

# アルミワイヤーハーネスのガルバニック腐食を防止する 防食めっき付き銅端子材の開発

久保田 賢治 玉川 隆士 樽谷 圭栄  
中矢 清隆 酒井 章雄 川合 俊輔

## Development of Corrosion Protective Plating for Copper Terminal to Prevent Galvanic Corrosion of Aluminum Wire Harness

Kenji KUBOTA Takashi TAMAGAWA Yoshie TARUTANI  
Kiyotaka NAKAYA Akio SAKAI Shunsuke KAWAI

### Abstract

Corrosion protective plating has been developed which greatly prevent galvanic corrosion between aluminum wire and copper terminal of aluminum wire harness. When zinc is added by 2 wt% or more to the tin electrodeposit, the corrosion potential becomes lower than the pitting potential of aluminum, and the aluminum wires can be protected. Corrosion protective plating which supplies zinc from the zinc alloy underplate to the tin surface shows an excellent anticorrosive effect over a long period of time as compared with the electrodeposited Sn-Zn alloy in which the tin phase and the zinc phase are separated. Corrosion current simulation has been carried out for model terminals, indicating that the galvanic corrosion current can be greatly reduced by the corrosion protective plated terminal compared to the copper terminal.

キーワード：アルミワイヤーハーネス，めっき，ガルバニック腐食，アルミ電線，防食

## 1. はじめに

ワイヤーハーネスの電線を銅 (Cu) 線からアルミ (Al) 線にすることで軽量化を達成するアルミワイヤーハーネスが注目されている<sup>1)</sup>。アルミの比重は2.7と銅の3分の1以下であり，導電率が純銅の約半分であることを勘案しても，銅線をアルミ線に置き換えることで40%以上の電線軽量化が達成できる。アルミワイヤーハーネスは，銅合金製の端子とアルミ合金製の電線を加締めで使用するが，アルミと銅が接続された状態で，塩水などの電解質水溶液に接触すると，アルミと銅との間でガルバニック腐食が発生する<sup>2,3)</sup>ことが問題であった。この腐食は非常に迅速に進行するため，電気接続障害を引き起こす可能性が高く，アルミワイヤーハーネスを水が浸入する可能性のある部位に搭載するためには，何らかの防食処理が必要とされている。従来の防食処理はアルミと銅の接続部位を樹脂でモールドする方法がとられている<sup>2)</sup>が，非常に高いコストがかかっている状況であり，この防食処理がアルミワイヤーハーネスの採用拡大に対する一つの障害となっていた。本研究では，銅合金に防食効果をもつめっきを成膜することで，樹脂モールドなどの工数

のかかる防食処理を省略できる防食めっきの開発を目的とした。我々は，電気接点性能が優れるSnに，腐食電位がアルミよりも卑なZnを添加することで，端子の腐食電位をアルミに近づけてガルバニック腐食を低減できる点に着目し，Zn供給源となるZn合金層上にSnめっきを積層し，下地Zn合金層からSn表面にZnを逐次供給する下地拡散法防食めっき付き銅端子材料を開発した。

## 2. 実験方法

### 2.1 サンプル作製方法とガルバニック腐食性評価

無酸素銅 (CDA No.C1020) を基板として，Sn-Zn合金めっきを1 $\mu$ m狙いで成膜したものと，無酸素銅板上に，Niめっき，Zn合金めっき，Snめっきを順次積層したものを防食めっきサンプル (CPP) として使用した。Sn-Zn合金めっき浴はクエン酸を錯体とした浴<sup>3)</sup>を使用した。Sn-Zn合金めっきの亜鉛含有率はめっき浴中のZn量を変えることにより0.6~13 wt%の間で変量した。

Sn中のZn含有率はElectron Probe Micro Analyzer (EPMA) によりめっき表面から測定した。無酸素銅板上にNi下地つきSnめっきを1 $\mu$ m狙いで成膜したものと無酸素銅板も，比較用として用意した。これらのサン

ルに対して、腐食電位、分極曲線および、Al との間に生じるガルバニック腐食に起因する腐食電流の測定を実施した。腐食電位測定は 23℃、5 wt% の NaCl 水溶液中にサンプルを浸漬し、Ag/AgCl 参照極との間の電位差をポテンシオメーターにて測定した。

