Ag-Be 合金の内部酸化について*

木 全 秀 視** 西 成 基***

Hidemi Kimata and Seiki Nishi : A Study on the Internal Oxidation of Ag-Be Alloys.

The heat treatment of Ag-Be alloys was studied for electrical contacts. Silver alloys containing 0.10, 0.20, 0.45 and 0.56 wt% Be were heated at 820°C in various atmospheres. Atmospheres of the heat treatment were nitrogen, $\sim 10^{-3}$ mmHg, air and oxygen. The hardness of Ag-Be alloys was measured at the cross section.

The results obtained were summarized as follows :

(1) Hardness of Ag-Be Alloys after heat treatment increased to more than Hmv 120. Oxygen in the atmosphere of the heat treatment caused an increase in hardness. Experimental data showed that the hardening mechanism was due to the internal oxidation of Ag-Be alloys.

(2) Ag-0.20 wt% Be alloy was heated at 820°C in still air for 16 hr. After the heat treatment, the change of the beryllium content from the surface to the inner part was determined. Beryllium was concentrated in the hardening zone, while the beryllium depleted zone was formed in the center of samples. Formation of the concentrating and depleting zones of beryllium showed that the diffusion velocity of beryllium in silver could not be neglected as compared with that of oxygen.

(Received March 1, 1971)

I. 緒 言

Ag は電気接点として優れた性質を有するので、広く用いられている⁽¹⁾。しかし欠点として、硬さが低いこと、耐硫化性に乏しいことなどがあげられる。電気接点材料として、硬さの向上をはかるため、Ag に各種の元素を加えることや酸化物を加えることなどが試みられてきた⁽²⁾。合金元素を添加して、硬さと接点性能の向上をはかる手段として、内部酸化法が考えられる。内部酸化した Ag 合金接点として、Ag-CdO が実用化されており、よく研究されている⁽³⁾。内部酸化した Ag-酸化物接点は交流回路において耐溶着性及耐消耗性に優れている⁽⁴⁾と報告されている。

本実験は電気接点材料に用いることを目的にして、Ag-Be 合金の内部酸化現象について検討を行なった。

II. 実 験 方 法

1. 試料の作成

原料の Ag は 99.9% 以上、Be は 98.5% 以上を用いた。試料の溶解は純黒鉛ルツボを用い、高周波炉で溶湯表面を硼砂で被覆して、大気中で行なった。目標の Be% は 1 wt% 以下であるので、4~5 wt% Be の母合金を作成して用いた。注湯温度は 1200°C とした。試料は内寸で厚さ 25 mm、巾 70 mm の金型に鋳造され、空気中で 500°C、1 hr 熱処理後、冷間で 1.5 mm 厚に圧延された。

試料の化学成分は Table 1 に示す。Be wt% は 0.10, 0.20, 0.45 と 0.56 の 4 種類である。

試料は Fig. 1 に示すように、A 試料と B 試料の 2 種類を樹脂中に埋めて用いた。A 試料は断面硬さ測定用に、B 試料は X 線回折 (1.5×10×17.5 mm) および Be 分布の分析 (1.5×15×17.5 mm) に用いた。

2. 熱処理方法

Fig. 2 に示す型の電気炉が用いられ、試料は上部のコックを操作することにより、そのままの雰囲気中で、下部の真空ポンプ油中に焼入れできる。熱処理雰囲気は静止空気 (特に空気の流通を行なわない。上部は密閉されているが、下部からの空気の出入は可能である)、 $\sim 10^{-3}$ mmHg、酸素、窒素そして空気での三者の流量は 10~20 cc/min とした。圧力は $\sim 10^{-3}$ mmHg を除いて、いずれも大気圧とした。熱処理後、真空ポンプ油中に急冷した。

熱処理温度は Fig. 3 に示す Ag-Be 状態図⁽⁵⁾を参考にして、730°, 820° そして 870°C とした。

3. 硬さの測定

硬さの測定はマイクロビッカースを用い、測定荷重 200 g とし、3ヶ所の値を算術平均した。断面の硬さ分布は試料の中心ではほぼ対称となることを確認したので、0.1 mm おきに 0.8 mm まで測定した。表面から測定した硬さは表面からの距離を 0 mm とした。

** 名古屋大学大学院、現在：株式会社高岳製作所研究所 (Graduate School, Nagoya University, Nagoya. Present address : Research Laboratory, Takaoka Ltd., Aichi)

