

令和元年6月20日現在

機関番号：34303

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04544

研究課題名(和文)合金の内部酸化による金属-酸化物複合材料の組織制御と新規素材プロセスへの応用

研究課題名(英文) Microstructure control of metal-oxide composite materials by internal oxidation and its application to new materials processing

研究代表者

前田 正史 (MAEDA, Masafumi)

京都学園大学・研究・連携支援センター・教授

研究者番号：70143386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：銀(Ag)の内部に微細な酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)を分散させた合金は電気接点用材料として利用され、Ag-Sn合金の内部酸化によって製造されている。内部酸化を促進するためには、Ag-Sn合金へのインジウム(In)やビスマス(Bi)の添加が有効と知られるが、反応促進の機構については詳細が不明であり、反応速度の定量的な評価も十分に実施されていない。本研究では、固体電解質を用いた電気化学測定を内部酸化の試験に応用し、Biの添加がAg-Snの内部酸化を促進される現象の観察を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気自動車搭載リレー用として、高電圧、高電流に耐えられる電気接点材料が求められている。Ag中に酸化物を分散させた複合材料は耐溶着性に優れるため、従来は接点材料としてAg-CdO系材料が用いられ、現在は人体に有毒でないAg-SnO<sub>2</sub>系材料が主流である。Ag-SnO<sub>2</sub>系接点材料の製造工程においては、高温でAg-Sn合金中に酸素を拡散させて内部酸化を進行させる。内部酸化を促進するためにInの添加が有効と知られているが、現在はInを他の元素で代替する方法も求められている。本研究は、元素を代替した接点材料の開発において反析に有用となる新たな評価手法を探索するものである。

研究成果の概要(英文)：Ag alloys in which SnO<sub>2</sub> fine particles are dispersed are used as electric contact materials, and such alloys are synthesized by an internal oxidation of Ag-Sn alloys. The internal oxidation can be promoted by an addition of another element such as In and Bi. However, there is an incomplete understanding about the mechanism of the promotion and a quantitative evaluation of the oxidation rate is needed. This study applied electrochemical techniques to examination of the internal oxidation by using a solid electrolyte, and observed an internal oxidation of Ag-Sn alloys promoted by addition of Bi.

研究分野：金属生産工学

キーワード：内部酸化 電気化学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電気自動車搭載リレー用として、高電圧、高電流に耐えられる電気接点材料が求められている。このような電気接点には、金属に微細な酸化物を分散させることによって高い耐溶着性および耐アーク性を持たせた材料が用いられ、Ag に SnO<sub>2</sub> を分散させた材料などが広く利用されている。Ag-SnO<sub>2</sub> 接点材料は、Ag-Sn 系合金を高温で酸化させることにより製造される。このとき、Ag-Sn 系合金内部に SnO<sub>2</sub> を生成させる内部酸化を促進するために、In など異種の元素が添加される。しかし近年は、In による人体への影響が懸念されることから使用が制限される傾向にあり、In フリーの電気接点材料が求められている。先行の技術として、Ag-Sn 系電気接点材料に Bi を添加することにより、内部酸化が促進できることも報告されている(特開昭 50-123519 など)。In よりも人体や環境への影響が少ない元素を利用して Ag 系合金の内部酸化を促進する手法が望まれるとともに、内部酸化の促進機構や酸化の最適条件を明らかにするために内部酸化の定量的な試験方法が必要となっている。

### 2. 研究の目的

合金の内部酸化を促進する方法の開発においては、熱処理条件(温度や酸素分圧)に依存した酸化速度の評価が必要となる。本研究では、固体電解質を用いた高温の電気化学測定によって合金の内部酸化速度を評価する手法の開発を目指した。とくに Ag-Sn 合金の内部酸化を促進することが報告されている Bi に注目し、電気化学的酸化への影響を観察した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 合金の高温酸化

電気化学測定により得られる結果と比較するための予備実験として、合金を単純に空気中で高温酸化し、Bi の添加の有無による質量の変化への影響を調べた。試料として、Ag-10%Sn、Ag-10%Sn-1%Bi、Ag-10%Sn-2%Bi、Ag-1%Bi を作製した。ただし、ここでは Sn および Bi の濃度は原子パーセントで表している。合金の作製においては、原料とする粒状の Ag 約 15 g とともに所定の Sn および Bi を石英管(外径 13 mm, 内径 10.5 mm, 長さ 75 mm)に入れ、Ar 雰囲気、1050°C で 1800 s 保持して溶融した。加熱後、Ar を吹きつけて冷却した。作製した合金を 5 mm 程度の厚さとなるように切断してから表面を研磨し、高温酸化実験に用いた。酸化時の条件は、空気流入中で 600°C とし、加熱時間を変えた試験(3600 s, 14400 s)を行った。