分極曲線は 23℃ の NaCl 水溶液中で、Ag/AgCl 参照極および Pt 板対極を装備した電解セル中にてポテンシostat とファンクションジェネレーターを用いて、走査速度 1 mV/s にて測定した。

腐食電流測定は図 1 に示す装置を用いて、純 Al 線と一定面積にマスキングした平板状のサンプルを 1 mm の間隔で上下対向して設置し、その間に流れる腐食電流を北斗電工製無抵抗電流計 HM-103 にて測定した。Al 線の開口面積は 0.0314 cm<sup>2</sup> とし、平板サンプルの開口面積は 0.283 cm<sup>2</sup> とした。電解液には 23℃ の 5 wt% の NaCl 水溶液を用いた。

## 2.2 腐食電流シミュレーション

腐食電流シミュレーションは図 2 に示すモデルを使用した。端子サイズは 2.3 型相当で、線径 1.25 sq の Al 電線複数本を束ねて加締めた端子が、筐体内に挿入されている形状モデルを作成した。ここでは、複数本の Al 電線を 1 本の Al 電線で表現する形状の簡略化を行っている。

本研究では、塩水浸漬時の Cu 端子と Al 電線間で生じるガルバニック腐食をモデルケースとして、腐食電流分布シミュレーション手法を構築した。計算手法は、電解めっきにおける 2 次電流分布シミュレーション手法<sup>4,5)</sup> をガルバニック腐食モデルに応用することで開発した。具体的には、液相電位に関する支配方程式としてラプラス方程式を用い、Cu 端子面および Al 電線面の境界条件では、境界面での電気化学反応で生じる電荷移動の表面過電圧を考慮に入れている。ここで表面過電圧と電流密度の関係として、本研究では腐食模擬環境での分極曲線測定結果を利用する計算手法を開発した。ガルバニック腐

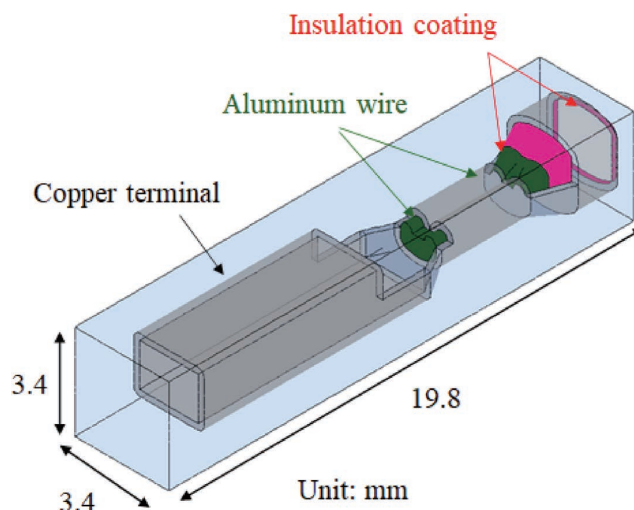


図 2 ガルバニック腐食シミュレーションに用いた端子計算モデル  
Model terminal used for galvanic current simulation

食の進行に伴う、Al 電線の形状変化や Cu 端子表面状態の変化などは考慮に入れず、定常の電場解析および電流分布シミュレーションを実施した。

開発したシミュレーション技術を用い、液温 25℃ で 3 wt% の NaCl 水溶液中に筐体ごと浸漬した場合の Cu 端子と Al 電線間で生じるガルバニック腐食を解析した。

## 3. 実験結果

### 3.1 ガルバニック腐食性評価結果

図 3 に Sn-Zn 合金めっきの Zn 含有率と、塩水浸漬 10 分後に示した腐食電位の関係を示す。ここでは、Zn 含有率の上昇とともに腐食電位が急激に卑となっている。5 wt% の NaCl 水溶液中における Al の臨界孔食電位は約 -650 mV 付近であり、Sn-Zn 合金めっきは約 2 wt% 程度の低い亜鉛量で Al の防食が達成できるものと考えられた。

