

# ルテニウム-銀焼結合金の接触抵抗特性

加賀 寿 高村 巧 小西 哉\* 勝世敬一\*\*

Contact Resistance of Sintered Ruthenium - Silver Alloy

Hisashi Kaga, Takumi Takamura, Hajime Konishi\*  
and Keiichi Katsuse\*\*

## 要 旨

銀粉とルテニウム粉を原料とし、0.5~10wt%ルテニウム-銀焼結合金を作製した。この合金について硫化環境下に浸漬後、表面接触抵抗を測定し、銀の耐硫化特性に及ぼすルテニウム添加の効果について検討した。その結果、銀に0.5wt%程度の少量のルテニウム添加により、銀本来の優れた導電性を損なうことなく、銀ならびに市販接点用合金に比べ、硫化にともなう接触抵抗の増加が極端に抑えられることが明らかとなった。またルテニウム添加により、大きな硬度上昇を来すことも知られた。

## 1. 緒 言

接点材料としての銀は導電性が高く、接触抵抗が低い利点を有するが、硫化による環境劣化が激しいという欠点がある。このため、合金元素の添加により耐硫化性ならびに各種電気特性を改善し、接点材料に用いられている。しかし、現時点では耐硫化性について、十分に信頼性のある銀合金が開発されるには至っていない。このため、銀合金の環境劣化に関する研究も多く<sup>1-3)</sup>、環境劣化の少ない銀合金の開発が求められている。本研究では、銀本来の優れた導電性を損なうことなく耐硫化性の改善を目的とし、銀の耐硫化性に対するルテニウム添加の効果について検討した。

## 2. 実 験

ルテニウム (Ru) は銀 (Ag) に対する固溶度をほとんど持たないため<sup>4)</sup>、溶解法により Ru-Ag 合金を作ることは難しい。このため、粉末冶金法により Ru-Ag 合金を作製した。Ag 粉末 (平均粒径 44 $\mu$ m) に、Ru 粉末 (平均粒径 56 $\mu$ m) を 0.5~10wt% 配合し、十分に混合後、プレス荷重 147MPa にて室温成形した。この成形体について、温度 650~900 $^{\circ}$ C・保持時間 2 h の条件にて真空焼結を行った。この焼結体を 0.1wt% Na<sub>2</sub>S 水溶液にて硫化させ、一定時間ごとに接触抵抗の測定を繰り返すことにより、耐硫化性を評価した。なお接触抵抗は試料に金電極を接触させ、4 端子法により接点シュミレータを用い測定した。焼結体の密

昭和63年11月 日本鉄鋼協会・日本金属学会北海道支部合同秋期講演大会にて一部発表

\* 現 信州大学繊維学部

\*\* 現 北海道立工業試験場化学技術部

度測定、硬度測定ならびにSEMによる表面観察も行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 焼結特性

Ru含有量の異なる圧粉体について、焼結特性を検討した。焼結温度とかさ密度の理論密度に対する割合（以後相対密度と記す）についての測定結果を図1に示す。焼結温度の上昇とともに相対密度が大き

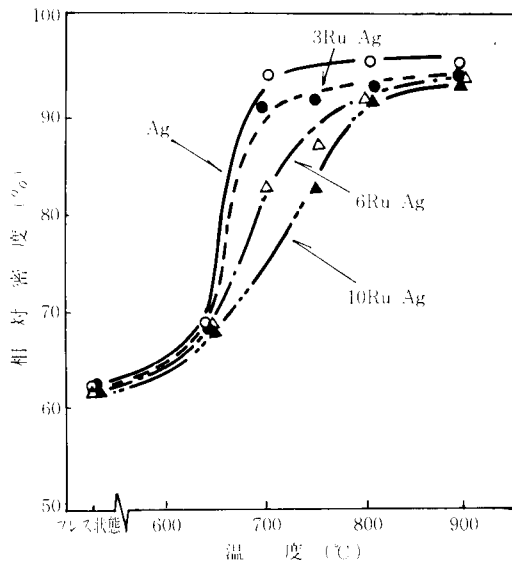


図1 密度変化に及ぼす加熱温度の影響

くなり、650~800°Cの間で急激な相対密度の上昇を来し高温ではほぼ一定となる。この一定値の相対密度を示す温度はRu含有量により異なり、Ru量が多くなるほど、緻密化のための焼結温度は高温側に移行している。

