Ag-Cd-Sn 合金の内部酸化における酸化物の析出挙動

五十嵐 廉* 柴田 雅裕* 長田 光生*

Precipitation Behavior of Oxides during Internal Oxidation of Ag-Cd-Sn Alloys

Tadashi Igarashi*, Masahiro Shibata* and Mitsuo Osada*

Ag-Cd and Ag-Cd-Sn alloys containing 10~17 mass% Cd and 0.5~1.5 mass% Sn were oxidized at 973 and 1073 K under oxygen pressures of 2.1×10^4 and 1.0×10^5 Pa in order to investigate the precipitation behavior of oxides during internal oxidation. Microstructures, distribution of Cd and Sn in oxides, and oxide phases were investigated by optical microscopy, electron probe X-ray microanalysis, and X-ray diffraction, respectively. Oxidation tendency of solute elements were estimated with an EPMA, by utilizing oxide enrichment produced at the oxidation front when oxidation conditions were changed rapidly to higher temperature and lower oxygen pressure.

The results obtained are as follows:

(1) Massive oxides in Ag-Cd alloys were changed into fine needle-like oxides by addition of Sn. The most remarkable effect was obtained with 0.5% Sn.

(2) Oxide phases precipitating at 973 K were identified as CdO, Cd_2SnO_4 , and CdSnO_3 . CdO and Cd_2SnO_4 precipitated at 1073 K.

(3) SnO_2 or composite oxides of CdO and SnO_2 precipitated followed by precipitation of CdO on the oxides. It was considered that SnO_2 converted into composite oxides by reaction with CdO.

(Received March 17, 1980) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 11 (1980), pp. 1217~1223

I. 緒 言

Ag 合金中の溶質元素を内部酸化して酸化物粒子を分散した合金は、電気接点材料として中電流域を中心とした広い範囲に使われている。接点材料中の酸化物は、接点が開閉中に発生するアークによって高温に晒らされるという苛酷な使用条件のもとで、溶着、異常消耗、変形などを抑制するために複合される。酸化物の機能は含有量や粒子の大きさ、形状、分散状態に支配され、酸化物の性質への依存度も高い。中電流域を中心とした用途には、従来、15~25 vol% の CdO 粒子を分散した Ag-CdO 系合金が用いられ、種々の添加元素によって組織制御と酸化物の改質が行われてきた。Ag-Cd 合金の内部酸化組織におよぼす添加元素の影響はひと通り調べられており⁽¹⁾⁽²⁾、酸素との親和力の大きい Be, Mg, Ca, Al, Y などによる酸化物粒子の微細化や周期的析出 (periodic precipitation) 現象⁽³⁾⁽⁴⁾の機構^{(5)~(7)}が明らかにされている。しかし、酸素との親和力に著しい差がない添加元素による内部酸化組織の変化の機構には不明な点が多く、多元系 Ag 合金中の酸化物相⁽⁸⁾やその析出挙動^{(8)~(10)}に関する研究は少ない。

本報では、高濃度の溶質を固溶した多元系合金の内部酸化現象を明らかにする基礎資料を得るために、Ag-CdO 接

点材料の接点性能を向上する Sn⁽¹¹⁾ を添加元素に選び、Ag-Cd-Sn 系合金の内部酸化組織、酸化物相、溶質の酸化傾向を調べて酸化物の析出挙動を検討した。

II. 実験方法

1. 試 料

実験に用いた試料の組成を Table 1 に示す。ここで、 N^0_{Cd} , N^0_{Sn} はそれぞれ Cd, Sn のモル分率である。Ag-9.9~17 mass% Cd に 0.47~1.5 mass% の Sn を添加した合

Table 1 Chemical composition of specimens.

No	Cd		Sn		Ag
	mass%	$N^0_{\text{Cd}}/10^{-2}$	mass%	$N^0_{\text{Sn}}/10^{-2}$	
1	10.3	9.9	—	—	bal.
2	9.9	9.5	0.47	0.43	bal.
3	10.3	9.9	1.0	0.94	bal.
4	10.3	9.9	1.5	1.4	bal.
5	14.9	14.4	—	—	bal.
6	14.3	13.8	0.47	0.43	bal.
7	15.2	14.7	1.1	0.98	bal.
8	14.5	14.0	1.5	1.4	bal.
9	16.8	16.3	1.1	0.98	bal.
10	17.0	16.5	1.4	1.3	bal.