図 4 に各サンプルの腐食電位測定結果を示す。Sn-Zn

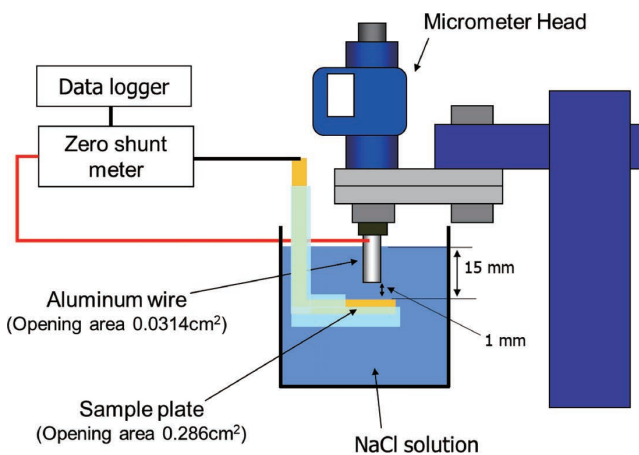


図 1 ガルバニック腐食電流測定の実験装置  
Experimental apparatus for galvanic current measurement

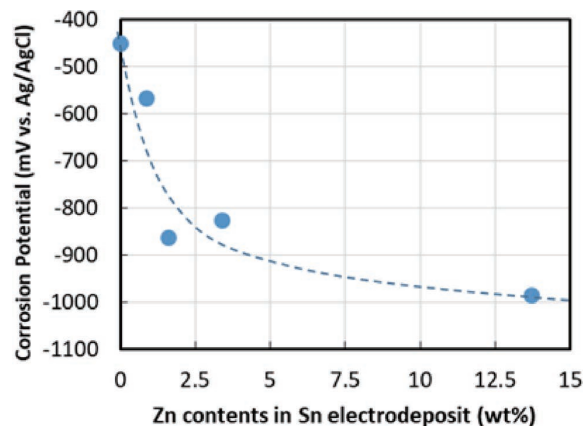


図 3 Sn-Zn 合金めっきの Zn 含有率と腐食電位の関係  
Relationship between corrosion potential and Zn content in Sn-Zn electrodeposits

合金めっきは、浸漬直後に-1000 mV 付近の卑な電位を示していたが、500分を過ぎると腐食電位が急激に上昇して、1300分後にはSnめっきとほぼ同じ電位にまで達していた。腐食試験前後のSn-Zn合金めっき皮膜をScanning Electron Microscope (SEM) と EPMA で観察したところ、図5(a) (b) (c) に示すように塩水浸漬前に観察された亜鉛濃縮相が、塩水浸漬600分後には図5(d)に示すように腐食され穴の生成が確認された。Sn-Zn合金めっきはSn相とZn相が明確に分離して析出する<sup>6,7)</sup>ため、表面に露出しているZn相に腐食電流が集中し、電位を卑化するために必要なZnが早期に失われてしまっ

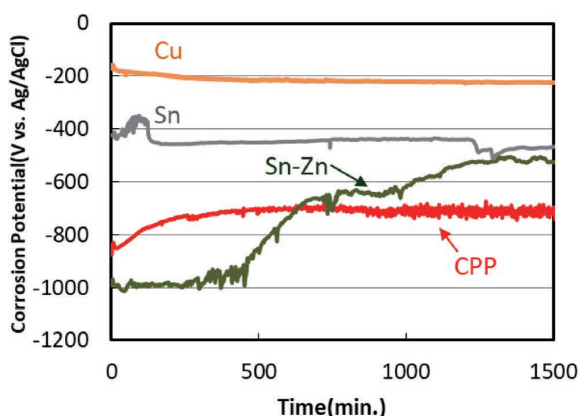


図4 各サンプルの腐食電位測定結果

Corrosion potential time change of each samples

Cu: C1020 plate, Sn : Tin plated copper,  
Sn-Zn: Sn-Zn(Zn 13 wt%) plated copper  
CPP: Corrosion protective plated copper