10wt%Ru-Agの焼結のためには、900°C以上の焼結温度が必要なことがわかる。しかし、高温で一定の相対密度まで緻密化を促進しても、本プロセスの条件では相対密度は95%以下である。これ以上の緻密化のためには、再加工・再焼結が必要と考えられる。

焼結の進行状況について確認するため、焼結体の表面をSEMにより観察した。写真1の3wt%Ru-Ag圧粉体についての結果から明らかのように、室温プレスままの状態では粉末が個々に分離した状況が

観察される。650°Cでは個々の粉末の輪郭が不明瞭となり、粉体が互いに接着していることから、粉末間での拡散がわずかに生じている。700°Cでは拡散が一段と進み、空隙も少なくなっている。800°Cでは、粉末粒子の模様が認められるだけで、空隙は観察されなかった。

したがって、これらの試験結果から、焼結温度900°Cとし、以下の試験に供することとした。

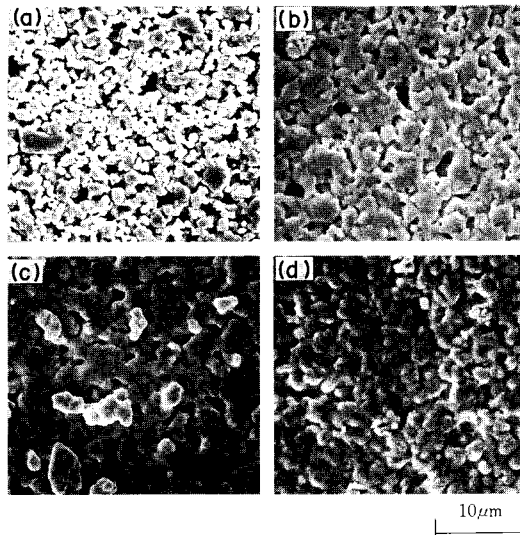


写真1 3wt%Ru-Ag焼結体の表面観察結果(保持時間: 2h)  
(a) プレス状態 (b) 650°C  
(c) 700°C (d) 800°C

#### 3.2 硫化環境下における接触抵抗特性

Ru-Ag焼結体の硫化雰囲気暴露時間にともなう接触抵抗の変化を図2に示す。接触荷重980mNでの測定結果である。Agでは雰囲気暴露時間にともない、短時間で激しく硫化し、接触抵抗の著しい増加が認められる。一方これに対し、Ru添加合金ではRu添加量の多少によらず、硫化雰囲気暴露時間にともなう接触抵抗の増加は認められない。

Ru-Ag合金の接触抵抗の初期値は10wt%Ru-Ag合金以外は、Agと同程度の0.5mΩであるが、10wt%Ru-Ag合金では1mΩと高めの値となっている。

同様の方法にて、市販接点用24.5wt%Cu-0.5wt%Ni-Ag（以後Cu-Ni-Ag）合金の硫化にともなう接触抵抗の変化を測定した。先の1wt%Ru-Ag合金の結果と対比させ図3に示す。市販接点用Cu-Ni-

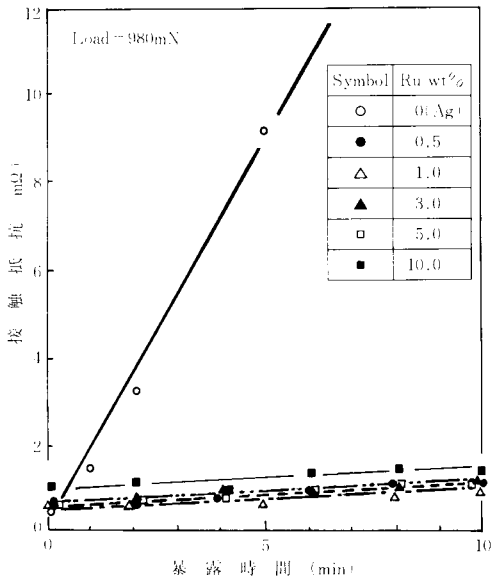


図2 硫化雰囲気暴露後の接触抵抗変化に及ぼすRuの影響 (接触荷重: 980mN)

