 9 に示します。

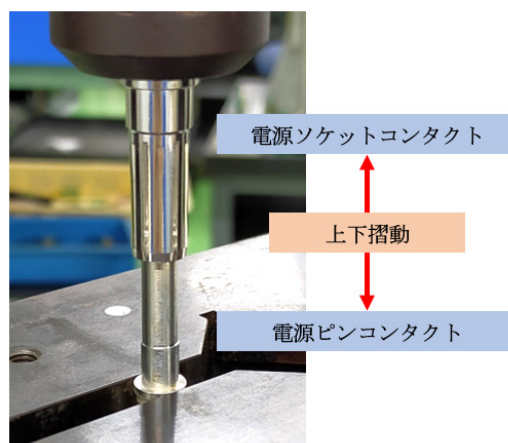


図 11. 実部品による耐摩耗性試験の概要

表 7. 実部品による耐摩耗性試験条件

試験条件	値
試験装置	引張圧縮試験機（島津製作所製）
摺動距離	10.9 mm
摺動速度	5.45 mm/s
試験荷重	約 9 N（バネ接点）
抵抗測定電流値	DC 2 A

表 8. 実部品による耐摩耗性試験の評価項目

評価項目	評価内容
摩耗寿命	電源ピンコンタクトの素地（銅）が露出した摺動回数を摩耗寿命として評価
挿抜力	試験中の荷重から算出し評価
接触抵抗	初期・試験中断時（摩耗寿命前）の接触抵抗を四端子法により評価

表 9. 実部品による耐摩耗性試験のテストピースおよびピンプロープの組み合わせ

試験	電源ピンコンタクト	電源ソケットコンタクト
(a)	硬質銀めっき 30 $\mu\text{m}$	硬質銀めっき 20 $\mu\text{m}$
(b)	ポリエチレンイミン添加銀めっき 10 $\mu\text{m}$	硬質銀めっき 20 $\mu\text{m}$

実部品による耐摩耗性試験結果を図 12 に、耐摩耗性試験中および試験終了時の電源ピンコンタクト外観を図 13 に示します。図 12 に示したように、ポリエチレンイミン添加銀めっきは、硬質銀めっきの 1/3 の膜厚でも、約 40 倍の摩耗寿命が得られており、耐摩耗性に優れることが分かります。また、ポリエチレンイミン添加銀めっきの初期挿抜力は、硬質銀めっきの 30% 以下と低く、接触抵抗は硬質銀めっきと同等程度でした。

図 13 に示した耐摩耗性試験中および試験終了時の電源ピンコンタクト外観を見ると、硬質銀めっきでは、摺動 1200 回で母材の露出に至っていることが分かります。また、摺動面は粗く、凝着による激しい摩耗が発生していると考えられます。一方のポリエチレンイミン添加銀めっきでは、摺動 40000 回においても、母材の露出に至らず、また、摺動面は比較的滑らかであり、硬質銀めっきに見られるような激しい摩耗が抑制されていると考えられます。

以上のことから、ポリエチレンイミン添加銀めっきは、実部品においても優れた耐摩耗性を実現でき、充電用コネクタ向け表面処理として適用できる可能性があることを明らかにしました。