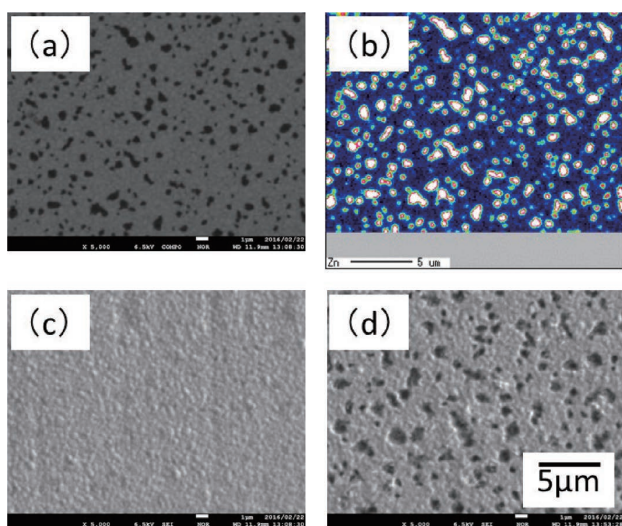


図5 腐食試験前後のSn-Zn合金めっき皮膜のSEMとEPMAの観察結果

SEM and EPMA images of Sn-Zn plated copper surface

(a): SEM reflected electron image. (b): EPMA zinc mapping image. (c): Secondary electron image before immersion in salt water. (d): Secondary electron image after immersion in salt water

たものと考えられた。

一方、図4の防食めっきサンプルでは1500分にわたって、-700 mV 付近のほぼ一定の腐食電位を示していた。防食めっきサンプルの断面をAuger electron spectroscopy (AES) と SEM で観察したところ、図6に示すようにSnの結晶粒界を通じて、下地層であるZn合金層からZnがSn表面へと拡散していることが確認された。

Alとのガルバニック腐食を防止するために必要なZn量は、Snに対して数wt%という少量であるため、Sn結晶粒界を通じたZnの供給でも十分な防食効果が発揮され、一方で、Sn層の存在がZnの過剰な溶出を防止するために長時間にわたり卑な腐食電位を維持できたものと考えられた。

図7に各サンプルをAl線と接続した際に流れるガルバニック腐食による腐食電流測定結果を示す。ここでは、Cuは初期に30 μAを超える電流が流れていたが、次第に低下し、12 μA程度の電流値で安定した。Snめっきサンプルでは極初期は1 μA程度と非常に電流値が低かったが、その後急激に上昇し8~9 μA程度の電流値を示した。これに対して、Sn-Zn合金めっきは800分付近まで腐食電流が非常に低かったが、その後上昇傾向を見せた。Sn-Zn合金めっきの腐食電流が上昇するタイミングが図4の腐食電位が上昇しきった時点でほぼ一致している。これはZn相の腐食損耗により、Sn-Zn合金めっき表面の電位がAlの孔食電位よりも貴となり、防食効果が弱まって腐食電流が流れるようになったものと考えられる。一方、下地拡散法の防食めっきは1 μA以下の非常に低い電流が

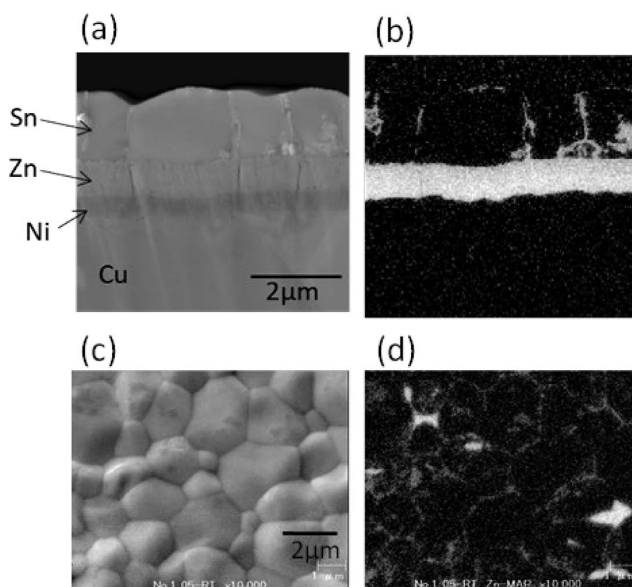


図6 防食めっきサンプルの表面および断面AESとSEMの観察結果

SEM image and AES composition map of the Tin plated copper with zinc underplate sample. (a) Cross sectional SEM image. (b) Cross sectional AES zinc mapping image. (c) Surface SEM image. (d) Surface AES zinc mapping image

1500 分間にわたって観測されるのみであり、高い防食性能を長時間にわたって維持できることが期待された。

各サンプルと Al のガルバニック腐食のメカニズムについて詳細に調査するために分極曲線の測定を実施した。図 8 に各サンプルの分極曲線測定結果を示す。Al についてはアノード分極曲線のみ記載しており、その腐食電位は  $-700$  mV 付近であるが、Al の溶出に伴うアノード電流が急激に立ち上がる孔食電位は  $-650$  mV 付近であった。