* 住友電気工業株式会社研究開発本部 (R & D Group, Sumitomo Electric Industries, Ltd., Itami)

金を作製した。試料の作製には 99.99% 以上の純度の Ag, Cd, Sn を用いた。厚さ 4 mm に溶製し、冷間圧延で厚さ 2 mm にした後、973 K の窒素雰囲気中で 3.6×10^4 s 間焼鈍し、10% HNO_3 溶液で洗滌して試料とした。

2. 実験方法

(1) 内部酸化および組織観察

内部酸化は 2.1×10^4 Pa の酸素分圧(以下 P_{O_2})中で、973, 1073 K および $P_{\text{O}_2} = 1.0 \times 10^5$ Pa, 973 K で行った。

組織観察には金属顕微鏡および偏光顕微鏡(直交ニコル, 反射)を用いた。

(2) 酸化物相の同定

酸化物相は特性 X 線 $\text{Cu}(K_\alpha)$ を用い、37.5 kV, 90 mA で X 線回折し、JCPDS の回折データ⁽¹²⁾およびその他の資料^{(13)~(17)}を参照して同定した。合金の内部に析出した酸化物を調べるために、試料の表面層を研磨によって約 50 μm 除去した。

(3) 溶質の酸化傾向の観察

内部酸化過程における溶質の酸化物形成の順序(酸化傾向)を、前報⁽¹⁰⁾におけると同様に、一定時間酸化後の各溶質の酸化前線の比較によって調べた。酸化前線を X 線分析によって明確に識別できるように、酸化条件を溶質の外方への拡散の寄与がより大きい高温、低酸素分圧に急激に変え酸化物高濃度帯(interruption band)⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を形成した。interruption band は、試料を 973 K, $P_{\text{O}_2} = 1.0 \times 10^5$ Pa

で 1.73×10^5 s 間酸化した後、1073 K, $P_{\text{O}_2} = 2.1 \times 10^4$ Pa で 2.59×10^5 s 間酸化して形成した。

(4) 酸化物中の Cd, Sn の EPMA 分析

酸化物の成長過程を推定するために、成長しつつある粗大酸化物中の Cd および Sn の EPMA 分析を行った。粗大酸化物としては、Ag-17%Cd-1%Sn 合金に形成された interruption band の前方に析出した酸化物を選んだ。この band は、酸化物を微細に分散していて、酸素の拡散を著しく阻害していると考えられる。特性 X 線は $\text{Cd}(L_\alpha)$, $\text{Sn}(L_\alpha)$ を選び、分光結晶は PET を用いた。

X 線分析の分解能を上げるため、入射電子ビーム径を $\phi 0.1 \mu\text{m}$ 以下に絞り、加速電圧を低く(15 kV)することにより深さ方向での X 線発生領域の拡がりを抑えるようにした。この分析条件では Cd, Sn の L_α 線を 2 次励起する強い特性 X 線は発生しない。従って、2 次励起による X 線発生領域の拡がりは無視できると考えられる。装置は X 線取り出し角が高い(0.916 rad)島津 EMX-SM を用い、試料電流 5 nA で分析した。

III. 実験結果および考察

1. 内部酸化組織

Photo.1 に、Ag-10%Cd および Ag-10%Cd に 0.5, 1.0, 1.5% の Sn を添加した合金の内部酸化組織を示す。いずれも 973 K, $P_{\text{O}_2} = 2.1 \times 10^4$ Pa で酸化した場合の表面

Photo.1 Microstructure changes of Ag-10%Cd base alloys by addition of Sn. Alloys are oxidized at 973 K in oxygen of 2.1×10^4 Pa.

(a) Ag-15%Cd

(b) Ag-14%Cd-0.5%Sn

(c) Ag-17%Cd-1.4%Sn

Photo.2 Microstructure changes of Ag-Cd and Ag-Cd-Sn alloys with various compositions oxidized at 973 K in oxygen of 2.1×10^4 Pa. The arrow shows the oxidation direction.