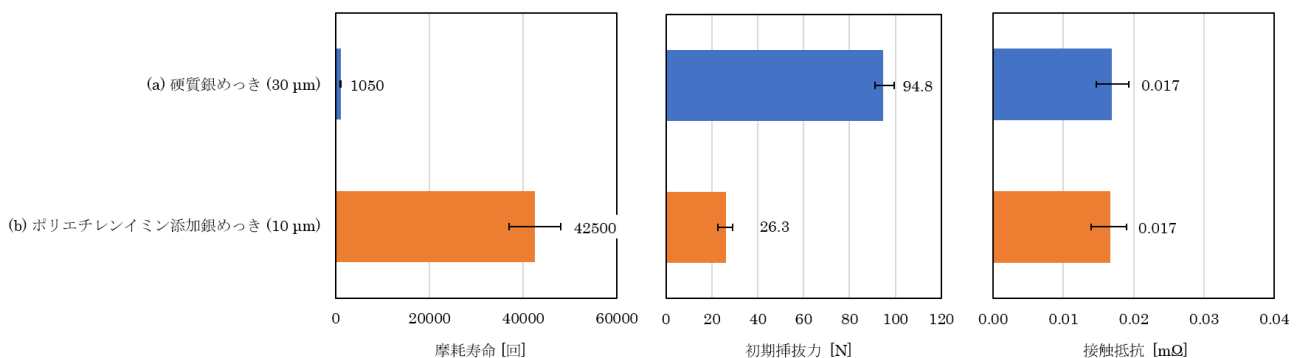


図 12. 実部品による耐摩耗性試験結果

グラフは平均値（硬質銀  $n=3$ ，ポリエチレンイミン添加銀めっき  $n=2$ ）を示します。

エラーバーは最大値および最小値を示します。


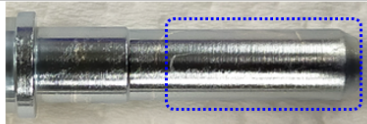
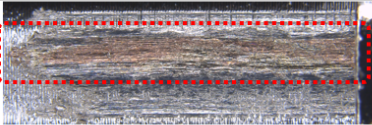
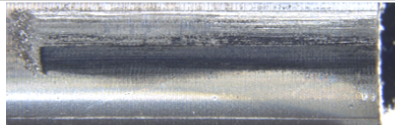
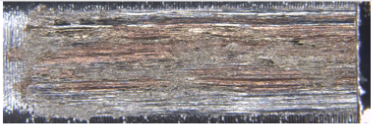
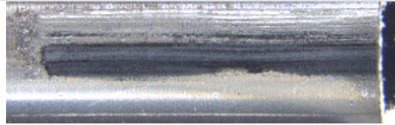
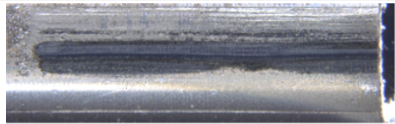
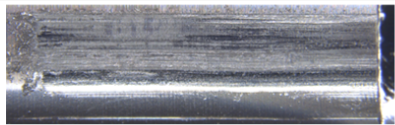
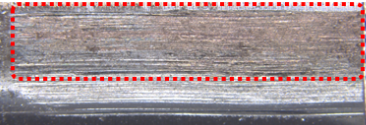
(a) 硬質銀めっき (30 $\mu\text{m}$ )		(b) ポリエチレンイミン添加銀めっき (10 $\mu\text{m}$ )	
摺動回数	摺動面外観推移	摺動回数	摺動面外観推移
初期外観		初期外観	
1200 母材露出		10000	
2000		20000	
		30000	
		40000	
		50000 母材露出	

図 13. 耐摩耗性試験中および試験終了時の電源ピンコンタクト外観  
初期外観中の青点線部は摺動範囲を示します。

## 5. まとめ

本稿では、充電用コネクタ向け表面処理である銀めっきの従来課題であった耐摩耗性の向上を目的として開発した、ポリエチレンイミン添加銀めっきの製法および特性の概要と、実部品を使用した耐摩耗性試験の結果について紹介いたしました。ポリエチレンイミン添加銀めっきは、含有されたポリエチレンイミン由来成分によって潤滑性が付与されることにより優れた耐摩耗性を実現でき、充電用コネクタ向け表面処理として適用できる可能性があることを明らかにしました。今後はめっき浴およびめっき皮膜の長期安定性について検証を進め、実用化に向けた開発に努めてまいります。

### 【謝辞】

本研究開発において、多大なご協力をいただきました国立大学法人東京大学生産技術研究所の八木俊介准教授、神子公男助教に深く感謝申し上げます。

### 【参考文献】

- 1) 日本航空電子工業. “電動化社会の必須アイテム EV 充電用コネクタ KW シリーズ”. 2024-02-01. [https://www.jae.com/connector-special/ev\\_charging\\_kw/](https://www.jae.com/connector-special/ev_charging_kw/), (参照 2024-03-01).
- 2) 長谷 亜蘭. “摩耗メカニズムの研究事例と動向”. 表面技術, Vol.65, No.12, 556 (2014).
- 3) 秦 朋美. “銀めっきの用途と技術動向”. 表面技術, Vol.70, No.9, 441 (2019).