Al に対してカソードとなり腐食電池を形成する可能性がある Cu, Sn, CPP についてはカソードとアノード分極曲線の両方を測定している。Al のガルバニック腐食速度は分極曲線から概略の予測が可能である。ガルバニック腐食は速度と腐食発生時の電位は、Al と貴な金属の面積比が同一であり、電解質水溶液の溶液抵抗の影響を無視した場合、図 8 における Al のアノード分極曲線と貴な金

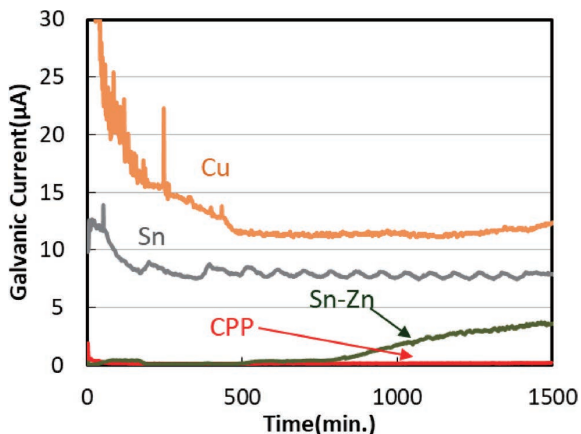


図 7 各サンプルのガルバニック腐食腐食電流の測定結果

Galvanic current time change of each samples

Cu: C1020 plate, Sn : Tin plated copper,

Sn-Zn: Sn-Zn(Zn 13 wt%) plated copper

CPP: Corrosion protective plated copper

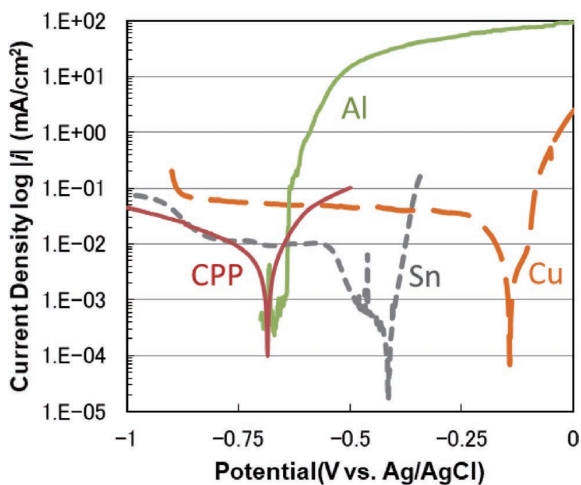


図 8 各サンプルの 3 wt% NaCl における分極曲線測定結果  
Polarization curves of each samples in 3 wt% NaCl

属のカソード分極曲線の交点で進行すると考えることができる。例えば Cu と Al の関係に着目すると、交点は電位が  $-636$  mV であり、Cu と Al の面積比が 1 : 1 の場合の腐食電流密度は  $62 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  と見積もられた。

Cu の分極曲線について着目すると腐食電位が  $-150$  mV 付近であり、 $-250$  mV よりも貴な電位で一定のカソード電流を示している。分極曲線で示されているカソード電流は、Cu 上で起こる溶存酸素の還元電流に起因する電流値であり、これが電位に依存せず一定値を示していることから、既報<sup>8)</sup>で報告されているとおり、Cu 表面におけるカソード反応は溶存酸素の拡散過程が律速となっていることが確認できる。

Sn と Al の関係については、Al アノード分極曲線と Sn のカソード分極曲線の交点は電位が  $-646$  mV であり、腐食電流密度は  $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であった。このように Sn と Al の間にもガルバニック腐食が発生することが示されている。一方、防食めっきは腐食電位が  $-680$  mV 付近と、Al の孔食電位よりも卑であり、防食めっきのカソード分極曲線と Al のアノード分極曲線との交点は、電位が  $-683$  mV、腐食電流密度は  $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であった。このように、防食めっきと Al の間に流れる腐食電流は Cu のそれと比較すると極めて低くなることが分極曲線から示唆される結果となった。