(a) 1073K, $P_{O_2}=2.1 \times 10^4$ Pa(b) 973K, $P_{O_2}=1 \times 10^5$ Pa(c) 973K, $P_{O_2}=2.1 \times 10^4$ Pa

Photo.3 Microstructures on the transvers sections to the oxidation direction of the Ag-10%Cd-1%Sn alloy oxidized under various conditions.

から $100 \sim 240 \mu\text{m}$ の範囲の組織である。Ag-Cd 合金では、多角形の粒状酸化物や棒状に見える酸化物が分散しているが、0.5% の Sn 添加によって酸化物は著しく針状化、微細化している。針状酸化物は、結晶粒 A におけるように、酸化の進行方向に成長しているように見える場合が多いが、結晶粒 B におけるように酸化の進行方向に無関係な方向に成長している場合もある。特定の結晶面上で成長していると考えられるが、析出する結晶面や成長方向および方向性のある成長の機構は不明である。Sn 量が 1% を越えると、Sn 量が増すほど粒状化の傾向が大きくなる。

Photo.2 に、Cd 量による組織変化の例として、Ag-15% Cd、Ag-14%Cd-0.5%Sn および Ag-17%Cd-1.4%Sn 合金の組織を示す。いずれの合金も Photo.1 に示した合金と同じ条件で酸化された。Cd 量の増加によって酸化物は緻密に分散している。Sn 量による酸化物の形態の変化は 10%Cd におけると同様であるが、Sn 量の増加による酸化物の粒状化の傾向は Cd 量が多くなるほど小さかった。Ag-17%Cd-1.4%Sn 合金では、Photo.2(c) に f で示すように酸化の進行方向に垂直な結晶粒界に酸化物が凝集して酸化物皮膜を形している。

Photo.3 に、酸化の進行方向に垂直な断面における酸化物の形状を示す。 $P_{O_2}=2.1 \times 10^4$ Pa で 1073, 973 K および $P_{O_2}=1.0 \times 10^5$ Pa, 973 K で酸化された Ag-10%Cd-1%Sn

合金の表面から約 $50 \mu\text{m}$ における組織である。1073 K で酸化された場合は、粗大な酸化物がほぼ均一に分散している。973 K で酸化された場合は、微細な円形断面の酸化物のほかに特定の結晶面上で成長している粗大酸化物が観察されるが、酸化の進行方向に成長しているような著しく針状化した酸化物は見られない。

2. 酸化物相

Fig.1 に、Ag-10%Cd-1%Sn 合金を $P_{O_2}=2.1 \times 10^4$ Pa で 973, 1073 K で酸化した場合の X 線回折図を示す。973 K で酸化された合金中の酸化物は CdO 、 CdSnO_3 (Rhombohedral) および Cd_2SnO_4 (Orthorhombic) と同定された。1073 K で酸化された場合は CdO 、 Cd_2SnO_4 だけ検出され、 CdSnO_4 は検出されなかった。

CdO - SnO_2 系では複合酸化物 CdSnO_3 および Cd_2SnO_4 が知られている。いずれも出発原料や試料の作製方法によって異なった結晶系のものが得られている。

CdSnO_3 は、 CdCO_3 と SnO_2 を出発原料として固相反応⁽¹³⁾で生成された場合は orthorhombic, $\text{CdSn}(\text{OH})_6$ の熱分解⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾や NaCl - Na_2CO_3 - NaB_4O_7 を用いたフラックス法⁽¹⁴⁾では rhombohedral のものが得られている。また、 $\text{CdSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の焙焼⁽¹⁴⁾や高周波スパッタリング⁽²¹⁾では、このいずれとも同定されない X 線回折結果が得られて

Fig.1 X-ray diffraction patterns of a Ag-10%Cd-1%Sn alloy oxidized at 1073 K and 973 K in oxygen of 2.1×10^4 Pa.

