



(11)

EP 2 447 379 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.05.2012 Patentblatt 2012/18

(51) Int Cl.:

C22C 1/04 (2006.01)

C22C 1/10 (2006.01)

C22C 32/00 (2006.01)

C22C 5/06 (2006.01)

C22F 1/02 (2006.01)

C22F 1/14 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10014118.3**

(22) Anmeldetag: **29.10.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

(71) Anmelder: **UMICORE AG & CO. KG
63457 Hanau-Wolfgang (DE)**

• **Wiehl, Gunther**

07743 Jena (DE)

• **Roth, Werner**

63594 Hasselroth (DE)

• **Koch, Andreas**

63457 Hanau (DE)

• **Braumann, Peter, Dr.**

63755 Alzenau (DE)

• **Niederreuther, Ralf, Dipl.-Ing.**

63179 Obertshausen (DE)

(72) Erfinder:

- **Kempf, Bernd, Dr.**
- 63839 Kleinwallstadt (DE)**

(54) Oxidationsverfahren

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Metall-Verbundwerkstoffen durch innere Oxidation.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Metall-Verbundwerkstoffen durch innere Oxidation.

5 [0002] Metall-Verbundwerkstoffe sind seit Längerem bekannt und finden in zahlreichen Gebieten Anwendung. Hierzu gehören beispielsweise oxiddispergierte Metalle, wie mit Yttriumoxid versehene Refraktärmetalle zur Feinkornstabilisierung. In anderen Gebieten haben sich derartige Werkstoffe auf Basis von Silber durchgesetzt, insbesondere auf dem Gebiet der Kontaktwerkstoffe.

10 [0003] US-A-5207842 beschreibt silberbasierende Materialien, welche durch Mischen von Silbermetallpulver mit Pulver aus Zinnoxid und Telluroxid und anschließendes Pressen und Sintern erhalten wurde. Derartige auf Silber und Zinnoxid basierende Werkstoffe sind gut als Kontaktmaterialien geeignet.

15 [0004] Sakairi et al. beschreibt in Holm Conferences on Electrical Contacts 1982, Seiten 77-85 ein Verfahren zur inneren Oxidation von Silberlegierungen. Unter innerer Oxidation versteht man ein Verfahren, bei welchem eine Legierung von Silber mit unedleren Metallen oxidierenden Bedingungen ausgesetzt wird, wodurch eine Oxidation der unedleren Metalle, nicht jedoch des Silbers bewirkt wird. Auf diese Weise wurden Silber-Zinnoxid Werkstoffe welche fein verteilt Zinnoxid in Mengen von 9,3 Gew.-% bis 11,7 Gew.-% enthielten, und Silber-Cadmiumoxid-Werkstoffe, welche fein verteilt Cadmiumoxid in Mengen von 12,4 Gew.-% enthielten. Die Werkstoffe mußten wärmebehandelt werden, um sie verarbeitbar zu machen. Die innere Oxidation wurde eine Woche lang bei 450°C in reiner Sauerstoffatmosphäre bei einem Überdruck von 9 Atmosphären durchgeführt.

20 [0005] US 4243413 zeigt ein Silber-Zinnoxid-Kontaktmaterial, weiches Oxide von Zinn, Nickel und Indium enthält. Die innere Oxidation wurde für 40 Stunden bei 700°C unter 10 atm Überdruck durchgeführt.

25 [0006] EP-A-508055 zeigt silberbasierende Kontaktmaterialien, welche durch innere Oxidation von Legierungen aus 4-11 Gew.-% Zinn, 1-5 Gew.-% Indium, 0,05 bis 4 Gew.-% sowie optional 0,01-1 Gew.-% Eisen, Nickel oder Cobalt und/oder 0,05 bis 3 Gew.-% Cadmium, Rest Silber, erhalten werden können. Die innere Oxidation wird in oxidierender Atmosphäre bei 650°C bis 750°C für 8 bis 26 Stunden durchgeführt.

30 [0007] Alle beschriebenen Herstellungsverfahren mittels innerer Oxidation werden unter Überdruck für einen vergleichsweise langen Zeitraum durchgeführt. Es wäre daher erstrebenswert, die Herstellung bei niedrigerem Druck wie zum Beispiel Normaldruck (d.H. ohne Anwendung von Überdruck) zu ermöglichen. Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung an sich bekannter silberbasierender Kontaktwerkstoffe bei niedrigerem Druck zur Verfügung zu stellen, ohne die vorteilhaften Eigenschaften der Werkstoffe signifikant zu beeinträchtigen.

35 [0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Materialien auf Basis von Silber, enthaltend die Schritte

- Bereitstellen einer ersten Legierung enthaltend Silber und mindestens einem oxidierbaren Legierungselement;
- Vergrößerung der Oberfläche der ersten Legierung enthaltend Silber und mindestens einem oxidierbaren Legierungselement, um eine zweite Legierung zu erhalten;
- Erste Wärmebehandlung der zweiten Legierung, wobei die Wärmebehandlung in einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, um eine dritte Legierung zu erhalten;
- Zweite Wärmebehandlung der dritten Legierung, wobei die Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt wird, um eine vierte Legierung zu erhalten.