*** 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 1969 年 3 月本会東京大会および 1969 年 5 月本会東海支部大会に発表

(1) 日本電子材料技術協会編：新しい接点材料，工業日報新聞社，(1965)，19。

(2) たとえば、森本、佐藤、土方：金属材料技術研究所研究報告，11 (1968)，313，(1)，34。

(3) たとえば、H. Spengler : Metall, 10 (1956)，628。

(4) 森本、佐藤、土方：金属材料技術研究所研究報告，11 (1968)，473。

Table 1 Composition of the specimen

Analytic method		Chemical composition (wt%)		Spectrographic analysis									
Sample	Element	Be	Si	Ag	Be	Si	B	Al	Ca	Mg	Na	Cu	Fe
Pure silver		—	<0.001	++++	—	•	tr	+	+	•	•	•	•
Ag-0.10% Be		0.10	0.007	++++	+++	++	+	+	•	•	+	•	+
Ag-0.20% Be		0.20	<0.001	++++	+++	+	+	•	+	•	+	•	+
Ag-0.45% Be		0.45	0.003	++++	+++	+	+	•	•	tr	+	•	•
Ag-0.56% Be		0.56	0.001	++++	+++	+	+	+	•	•	+	•	+

Mark : • is half of +.

(a) Specimen A for measurement of hardness

(b) Specimen B for X-ray diffraction

Fig.2 Schematic representation of the apparatus for heat treatment

Fig.3 Phase diagram of the Ag-Be system

4. Ag 中の Be の分析

Ag 中の Be の分析法は JIS H 1261 (1960) ベリリウム銅分析方法のアルミノノ吸光度法を参考にして、分析法を定めて行なった。

Be 分布測定試料は B 試料の試料表面から 0.2 mm ごとに機械的に切削し、採取した。

III. 実験結果

1. 断面硬さにおよぼす熱処理雰囲気の影響

Ag-Be 合金を空气中で熱処理し、断面硬さを測定すると硬さの上昇が認められたので、この硬さの上昇は空気中のいずれの成分によるかを検討した。

圧延のままの状態における断面硬さを Fig.4 に示す。圧延のままの状態での断面硬さは、断面にわたってほぼ等しい。

Fig.4 Hardness distribution of as rolled specimens

5 種類の熱処理雰囲気中で熱処理後の断面硬さは Be wt% により変わる。0.10 と 0.20 wt% Be では硬さの差はあるが、その傾向はほぼ一致する。よって 0.20 wt% Be で代表させる。Fig.5(a) は 0.20 wt% Be の硬さにおよぼす熱処理雰囲気の影響を示す。窒素雰囲気中の断面硬さは試料断面にわたってほぼ一様で、約 Hmv 50 である。静止空気、空気と酸素の雰囲気中にて熱処理した場合の断面硬さはほぼ同一の傾向を示しており、硬さの上昇が大である。~10⁻³ mmHg の雰囲気中の断面硬さは窒素雰囲気中処理の硬さと酸素を含む雰囲気中のそれとの中間である。

Fig.5(b) は Ag-0.45 wt% Be の断面硬さにおよぼす熱処理雰囲気の影響を示す。Fig.5(a) の 0.20 wt% Be と異なり、硬化帯の幅は狭いが、断面最高硬さは高くなっている。

(5) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 9.

Fig.5 Hardness distribution after heating (820°C for 4 hr) in various atmospheres
(a) Ag-0.20 wt% Be, (b) Ag-0.45 wt% Be, (c) Ag-0.56 wt% Be

る。静止空气中で熱処理すれば硬化帯の幅が十分に広く、最高硬さが高く優れている。

Fig. 5 (c) は 0.56 wt% Be の断面硬さにおよぼす熱処理雰囲気の影響を示す。表面硬さを除けば、断面全面にわたりほぼ一様の硬さで、硬さの変化はない。

Fig. 6 は 4 種類の Be wt% に対して断面最高硬さにおよぼす熱処理雰囲気の影響を示す。これらの結果から酸素は硬化の能力なく、酸素が硬化の原因をなすと考えられる。

Photo. 1 は 0.20 と 0.56 wt% Be に対する熱処理前後の断面顕微鏡写真を示す。圧延状態の Photo. 1 (a), (e) は 0.20 と 0.56 wt% Be のいずれも黒色の析出物が様に存在している。0.20 wt% Be の試料を熱処理すると、静止空気お