いる。本実験における内部酸化で析出した CdSnO_3 の X 線回折結果は Shannon ら⁽¹⁴⁾ のフラックス法による CdSnO_3 の回折結果と良く一致していた。Dupuis らによると CdSnO_3 は空气中で 1573 K 以上で加熱されると Cd_2SnO_4 になり⁽¹⁸⁾、また Morgenstern-Badarau ら⁽¹⁹⁾ は $\text{CdSn}(\text{OH})_6$ の熱分解で得た rhombohedral CdSnO_3 は 1173 K から orthorhombic に転移し始めるとしている。本実験の内部酸化では 1073 K ですでに CdSnO_3 は検出されなかった。酸化物の高温における挙動が空气中と金属中とは相当異っていることを示唆している。

Cd_2SnO_4 の結晶系は、 CdCO_3 または CdO と SnO_2 の固相反応⁽¹³⁾⁽¹⁷⁾ やフラックス法⁽¹⁴⁾ によると orthorhombic であるとされている。高周波スパッタリング⁽²¹⁾ では cubic (spinel) のものが得られている。フラックス法では針状で黄褐色の Cd_2SnO_4 が晶出すると報告されており、内部酸化過程での Cd_2SnO_4 の析出挙動はこれに類似している。

CdO と SnO_2 の固溶関係は、本実験では明らかにできなかった。しかし、Cd および Sn のイオン半径⁽²²⁾ ($\text{Cd}^{2+} = 0.97$ nm, $\text{Sn}^{2+} = 0.93$ nm, $\text{Sn}^{4+} = 0.71$ nm) を考えると式 (1) の固溶反応が生じると推察される。

Photo.4 Microstructures and X-ray images of the interruption bands formed in (a) Ag-15%Cd-1%Sn alloy and (b) Ag-14.5%Cd-1.5%Sn alloy. (1) optical micrograph, (2) X-ray image or intensity. The arrow shows the oxidation direction.

式 (1) の反応は酸素分圧が低いほど進行することを示しているので、酸素濃度が著しく低い合金中で酸化物が析出する内部酸化では、 Sn^{4+} は CdO 中に固溶し易いと思われる。一方、イオン半径の大きい Cd^{2+} の SnO_2 への固溶は生じ難いと考えられる。

3. 溶質の酸化傾向

Photo.4 に、Cd および Sn の酸化傾向を調べるために形成された interruption band 近傍の組織の例、および band の X 線分析結果を示す。band は 973 K, $P_{\text{O}_2} = 1.0 \times 10^5$ Pa で 1.73×10^5 s 間酸化した時の酸化前線上に形成された。(a), (b) はそれぞれ、Ag-15%Cd-1%Sn 合金の $\square$ 領域、Ag-14.5%Cd-1.5%Sn 合金の $\square$ 領域上の Cd および Sn の分布である。いずれの組成でも 2 本の band (B_1 , B_2) が形成されている。Sn は内側(酸化の進行方向に対して前方)の band B_1 だけに濃縮し、Cd は B_2 に濃縮しているが B_1 にも分布している。本実験の範囲では、いずれの組成でも同様の band が形成された。偏光顕微鏡観察によると、 B_1 は黄色に B_2 は褐色に着色されて見えた⁽⁹⁾。

Ag-10%Cd 合金に約 1% の Zn, In, Sb をそれぞれ添加した場合、Cd の濃縮層の前方に形成された Zn, In, Sb の

濃縮層には Cd は分布せず, Ag-Cd-Sn 合金における Cd の分布はこれと異っている⁽⁸⁾. この結果は, Sn が Cd を伴って酸化物として先行析出していることを示唆しているが, B₁ における Cd の濃度は Sn の濃度に比べて著しく低い. X線回折の結果は Sn の大部分は CdSnO₃, Cd₂SnO₄ として析出していることを示しており, SnO₂ 中への Cd の固溶は生じ難いと考えられた. このことから, Sn が Cd を伴って生成した酸化物は CdSnO₃ または Cd₂SnO₄ と考えられるが, その生成し易さは SnO₂ のそれに近く, 複合酸化物と SnO₂ はほぼ同時に析出し, その後, 残りの Cd が酸化析出するものと考えられる.

内部酸化過程での溶質の外方への拡散の寄与が小さく, 酸化前線の前方における溶質濃度の漸減領域が十分狭い場合は, 合金の内部で表面から ξ' における酸化物析出の駆動力は ξ' における酸素の活量 $a_0(\xi')$ と活量 $a_M^0 = \mu_M N_M^0$ の溶質および析出酸化物と平衡する酸素の活量 a_0 の差, $a_0(\xi') - a_0$, で近似できると考える⁽⁹⁾. ここで N_M^0 は溶質のモル分率, μ_M は活量係数である. 式(2), (3)で表わされる CdO, SnO₂ の生成反応に対して, 平衡している酸素の活量はそれぞれ式(4), (5)で表わされる.