### 3.2 腐食電流シミュレーション

実際に自動車で用いられているアルミワイヤーハーネスでは、Cu 端子と Al 電線露出面の面積比は 1 : 1 ではなく、Cu 端子表面の面積の方が大きい。例えば、図 2 に示すモデル端子の場合、Cu 端子の表面積は Al 電線露出面積の約 50 倍となる。このように実際に用いられている端子の腐食現象を評価するためには、異種金属の面積比を考慮に入れる必要がある。本腐食電流シミュレーションでは、この面積比の影響を考慮に入れた上で、図 8 に示される分極曲線上で、Al 電線の腐食アノード電流と Cu 端子面でのカソード電流がバランスする電位位置を追跡しながら電場解析を実施している。Al の分極挙動について、実測でみられる腐食電位と孔食電位間の振動挙動を考慮に入れると、腐食電流シミュレーションの収束性を著しく低下したため、振動挙動を除去する補正を行った分極曲線を Al 電線の境界条件に用いた。図 9 に Al 電線の腐食電流分布シミュレーション結果を示す。ここでは、Cu 端子面に防食めっき処理をした場合と、そのままの Cu 端子面の場合の Al 電線の腐食電流密度分布を示している。

Cu 端子と Al 電線のガルバニック腐食の場合 (図 9 (a)), Cu 端子の表面積が Al 露出面積の約 50 倍であることを考慮すると、Cu 面でのカソード電流と Al 面でのアノード電流が一致するのは、 $-570$  mV 付近であるとシミュレーション示唆された。また、バレル端部とバレル

間の2箇所のAl電線露出部では、バレル端部の方が、Al腐食電流密度が大きくなるものと予測された。これは、筐体内の塩水中で生じるCu端子とAl電線との間の電流線を可視化することで、考察できる。Cu端子とAl電線のガルバニック腐食の場合、電流線の可視化結果を図10に示す。加締め部付近の、厚い塩水領域が生じる箇所では、一部の電流線はバレル間のAl露出部とつながり、残りの大部分の電流線はバレル端部のAl露出部とつながることが可視化されている。このように、銅端子の形状や、Al電線に対する面積比以外にも、端子を挿入する筐体のサイズや形状も、Al電線の腐食速度に影響を与え、本シミュレーション技術でそれを予測できることが示されている。

防食めっき処理されたCu端子とAl電線のガルバニック腐食の場合(図9(b))は、ガルバニック腐食が-695mV付近で進行するとシミュレーション示唆された。防食めっき処理によって、バレル端部のAl電線の平均腐食電流密度は、2.62 mA/cm<sup>2</sup>から0.53 μA/cm<sup>2</sup>まで低減し、防食めっき処理によってガルバニック腐食に起因する腐食電流が大幅に削減されることが示唆される結果となった。

#### 4. 考 察

以上の実験結果より、銅板上に、Niめっき、Zn合金めっき、Snめっきを順次積層した防食めっきは、Sn-Zn合金めっきと比較して、めっき表面の腐食電位を長時間にわたり卑に保つ能力を有することが明らかになった。また、別報<sup>9)</sup>ではSnとZnをリフロー処理により合金化してSnめっき中にZnを添加する手法よりも、本報の防食めっきの方が電位を卑に保つ効果が持続すること優れていることも示されている。ここで、防食めっきの電位卑化効果が継続するメカニズムについて考察する。Snめっき表面に存在するZnには、SnとZnの腐食電位の差から、Sn上で起こる溶存酸素の還元反応に起因するアノード電流が流れ込みZnを溶解していく。このアノード電流は、SnとZnの表面露出比とSn表面の還元反応活性<sup>10)</sup>により決定され、Sn-Zn合金めっきでは表面に明確な穴を形成するほど電流がZn部に集中して流れている。防食めっきのZnは図6に示されているように、Sn結晶粒界に濃集しており、ZnがSnめっき表面に存在している面積はSn-Zn合金めっきと比較するとむしろ狭いものと考えられる。とすると、防食めっきでは粒界に存在す