よび流動空気の雰囲気中の Photo. 1 (c), (d) では Hmv 90 以上の硬化帯に黒色の析出物が認められない (Photo. 1 (c)) が帯状 (Photo. 1 (d)) に変化している。0.56 wt% Be では Fig. 5 (c) に示すように硬化していないため、Photo. 1 (e)~(h) はすべて黒色の析出物が認められる。ただ静止空気の Photo. 1 (g) ではごく表面に近い層に黒色相が認められず、またこの層は硬さが内部より高い。

2. 熱処理による重量変化

断面硬さにおよぼす熱処理雰囲気の影響からわかるように、Ag-Be 合金の硬さの向上は酸素によると考えられる。これは内部酸化により Be が BeO となることを推定せしめる。ある酸素分圧以上で熱処理を行なえば、Ag-Be 合金は重量増加を生ずると考えられる。熱処理雰囲気として、 $\sim 10^{-3}$ mmHg と静止空気の 2 種類を選んだ。

(1) $\sim 10^{-3}$ mmHg での重量変化

Ag-Be 合金の重量変化は 16 hr 後でも ± 0.5 mg/g 以内であった。純銀の重量は加熱時間の増加とともに、ほぼ直線的に減少した。その程度は加熱温度が高いほど、重量減少は大きかった。

(2) 静止空気中での重量変化

静止空気中での重量変化は Fig. 7 (a)~(c) に示す。Fig. 7 は重量増加の自乗と時間の関係がある加熱時間範囲ではほぼ直線となっている。このことは硬化層内の拡散が重量増加の律速となっていることを示している。Fig. 7 (a)~(c) から、直線範囲内で重量増加の速度定数 K (mg/g)²/hr を求めて、絶対温度の逆数に対してプロットすると、Fig. 8 が得られる。Fig. 8 に示されるように、 K と反応温度の関係は Arrhenius の式に従う。

$$K = A \exp(-\Delta H_1/RT) \quad (1)$$

ここに K : 重量増加の速度定数

A : 常数

ΔH_1 : この反応の律速過程に対する活性化エネルギー

Fig.6 Influence of atmospheres of heat treatment on the maximum hardness at the cross section (at 820°C for 4 hr)

F.N.: Flowing nitrogen
S.A.: Still air
F.A.: Flowing air
F.O.: Flowing oxygen

Photo.1 Microstructures of "A" sample treated at 820°C for 4 hr under various atmospheres

R : ガス恒数

T : 絶対温度

Fig.8 から求めた活性化エネルギー ΔH_1 は Table 2 に示した. 0.10 と 0.20 wt% Be の活性化エネルギーはほぼ同一で, 約 25 kcal/mol であり, 0.45 wt% Be はやや小さく, 約 20 kcal/mol であった.

3. 熱処理による Be 分布

0.20 wt% Be の試料が静止空気で, 820°C, 16 hr まで熱処理された. 熱処理後, B 試料を作成し, 表面から 0.2 mm ずつ機械的に切削し, それぞれの Be 含有量が分析により求められた. その結果は Fig.9 に示す. Be 分布は圧延のままの状態では Fig.9(a) に示すようにほぼ均一であった. 熱処理時間が増すと, 硬化帯 (Hmv 90 以上) へ Be の移動が起こる. 8 hr から 16 hr になると, Fig.9(d), (e)

に示すように試料の中央部で Be が減少し, 硬化帯に Be が濃縮される.

III.2 で静止空気中で熱処理を行なうと, 試料の重量増加が生じることが示されている. Ag-0.20 wt% Be について, 加熱時間と重量増加の関係は Fig.10 に示す. 計算により, 試料の重量増加が求められる. そのさい, 次の二つの方法がある.

計算法 1 は硬化帯中に最初存在した 0.20 wt% Be がすべて BeO となる.

計算法 2 は Fig.9 の Be 分布で示される硬化帯中の Be が BeO となる.

これらが Fig.10 中にプロットされた. 計算法 1 より計算法 2 が実験値によく一致していることがわかる.