Fig.2 Oxidation tendency of solute elements in Ag-Cd-Sn alloys estimated from thermochemical data at 1000 K.

$$a_0(\text{CdO}) = a_{\text{CdO}} \cdot a_{\text{Cd}}^{-1} \exp(\Delta G^{\circ}_{\text{CdO}}/RT) \quad (4)$$

$$a_0(\text{SnO}_2) = a_{\text{SnO}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Sn}}^{-1/2} \exp(\Delta G^{\circ}_{\text{SnO}_2}/RT) \quad (5)$$

ここで, $a_0(\text{CdO})$, $a_0(\text{SnO}_2)$ はそれぞれ CdO, SnO₂ の生成反応における酸素の活量, ΔG° は O₂ 1/2 mol 当りの標準生成自由エネルギー (J), R は気体定数 $8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T は絶対温度 (K) である.

Fig.2 に式(4), (5)および $a_M^0 = \mu_M N_M^0$ の関係を用いて求めた Cd 量 (N_{Cd}^0), Sn 量 (N_{Sn}^0) と a_0 の関係を示す. 1000 K における反応を考え, $\Delta G^{\circ}_{\text{CdO}}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{SnO}_2}$ にはそれぞれ $-136.9 \text{ kJ}/\frac{1}{2} \text{ mol O}_2^{(23)}$, $-185.5 \text{ kJ}/\frac{1}{2} \text{ mol O}_2^{(24)}$ を用いた. 純粋な酸化物が生成するとして, $a_{\text{CdO}} = a_{\text{SnO}_2} = 1$ とした. 3 元合金における Cd, Sn の活量係数 μ_{Cd} , μ_{Sn} は不明であるので, Ag-Cd, Ag-Sn 合金における μ_{Cd} , μ_{Sn} の値を用いた. $N_{\text{Cd}}^0 = 0.1$ における μ_{Cd} を $0.1^{(25)} \sim 0.2^{(26)}$, $N_{\text{Cd}}^0 = 0.16$ では $0.2^{(25)} \sim 0.3^{(26)}$ とし, $0.1 < N_{\text{Cd}}^0 < 0.16$ では μ_{Cd} は N_{Cd}^0 に対して直線関係にあると仮定すると, $a_0(\text{CdO})$ は μ_{Cd} の値の幅に対応して Fig.2 の領域 P で表わされる. μ_{Sn} を $0.1 \sim 0.2$ と仮定⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ すると, 同様に領域 Q で表わされる.

合金の表面から距離 ξ' における酸素の活量を $a_0(\xi')$ とすると, ξ' における Cd, Sn の酸化の駆動力は $a_0(\xi')$ とその組成における P, Q 中の a_0 (たとえば, それぞれ点 P, 点 q) との隔り $a_0(\xi') - a_0(\text{CdO})$, $a_0(\xi') - a_0(\text{SnO}_2)$ となる. この結果は, 本実験のいずれの組成でも Sn が Cd に先立って酸化することを示している.

Cd が複合酸化物として析出する場合, たとえば CdSnO₃ の生成反応(6), (9)に対して, O₂ 1/2 mol 当りの生成自由エネルギー変化は式(7), (10)で, 平衡している酸素の活量は式(8), (11)で表わされる.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{CdSnO}_3 \leftarrow \text{SnO}_2, \text{Cd}} = \Delta G^{\circ}_{\text{CdO}} + \Delta G^{\circ}_{\text{M}} \quad (7)$$

$$a_0(\text{CdSnO}_3 \leftarrow \text{SnO}_2, \text{Cd}) = a_{\text{CdSnO}_3} \cdot a_{\text{Cd}}^{-1} \exp\{(-136.9 + \Delta G^{\circ}_{\text{M}})/RT\} \quad (8)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{CdSnO}_3 \leftarrow \text{Cd, Sn}} = \frac{1}{3}\Delta G^{\circ}_{\text{CdO}} + \frac{2}{3}\Delta G^{\circ}_{\text{SnO}_2} + \frac{1}{3}\Delta G^{\circ}_{\text{M}} \quad (10)$$

$$a_0(\text{CdSnO}_3 \leftarrow \text{Cd, Sn}) = a_{\text{CdSnO}_3}^{1/3} \cdot a_{\text{Cd}}^{-1/3} \cdot a_{\text{Sn}}^{-1/3} \exp\{(-169.3 + \frac{1}{3}\Delta G^{\circ}_{\text{M}})/RT\} \quad (11)$$

ここで, $\Delta G^{\circ}_{\text{M}}$ は単純酸化物から複合酸化物を生成する時の複合酸化物 1 mol 当りの自由エネルギー変化である.