#### (2) 電気化学的酸化

図 1 に示すセルを用いて、Ag-10%Sn、Ag-10%Sn-1%Bi、Ag-10%Sn-2%Bi の電気化学的酸化を観察した。セルの作製手順は以下のとおりである。まず固体電解質として利用するジルコニア管(外径 15 mm, 内径 11 mm, 長さ 150 mm)に金属原料を入れ、Ar 雰囲気中で溶融したのち冷却して合金を作製した。この冷却過程においては、凝固した合金がジルコニア管の内壁に密着した状態となることが望ましいため、下方から凝固するように徐冷を行った。

ジルコニア管内の凝固した合金に、銀ペーストを用いて銀線を接続し、電極とした。また、ジルコニア管の外側にも銀ペーストを塗布し、銀線を接続した。これらは室温で接着したのち、銀ペーストに含まれる有機物を除去するために、Ar 雰囲気中で再度の加熱(600°C, 3600 s)を行った。

内部酸化の電気化学測定においては、雰囲気制御した電気炉にセルを挿入して 630°C に保持した。ジルコニア管の内部には Ar を流し、合金に接続した銀線を作用電極としてポテンシオスタットに接続した。一方、ジルコニア管の外側は空気で満たされた状態とし、外側の銀線を対極としてポテンシオスタットに接続した。なお測定は二電極式とするため、対極と参照電極を同一とした。

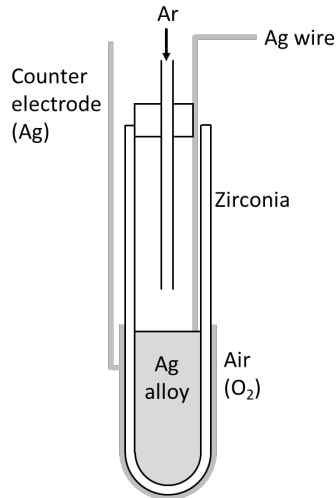


図1 内部酸化を電気化学的に観察するためのセル

#### 4. 研究成果

##### (1) 合金の高温酸化

高温酸化による質量変化を図2に示す。なお、ここで示す質量変化は、試料の表面積で割って規格化した“面積あたりの質量変化  $\Delta m$  ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )”である。なお、ここで用いた試料の表面積は、円柱の形状から算出して  $3 \times 10^4 \text{ m}^2$  程度の値である。また、グラフの横軸は時間の平方根でプロットしている。

Ag に Sn もしくは Bi のうち一種のみを添加した Ag-10%Sn および Ag-1%Bi では質量変化が小さい。Ag に Sn と Bi の両方を添加すると、高温酸化による質量増加が顕著となる。Ag-10%Sn-1%Bi と比較して Ag-10%Sn-2%Bi の質量変化が大きく、ばらつきも大きい。Ag-10%Sn-2%Bi の結果にばらつきが大きい理由は、Bi の偏析によるものと考えられる。状態図によると試験温度である  $600^\circ\text{C}$  においては 5% 程度の Bi が Ag 相に固溶可能であるが、固溶限は温度とともに減少し、 $262.5^\circ\text{C}$  では 1.6% となる (T. B. Massalski, ed., Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, 1986)。

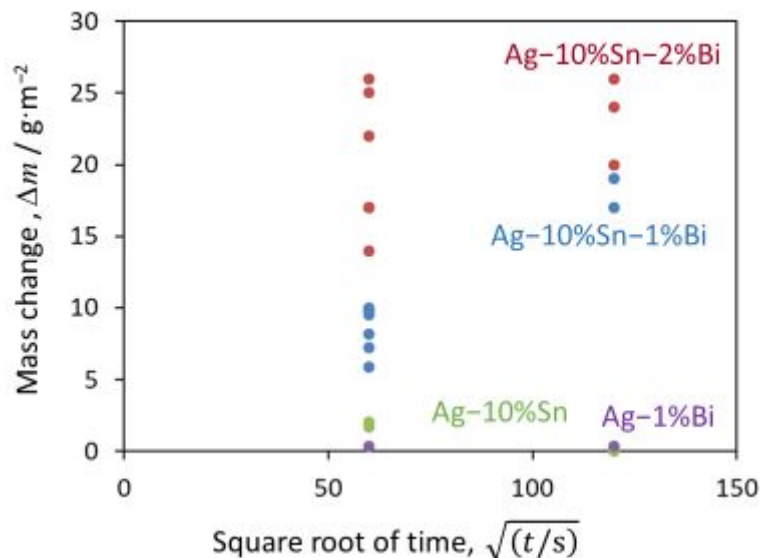


図2 Ag に Sn および Bi を加えた合金の高温酸化による質量変化

##### (2) 電気化学的酸化

サイクリックボルタモントリ (CV) の測定は、自然電位から貴な方向へ電位の走査範囲を開始し、 $-0.5 \text{ V}$  から  $0 \text{ V}$  の範囲で折り返した。電位の走査速度は  $20 \text{ mV/s}$  とした。  $0 \text{ V}$  ではジルコニア管の内部と外部の酸素ポテンシャルが等しくなるように外部の酸素が内側の合金