Fig.7 Square of weight increase with heat treatment in still air

Fig.8 Temperature dependence of parabolic rate constant for Ag-Be alloys

Table 2 The activation energy calculated from the slopes of the Arrhenius plots in Fig.8 for oxidation of Ag-Be alloys

Ag-Be alloy (wt% Be)	Activation energy (kcal/mol)
0.10	24.5
0.20	25.2
0.45	19.7

Fig.9 Change of Be content distribution with heat treatment of Ag-0.20 wt% Be in still air

IV. 考 察

1. 硬さの向上

Ag-Be 合金が空气中で熱処理されると、硬さが上昇することがわかった。Fig.6 より硬さを向上させる原因は雰囲気中の酸素と考えられる。Ag-Be 合金中の Be が酸化するものとする、(2)式で表わされる。

熱処理により、(2)式が右に進行すると、熱処理後、Ag-Be 合金は重量増加が生ずるはずである。Fig.9 の Be 分布を考慮して、重量増加を求めた結果(計算法 2)は実験結果とよく一致した。

これらの実験結果より、Ag-Be 合金中の Be が酸化して、

Fig.10 Change of weight of Ag-0.20 wt% Be by heat treatment at 820°C in still air
Calc.1 : Calculated value from hardness distribution
Calc.2 : Calculated value from Be content distribution

BeO が生成され、適当な大きさの BeO 粒子が Ag マトリックス中に分散して、硬さを上昇せしめると推定される。この現象は内部酸化であり、分散強化型合金が作られたと考えられる。

内部酸化が生ずるには次の四つの条件⁽⁶⁾を満足せねばならない。

- (1) 添加元素の酸化物の生成エンタルピーがマトリックス金属のそれより著しく負でなければならない。
- (2) マトリックス金属中の酸素拡散速度が添加元素の拡散速度より大きくなければならない。
- (3) マトリックス金属への酸素溶解度は十分大きくなければならない。
- (4) マトリックス金属の酸素溶解度に対して、添加元素がある限界を越えてはならない。

本研究ではマトリックス金属は Ag であり、添加元素は Be である。

これら関係する酸化物の生成エンタルピー⁽⁸⁾と解離圧⁽⁹⁾を Table 3 に示す。Table 3 より、BeO と Ag₂O の生成エ

Table 3 Data of oxide

Oxide	ΔH_{298} Heat of formation (kcal/g·mol O ₂)	Dissociation pressure (atm)	
		25°C	820°C
MgO	-287.4	-203.5	-49.3
BeO	-286.2	-202.6	-49.1
Al ₂ O ₃	-266.6	-188.3	-45.2
CdO	-122.2	-82.4	-16.3
Ag ₂ O	-14.6	-3.57	+5.20

- (6) S. Schettler und K. Schwarz: *Neue Hütte*, **12** (1967), 369.
- (7) G. Elßner und E. Gebhardt: *Z. Metallk.*, **60** (1969), 922.
- (8) O. Kubaschewski and E. L. Evans: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, New York, (1958).

ンタルピーを比較すると、BeO の生成エンタルピーは Ag₂O より著しく負で、(1) の条件を満たす。また 820°C の解離圧から、BeO は 820°C で安定である。一方 Ag₂O は 820°C で大気圧の酸素分圧下で解離し、Ag と O₂ になる。

Ag 中の Be の拡散速度は不明であるが、Fig. 9 の結果から、Ag 中の Be の拡散速度は Ag 中の酸素のそれより小さい。しかし無視し得るほど小さくないが、(2) の条件はほぼ満足しているものと考えられる。

Ag 合金の内部酸化は Ag-Cd, Ag-Al そして Ag-Mg 系などで⁽³⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾行なわれており、Ag 中の酸素溶解度は内部酸化を生ずるに十分と考えられる。Ag に対する (3) の条件は満たされている。

Fig. 6 から 0.45 wt% Be までは硬さの向上が大きく、0.56 wt% Be では硬さの向上がない。これは添加元素の Be が限界を越して添加されたためと考えられる。よって (4) の条件も適合している。

これから、Ag-Be 合金は適当な熱処理により内部酸化を生じ、硬さが向上したと考えられる。

内部酸化の過程は次の三つの連続する段階⁽¹²⁾で起こると思われる。

- (a) 相境界の酸素分子から酸素原子への解離、(b) 合金内部へ酸素原子の溶解、(c) 表面から合金内部への酸素原子の拡散がある。もし (a) と (b) が律速過程ならば、重量増加と加熱時間の関係は直線となる。Fig. 7 (a) ~ (c) の結果より、放物線速度則であるから、段階 (c) が律速過程と考えられる。