たとえば, $N_{\text{Cd}}^0 = 0.1$, $N_{\text{Sn}}^0 = 0.01$ の場合, 溶質の活量係数を前述のように仮定して $a_0(\text{CdO})$, $a_0(\text{SnO}_2)$ がそれぞれ Fig.2 の p 点, q 点にあり, $a_{\text{CdSnO}_3} = 1$ とすると, $\Delta G^{\circ}_{\text{M}} = -55.8 \sim -55.0 \text{ kJ/mol}$ の時に $a_0(\text{CdSnO}_3 \leftarrow \text{SnO}_2, \text{Cd})$ と $a_0(\text{CdSnO}_3 \leftarrow \text{Cd, Sn})$ は等しく $6.2 \sim 9.5 \times 10^{-9}$ となり, $a_0(\text{SnO}_2) = 4.6 \sim 6.5 \times 10^{-9}$ に近い値となる. この値を Fig.2 に領域 R で示した. CdSnO₃ の $\Delta G^{\circ}_{\text{M}}$ の値は明らかでないが, アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物と

Photo.5 Microstructures and concentration profiles of Cd and Sn in oxides growing in front of the interruption band formed in a Ag-17%Cd-1%Sn alloy. (a) optical micrograph, (b) SEM image, (c) concentration profiles of Cd and Sn.

SiO_2 のように塩基度が大きく異なる酸化物から複合酸化物が生成する場合以外は ΔG°_M は小さい⁽²⁹⁾ ようである。CdSnO₃ と同じ結晶構造をとる FeTiO₃ では 25~40 kJ/mol 程度と推定される。これらの値から推定すると、 $a_0(\text{SnO}_2)$, $a_0(\text{CdSnO}_3 \leftarrow \text{Sn}, \text{Cd})$ および $a_0(\text{CdSnO}_3 \leftarrow \text{SnO}_2, \text{Cd})$ の値の差は大きくなく、 SnO_2 の析出、Cd と Sn からの CdSnO₃ の析出、 SnO_2 と Cd からの CdSnO₃ の生成の

生じ易さには大差がないものと考えられる。interruption band の分析から推定された溶質の酸化傾向は、この結果と大体一致している。

4. 酸化物中の Cd および Sn の分布

Photo.5(a), (b) に、Ag-17%Cd-1%Sn 合金に形成された interruption band 前方で成長しつつある粗大な酸化物の顕微鏡組織および SEM 像をそれぞれ示す。酸化物 A, B, C はいずれも針状酸化物(n)上にそれと異なる相(m)が析出して成長している。偏光顕微鏡によると、針状酸化物の先端部分は黄色に、その他の部分は赤褐色に着色して観察された。

Photo.5(c)に、(b)上の線 $\overline{jj'}$, $\overline{kk'}$ に沿った Cd および Sn の EPMA 分析結果を示す。酸化物 A および C の針状相は Sn 濃度が著しく高く、その周辺に析出した相には Cd だけが分布している。一方、酸化物 B では成長の状態は A, C と同様であるが、針状相にも相当量の Cd を含んでいる。本実験では、Cd が主として複合酸化物、固溶体のいずれを形成しているかを明らかにできなかった。しかし、 SnO_2 中への Cd の固溶度は非常に小さいと考えられたので、この針状相は複合酸化物として成長していると思われる。

これらの結果は、CdO に先行して析出成長している針状相の組成には相当の幅があり、 SnO_2 の場合と Sn と Cd の複合酸化物である場合があることを示している。interruption band を利用して調べた微細酸化物が析出する酸化条件における析出挙動、および熱力学的検討結果と大体一致している。