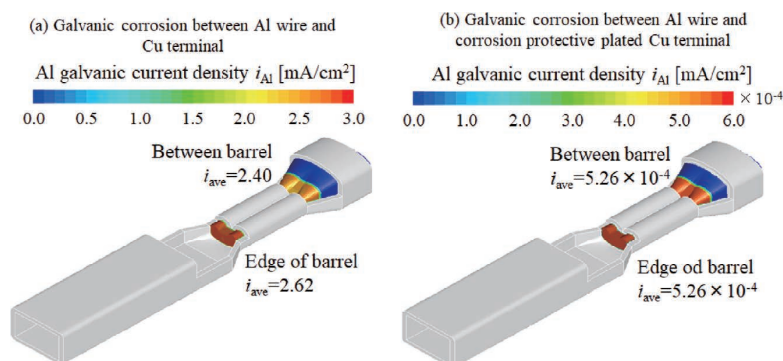


図9 Al電線内のガルバニック腐食電流密度分布の計算結果

Calculated galvanic current density distribution on Al wire

(a): Galvanic corrosion between Al wire and Cu terminal.

(b): Galvanic corrosion between Al wire and corrosion protective plated Cu terminal.

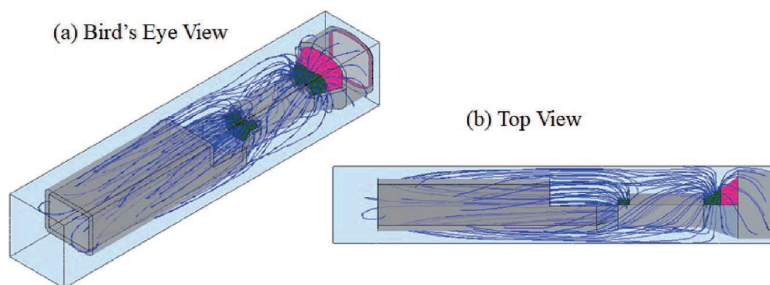


図10 ガルバニック腐食中のAl電線とCu端子間の電流線の可視化結果  
Visualization result of electric current flow between Al wire and Cu terminal during galvanic corrosion

(a): Bird's eye view. (b): Side view.

る Zn には高い電流密度の腐食電流が流れる可能性が高く、Sn-Zn 合金めっきよりもさらに短期間に Zn が枯渇すると考える方が自然であろう。

防食めっきが長時間にわたり電位を卑に保っているという実験事実から、本層構成では、腐食により失われた Zn が、Sn 粒界を通じて下層から次々に供給されているものと考えられる。しかしながら、23℃という低温において腐食電位を維持できるほどの量の Zn が固体中を拡散により速やかに移動し得るのであろうか。

ヒントを与えてくれる事例として Si-Au 系<sup>11)</sup>がある。本系では清浄な Si 上に Au を蒸着すると、室温 1~2 週間程度で Au 上に Si が拡散し Au 表面に Si 酸化膜が形成することが知られており、InP-Cu 系でも同様の現象が認められている<sup>12)</sup>。このように単純共晶系の 2 つの元素を接触させると、その界面では共晶温度以下で相互拡散が発生し、そこでは非常に迅速な原子の拡散が起きる元素の組み合わせがあることを示している。防食めっきにおいても、Sn-Zn 界面と Sn 粒界内でこのような、相互拡散層の形成が起これ、Zn が液相のごとく迅速に移動している可能性があるものと考えている。以上のように、本報で報告した防食めっきの防食性能発現機構は、広く知られていない特殊な拡散現象に依るものと考えられる。このような粒界拡散現象は非常に興味深く、今後研究を進めていきたい。

## 5. まとめ

アルミワイヤーハーネスの Al 電線と Cu 端子の間に発生する、ガルバニック腐食をめっきにより防止することを目的として検討を行った。その結果、接点性能に優れる Sn に 2 wt% 以上の Zn を添加すると、Sn めっきの腐食電位が Al の孔食電位よりも卑となり、めっきに防食効果が発現することを明らかとした。Sn と Zn の合金化手法として、電析によるものと、Sn 層下地の Zn 層から Zn を供給する方法を比較した。その結果、電析 Sn では Zn の濃縮相が早期に溶出してしまうため、電位を卑に保つ効果が長時間持続しなかったが、Sn 層下地の Zn 層から Zn を供給する方法では、Sn の結晶粒界を通じて Zn が逐次供給されるため、Zn の過剰な腐食を抑制し、長時間にわたって防食効果が持続することが分かった。本系の Sn 粒界中の Zn 拡散は非常に速く、通常の固体拡散とは異なる特殊な拡散現象が起きている可能性がある。