以上の検討より、本研究の Ag-Be 合金の場合、空気中で加熱すると、0.20~0.45 wt% Be では Fig. 5 (a), (b) の硬さ分布や Fig. 7 の重量増加や Fig. 10 の計算値と実測値の一致そして内部酸化条件などから、内部酸化が生じ、硬さが向上する。また 0.56 wt% Be では Fig. 5 (c) で硬さの向上がなく、Fig. 7 で重量増加が小さいこと Photo. 1 (e) ~ (h) から、主として外部酸化が生じたと考えられる。

2. 硬化層の組織

Photo. 1 (a), (e) の圧延のままの顕微鏡組織は黒色の相が一樣に存在している。Photo. 1 (c), (d) の内部酸化した硬化帯には黒色相が認められない。0.45 wt% Be の B 試料を用いて、この硬化層を X 線により同定した場合の回折図形を Fig. 11 に示す。X 線回折を行なったものと同一試料の顕微鏡写真は Photo. 2 に示す。

Photo. 2 (a) の圧延のまま Photo. 2 (c) の 820°C, 4 hr, ~10⁻³ mm Hg では黒色相が多く存在し、Photo. 2 (b) の 820°C, 4 hr, 静止空気では黒色相の粒が小さい。Fig. 11

- (9) 日本金属学会編：金属便覧，丸善，(1952)，1045.
- (10) G. Michalzik: *Neue Hütte*, **12** (1967), 420.
- (11) H. Spengler: *Metall*, **17** (1963), 710.
- (12) L. D. Pethe et al.: *Canadian J. Chem.*, **46** (1968), 1187.

Fig.11 X-ray diffraction pattern of Ag-0.45 wt% Be at the 0.20 mm section

では黒色の多い時、 δ 相が認められ、黒色相の粒が小さい時、 δ 相がほとんど認められない。

Fig.3 の Ag-Be 平衡状態図によると、0.45 wt% Be で 820°C の平衡で存在する相は Ag 固溶体と γ 相である。非平衡で存在する δ 相が黒色相に関係あるものと考えられる。

硬化層では Be が酸化して BeO として存在するはずであるが、X線回折では同定できなかった。

3. Be 分布

(1) Be の検出能力

Fig.9 は硬化帯に Be の濃縮が起こり、中心部で Be の希薄層が生じる。この Be の分析は金属 Be の分析法で行なっている。BeO 中の Be がこの分析法でどの程度検出されるかを検討する必要がある。99.5% の純度を有する BeO を使用し、金属 Be と同一の分析法で測定された。その結果は Table 4 に示す。Table 4 より、BeO 中の Be が約 50% 検出されている。試料に用いた BeO は X線回折図形も明瞭で、結晶学的にも BeO となっている。この BeO の粒子は数 μ 程度である。一方 Ag-Be 合金中の BeO 粒子は X線回折により検出されないほど小さい (Spengler⁽¹¹⁾) によると 0.02~0.08 μ) か少量である。よって Ag-Be 合金中の BeO はほとんどすべて金属 Be として検出されているものと考えられる。

(2) Be 分布

Fig.9 の Be 分布の変化は次のように説明される。原子状酸素が試料表面から Ag-Be 試料中に固溶し、酸素と Be が反応し、BeO 粒子の核生成およびその成長が起こる。BeO 粒子附近の金属 Be 濃度がしだいに低下し、未酸化帯中の高濃度 Be が低濃度 Be の硬化帯へと拡散する。BeO

Photo.2 Microstructures of Ag-0.45 wt% Be (B sample) for various condition at 0.2 mm from surface
(a) As rolled
(b) 820°C, 4 hr, still air
(c) 820°C, 4 hr, $\sim 10^{-3}$ mmHg

Table 4 Analysis of Be in BeO

Sample of analysis BeO (g)	Be determined (g)	Be calculated (g)	Percentage of Be detection (%)
0.0020	0.000400	0.00072	55.6
0.0040	0.000950	0.00144	66.0
0.0060	0.000950	0.00216	44.0

粒子は高温でも、Table 3 の解離圧から安定で、ほとんど分解しないと考えられる。酸素の拡散速度に比して、Ag 中の Be の拡散速度は無視できないほど大きい。このため試料中心部に Be 希薄層が生じ、硬化程度が低いと考えら