IV. 総 括

Ag-Cd-Sn 合金の内部酸化における酸化物の析出挙動を調べるために、Ag-9.9~17 mass% Cd-0.5~1.5 mass% Sn 合金を 2.1×10^4 Pa の酸素分圧中で 973, 1073 K および 1.0×10^5 Pa の酸素分圧中で 973 K で内部酸化し、組織、析出酸化物相、In および Sn の酸化傾向、酸化物中の In および Sn の分布を調べた。得られた結果は次のように要約できる。

- (1) Ag-Cd 合金に Sn を添加すると、析出酸化物は針状化する。その効果は 0.5% Sn の時に最も大きく、Sn 量が 1% を越えると結晶粒界に凝集した酸化物が生成し易くなる。
- (2) 析出する酸化物相は、973 K では CdO, CdSnO₃, Cd₂SnO₄, 1073 K では CdO, Cd₂SnO₄ であった。
- (3) いずれの組成でも SnO_2 または複合酸化物が先に析出し、その上に CdO が析出して針状酸化物を生成した。

文 献

- (1) Y. Shen, E. J. Zdanuk and R. H. Krock: Proc. Int. Conf. on Electric Contact Phenomena, Chicago, (1974), 333.
Y. Shen, E. J. Zdanuk and R. H. Krock: Met. Trans., 2(1971), 2960; 5(1974), 312.

- (2) R.Lacroix : Mém. Sci. Rev. Métall., **64**(1967), 583.
- (3) Y. Shen, E.J.Zdanuk and R.H.Krock : Met. Trans., **2**(1971), 2839.
- (4) V.A. Van Rooijen, E.W. Van Royan, J. Vrijen and S. Radelaar : Acta Met., **23**(1975), 987.
- (5) C. Wagner : J. Colloid. Sci., **5**(1950), 85.
- (6) R.L. Klueh and W.W. Mullins : Acta Met., **17**(1969), 69.
- (7) J. Pötschke : METALL, **24**(1970), 123.
- (8) 五十嵐 廉, 天野良成, 小玉祐二郎 : 材料科学, **15**(1978), 172.
- (9) 五十嵐 廉, 小玉祐二郎 : 材料科学, **16**(1979), 212.
- (10) 五十嵐 廉, 柴田雅裕, 小玉祐二郎 : 日本金属学会誌, **44**(1980), 378.
- (11) 五十嵐 廉, 天野良成, 越智茂樹, 桑 昌宏, 長田光生 : 電子通信学会技術研究報告, **79**[163](1979), 25.
- (12) G. B. Leonard ed. : *Powder Diffraction File Search Manual*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, (1976).
- (13) A. J. Smith : Acta Cryst., **13**(1960), 749.
- (14) R. D. Shannon, J. L. Gillson and R. J. Bouchard : J. Phys. Chem. Solids, **38**(1977), 877.
- (15) W. W. Coffeen : J. Ame. Ceram. Soc., **36**(1953), 207.
- (16) L. A. Siegel : J. Appl. Cryst., **11**(1978), 284.
- (17) M. Tromel : Z. Anorg. Allgem. Chem., **371**(1969), 237.
- (18) K. J. D. Mackenzie, W. A. Gerrard and F. Golestani-Fard : J. Mat. Sci., **14**(1979), 2509.
- (19) I. Morgenstern-Badarau, P. Poix and A. Michel : Compt. Rend., **256**(1963), 692.
- (20) ibid., **258**(1964), 3036.
- (21) G. Haacke, W. E. Mealmaker and L. A. Siegel : Thin Solid Films, **55**(1978), 67.
- (22) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann : *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Sons, London, (1976), 58.
- (23) エル・イエ・クルジジャノフスキー, ゼ・ユ・シュテルン : 酸化物の熱物理的性質, 日ソ通信社, (1979), 89.
- (24) O. Kubaschewski and C. B. Alcock : *Metalurgical Thermochemistry*, 5th ed. Pergamon Press, Oxford, (1979), 383.
- (25) J. D. Filby and J. N. Pratt : Acta Met., **11**(1963), 427.
- (26) P. Herasymenko : Acta Met., **4**(1956), 1.
- (27) R. Hultgren, P. P. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelly : *Selective Values of the Thermodynamic Properties of Alloys*, American Society for Metals, Ohio, (1973), 103.
- (28) O. Kubaschewski and C. B. Alcock : J. Chem. Therm., **4**(1972), 259.
- (29) 山口 喬 : セラミックス, **13**(1978), 798.