以上の基礎的検討から、Sn 層下地の Zn 層から Zn を供給する手法を Cu 合金のめっきに応用し、Cu 端子上に Ni,Zn 合金、Sn を順次積層した防食めっきの開発に至った。この防食めっきを施した Cu 合金端子材は Al との腐食電流を大幅に低減することが可能であり、2.3 型端子を模擬した腐食電流シミュレーションにおいてもアルミ線に流れる腐食電流を、銅合金端子に対して、1000 分の 1 以下にまで低減できることが予想された。

本研究で開発された防食めっきを用いることで、従来から用いられている樹脂モールド処理などの追加の防食処理が不要となり、アルミワイヤーハーネスの小型化と低コスト化に貢献できるものと期待される。

## 文 献

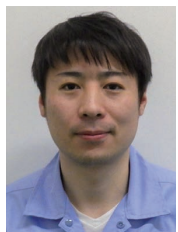
- 1) 田口欣司, 嶋田高信, 吉本 潤, 桑原鉄也, 赤祖父保広, “エンジンの振動屈曲に耐える高強度アルミワイヤーハーネス”, SEI テクニカルレビュー, **190**, 117-122 (2017).
- 2) 山野能章, 細川武広, 平井宏樹, 小野純一, 大塚拓次, 田端正明, 大塚保之, 西川太一郎, 北村真一, 吉本 潤, “アルミハーネスの開発”, SEI テクニカルレビュー, **179**, 81-88 (2011).
- 3) 芦田哲哉, 磯野重樹, 小崎高明, “自動車用アルミ電線の端子接続技術の開発”, 三菱電線工業時報, **103**, 23-26 (2006).
- 4) 小原勝彦, “電解槽の電流分布解析の実際”, 表面技術, **64**, 537-542 (2013).
- 5) A. D. Kinga, J. S. Lee and J. R. Scully, “Finite Element Analysis of the Galvanic Couple Current and Potential Distribution between Mg and 2024-T351 in a Mg Rich Primer Configuration”, *Journal of the Electrochemical Society*, **163**, C342-C356 (2016).
- 6) Honorata Kazimierzak, Piotr Ozga, Aldona Jaowiec and Remigiusz Kowalik, “Tin-zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths”, *Surface & Coatings Technology*, **240**, 311-319 (2014).
- 7) 土肥信康, 小幡恵吾, “グルコン酸塩浴からのスズ-亜鉛合金電着物の性質”, 金属表面技術, **25**, 14-20 (1974).
- 8) 王 栄光, 長野博夫, “NaCl 水溶液による Al/Cu のガルバニック腐食挙動”, 材料と環境, **60**, 22-27 (2011).
- 9) 久保田賢治, 玉川隆士, 西村 透, 樽谷圭栄, 中矢清隆, “表面処理による銅端子とアルミ電線の間に生じるガルバニック腐食の防止”, 銅と銅合金, **59**, 184-188 (2020).
- 10) 新井宏忠, 石橋 龍, 松本克才, 久保田賢治, “塩化ナトリウム水溶液中における Cu-Al および Sn-Al のガルバニック腐食挙動”, 銅と銅合金, **58**, 319-322 (2019).
- 11) 平木昭夫, 岩見基弘, “金属と半導体の反応 Au-Si 系を中心として”, 日本金属学会会報, **15**, 665-673 (1976).
- 12) 平木昭夫, 岩見基弘, “金属-半導体界面の合金化”, 日本金属学会会報, **19**, 333-339 (1980).



久保田 賢治 Kenji KUBOTA  
めっきプロセス領域 主任研究員 博士 (工学)



中矢 清隆 Kiyotaka NAKAYA  
めっきプロセス領域 主任研究員



玉川 隆士 Takashi TAMAGAWA  
高機能製品カンパニー若松製作所技術部生産技術課



酒井 章雄 Akio SAKAI  
CAE 領域 研究員 博士 (理学)



樽谷 圭栄 Yoshie TARUTANI  
めっきプロセス領域 専任研究員



川合 俊輔 Shunsuke KAWAI  
CAE 領域 専任研究員 博士 (工学)