に供給されると予想される。0 V より低い電位においては、空気中よりは酸素ポテンシャルが低いものの、今回電位を走査した範囲では Ag 中の Sn が酸化されることが予想される条件となる。図 3 に、CV の結果を示す。いずれの合金においても、電位の上昇とともに電流が増大しており、電位に依存した合金の酸化速度が観測されている。Bi を添加していない Ag-10%Sn の結果においては、電位のスキャンを繰り返すごとに電流値が低下している。一方、Ag-10%Sn-1%Bi および Ag-10%Sn-2%Bi では、電位のスキャンを繰り返した際の電流低下が小さい。したがって、Bi の添加により合金の内部が継続して進行することが示唆されている。とくに Bi の添加量が 1% のときと比較して、2% の場合に電流が顕著に大きい。

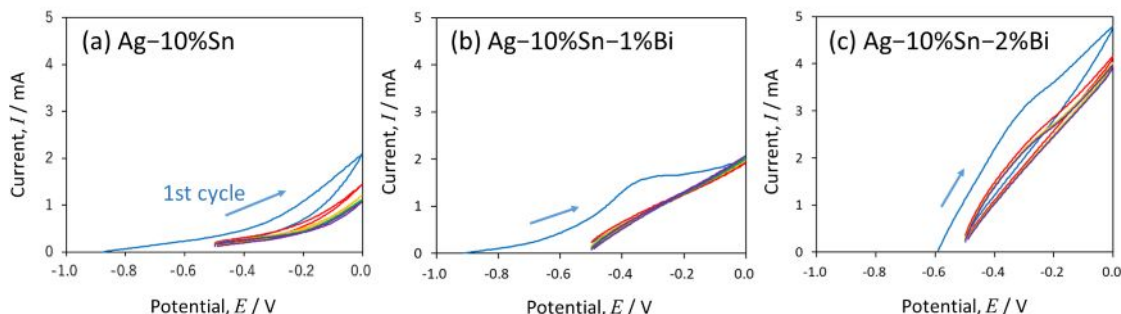


図 3 Ag-Sn 合金に Bi を添加した際の CV の変化

クロノアンペロメトリー (CA) は、電位を 0 V に設定して 3600 s の電流値変化を観察した。前述のとおり、0 V においてはジルコニア管の内部の酸素ポテンシャルが空気中と等しくなるように酸素が供給される。図 4 に、CA の結果を示す。電流が継続的に流れており、とくに Bi の添加量とともに電流が増大することが確認された。

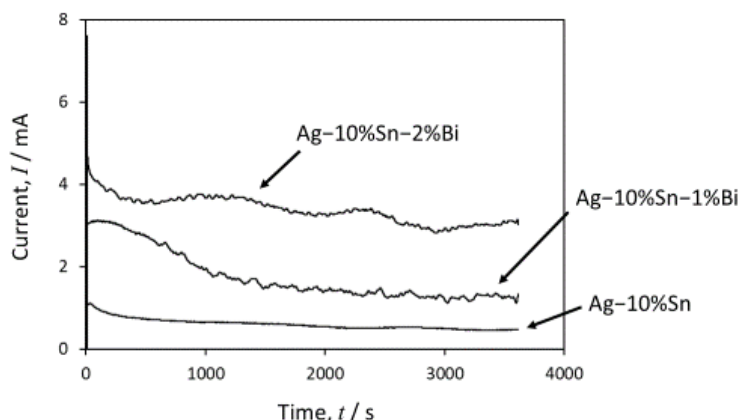


図 4 Ag-Sn 合金に Bi を添加した際の CA の変化

CA の電流を図 2 に記載した高温酸化の結果と比較するために、下式によって電流値を面積・時間あたりの質量変化に換算する。

$$\Delta m = I M / n F S$$

( $M$  = 酸素の原子量=16,  $n$  = 反応電子数=2,  $F$  = ファラデー定数,  $S$  = 面積)

上式中の面積は固体電解質のジルコニアと合金の接触した面積を用いることが妥当であり、ここでは合金の下部が管の内面に接したと仮定し、直径 11 mm 半球の表面積 (1.9 cm<sup>2</sup>) として計算した。この換算によると、CA における電流値が 4 mA のときは、6.3 g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> の質量増加速度に相当する。また、2 mA のときは、3.1 g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> の質量増加速度に相当する。この結果を図 2 と比較すると、電気化学測定で見られた酸化の速度のほうが小さい。固体電解質を用いたことによる酸素イオンの移動や、合金と電解質との接触の安定性が影響した可能性も考えられ、より精度の高い定量評価のためにさらなる検討が必要である。

しかしながら、酸化の駆動力を電位に制御しながら酸化速度を電流値と即時に得られる本手法の有用性は確認でき、電位走査の回数による電流値減衰の挙動が合金組成により変化することの観察にも成功した。本原理にもとづき、合金の内部酸化を容易に定量評価する技術の確立が期待できる。

5. 主な発表論文等

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：佐々木 秀顕

ローマ字氏名：SASAKI, Hideaki

所属研究機関名：愛媛大学

部局名：大学院理工学研究科

職名：講師

研究者番号(8桁): 10581746

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。