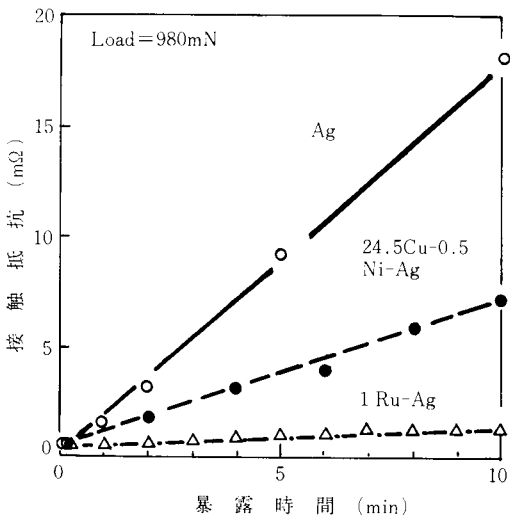


図3 硫化雰囲気暴露時間に対する接触抵抗の変化 (接触荷重: 980mN)

Ag合金は、Agに比べ硫化にともなう接触抵抗の増加は少なく、耐硫化性の改善は認められる。しかし1 wt%Ru-Ag合金に比べ、その改善の度合は少ない。

本稿では省略するが、接点用銀合金として、良く知られているCdO-Ag合金、Ni-Ag合金においては、Cu-Ni-Ag合金の10倍以上の接触抵抗の増加が認められる。

次に接触荷重98mNにて測定した結果を図4に示す。図3の980mNの結果に比べ、接触抵抗の値は大きい。先の高接触荷重の場合には、暴露時間とともに、直線的に接触抵抗が増加するのに対し、図4の低接触荷重の結果では、数分後から急激に接触抵抗が増加している。図3の結果同様、Agが最も硫化されやすく、市販のCu-Ni-Ag合金で若干接触抵抗の増加が抑制されるが、1 wt%Ru-Ag合金ほどの顕著な改善は認められない。

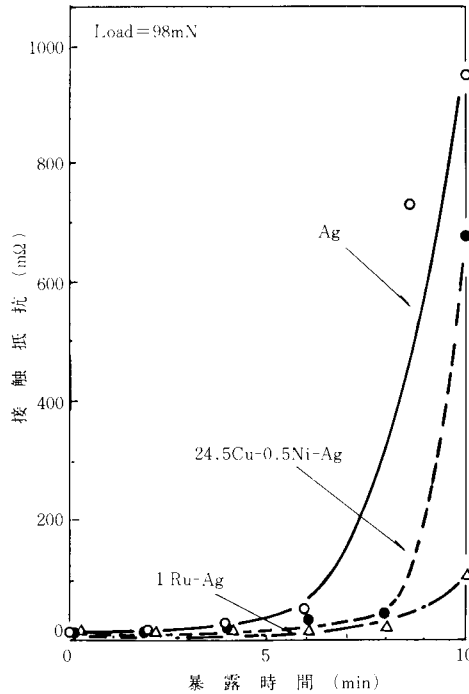


図4 硫化雰囲気暴露時間に対する接触抵抗の変化 (接触荷重: 98mN)

一般に、接触荷重が小さい方が、電極と試料間の接触面積が小さく、かつ硫化にともなう絶縁膜破壊の効果が小さいため、接触抵抗は大きいとされている。

接点材料はこれまで述べてきた導電性、耐環境特性のほかに、開閉時の衝突や摩擦などの機械的摩耗を抑制する必要があることから、適度な機械的特性を有する必要がある。

これに関連し、Ru-Ag合金の硬度について検討する。図5の結果より明らかなように、Ru添加により急激な硬度上昇を来す。耐硫化性改善効果が大きかった1 wt%Ru添加により、約8%の硬度上昇が認めら

れる。硬度上昇の点からも、接点材料としてRu-Ag合金は有望視される。

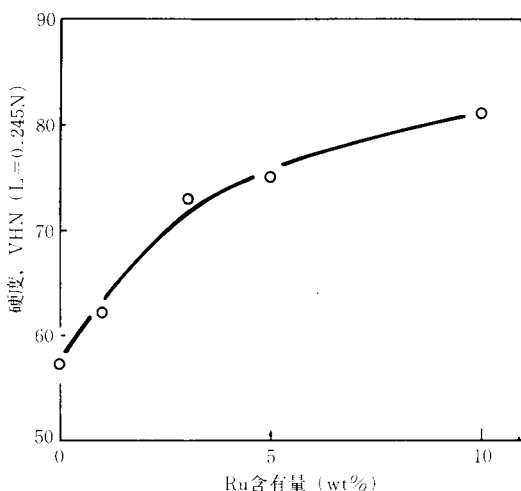


図5 Agの硬度上昇に及ぼすRu添加の影響

少量のRu添加による、耐硫化性の改善の理由は明らかでないが、Ruの分散と関連性を有すると推定される。1 wt%Ru-Ag合金焼結体表面のX線分析結果を写真2に示す。焼結温度900°CのSEM像から表面に若干の凹凸部が認められる。この部分のX線分析像から、Ruが比較的均一にAg中に分散しているのがわかる。また、Ruの存在している領域でAgがほとんど検出されないことより、Ag中には、Ruがほとんど固溶しないと考えられる。

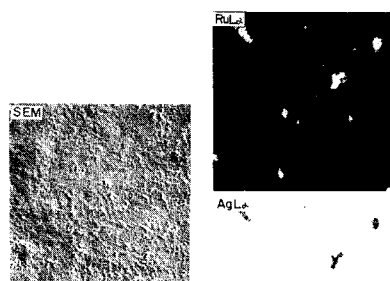


写真2 1 wt%Ru-Ag合金のX線分析結果

このことは、T.B.Massalskiの2元系状態図の結果とも一致している<sup>4)</sup>。

強化機構を分散強化としてとらえるなら、分散粒

子としてのRu粉は大きすぎ、かつ不均一分散ともとらえられる。また、耐硫化性改善という観点から、このRuの分散が、どのような効果を有するかについても現状では明らかでない。これら両特性に対し微細・均一分散の効果が大きいとするなら、数 $\mu\text{m}$ 以下の微細なルテニウム粉末を適用することにより、耐硫化性改善ならびに硬度上昇に対し、効果が一層期待できるものと考えられる。導電性を損なわず耐硫化性を改善するという点から、Agへの少量のRu添加の効果は大きく、また硬度上昇に対し効果があることも知られた。このように、Ru-Ag合金は、耐硫化性の優れた接点材料として有望視される。

しかし、接点材料としては、更に耐アーク特性・消耗転移・耐溶着性等の特性が要求されることより、今後更にこれらの特性について、性能評価を行う必要がある。

#### 4. 結 言

耐硫化性改善に及ぼすRu添加の効果について検討するため、Ru-Ag焼結合金の硫化にともなう接触抵抗変化に関する試験を行った。その結果、次の結論を得た。

- 1) Agに0.5wt%以上のRuを添加することにより、硫化環境下に暴露後の接触抵抗の増加が抑えられ、耐硫化性が著しく改善されることが明らかとなった。
- 2) 0.5~1.0wt%の少量のRu添加により、Ag本来の優れた導電率を損なうことなく、従来の市販の接点用銀合金Cu-Ni-Ag, Ni-Ag, CdO-Ag合金に比べ大幅に耐硫化性が改善された。
- 3) Ru添加量が多いほど、高温の焼結温度が必要である。3 wt%以下の低Ru添加合金では800°C、それ以上では900°Cの焼結温度が必要である。
- 4) Ru添加により、Agの大きな硬度上昇を生じることが知られた。

本研究は中小企業事業団から受託した「昭和62年度函館地域加速的技術開発支援事業」の一環ならびにその延長として実施したものである。

本試験の実施に当たり、御助言下さいました北海道工業大学 松本伍良教授ならびに実験に御協力下さった(株)ゼロワン 西家 誠氏に感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) Franey, J. R., Kammolotland, G. W. and Graede, T. E. : Corrosion Science. **25** (2), 133(1985)
- 2) 吉澤 孝, 有働康夫, 柳田健三, 永井 武, 辺見善三: 日本金属学会誌, **50** (5), 447 (1985)
- 3) 志賀章二, 柴田章二, 柴田宣行, 須田英男, 松田 晃: 古河電工時報, **96** (11), 93 (1986)
- 4) Massalski, T. B. et al., ed. : Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. Ohio, American Society for Metals, 1987, 61.