45 **Kurze Beschreibung der Erfindung**

[0009]

1. Verfahren zur Herstellung von Materialien auf Basis von Silber, enthaltend die Schritte

- Bereitstellen einer ersten Legierung enthaltend Silber und mindestens einem oxidierbaren Legierungselement;
- Vergrößerung der Oberfläche der ersten Legierung enthaltend Silber und mindestens einem oxidierbaren Legierungselement, um eine zweite Legierung zu erhalten;
- Erste Wärmebehandlung der zweiten Legierung, wobei die Wärmebehandlung in einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, um eine dritte Legierung zu erhalten;

EP 2 447 379 A1

- Zweite Wärmebehandlung der dritten Legierung, wobei die Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt wird, um eine vierte Legierung zu erhalten.
- 5 2. Verfahren nach Punkt 1, wobei die erste Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 350°C bis 5°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung, insbesondere bei 650°C, durchgeführt wird.
- 10 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Wärmebehandlung für eine Zeitspanne von 15 Sekunden bis 3h durchgeführt wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Wärmebehandlung in einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, die Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Methan, Stickstoff, ein Edelgas oder deren Mischungen enthält.
- 20 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Wärmebehandlung in einem Strom einer reduzierenden Atmosphäre bei einem Druck von weniger als 2 bar durchgeführt wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die dritte Legierung nach der ersten Wärmebehandlung in einer reinen oder reduzierenden Atmosphäre auf eine Temperatur von weniger als 200°C, bevorzugt Raumtemperatur, abkühlt.
- 30 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die zweite Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 500°C bis zu einer Temperatur von 150°C unterhalb der Solidustemperatur, insbesondere 5°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung durchgeführt wird.
- 35 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die zweite Wärmebehandlung in zwei Temperaturstufen durchgeführt wird, wobei bei einer ersten Temperatur von 500°C bis 150°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung für eine erste Zeitspanne durchgeführt wird und bei einer Temperatur von 500°C bis 5°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung für eine zweite Zeitspanne durchgeführt wird und wobei die zweite Temperatur höher ist als die erste Temperatur.
- 40 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Zeitspanne 30 bis 240 Minuten und/oder die zweite Zeitspanne 10 Stunden bis 7 Tage beträgt.
- 45 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die zweite Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre enthaltend elementaren Sauerstoff, naszierenden Sauerstoff, Ozon, Stickstoff, Edelgas oder deren Mischungen durchgeführt wird.
- 50 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die zweite Wärmebehandlung in einem Strom einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre unter einem Druck von weniger als 2 bar durchgeführt wird.
- 55 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die Vergrößerung der Oberfläche der ersten Legierung durch Mahlen, Gasverdüsen, Flüssigkeitsverdüsen, Granulieren, Drahtziehen, Walzen von Blechen, Strangpressen, Zerschneiden, Extrudieren oder Strangpressen und deren Kombinationen bewirkt wird.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die zweite Legierung vor der Wärmebehandlung mit Silber beschichtet wird.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die zweite Legierung eine spezifische Oberfläche von 0,75 bis 100 cm²/g nach BET aufweist.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei das oxidierbare Legierungselement der ersten Legierung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Indium, Tellur, Wismut, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Gallium, Germanium, Selen, Mangan, Magnesium, Aluminium, Blei und deren Kombinationen.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Legierung bis zu 8 Gew.-% Zinn enthält.
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Legierung Indium und 8 Gew.-% bis 12 Gew.-% Zinn enthält.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Legierung 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% Indium enthält.
- 5 19. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Legierung 0,05 Gew.-% bis 4 Gew.-% Tellur enthält.
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Legierung Eisen, Nickel, Cobalt oder Kupfer, einzeln oder in Kombination miteinander in Mengen von jeweils 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-% enthält
- 10 21. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Legierung Zink statt Zinn enthält.
22. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die erste Legierung Wismut statt Tellur enthält.
- 15 23. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die vierte Legierung mindestens ein Oxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinnoxid, Indiumoxid, Telluroxid, Wismutoxid, Nickeloxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Galliumoxid, Germaniumoxid, Selendioxid, Mangandioxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid; Bleioxid und deren Mischungen enthält.
- 20 24. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die vierte Legierung mehr als 12 Gew.-% Oxid enthält.
- 25 25. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die vierte Legierung nach der zweiten Wärmebehandlung abkühlt.
26. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die vierte Legierung einer dritten Wärmebehandlung unterzogen wird, um eine fünfte Legierung zu erhalten
27. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die dritte Wärmebehandlung bei 900 bis 970°C für 2 bis 40, insbesondere 10 bis 20 Stunden unterzogen wird.
- 30 28. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte, wobei die vierte oder fünfte Legierung gepresst, gesintert und gegebenenfalls durch Strangpressen umgeformt wird.

Detaillierte Darstellung der Erfindung

- 35 [0010] Es wurde überraschend gefunden, dass eine Vergrößerung der Oberfläche und eine anschließende Wärmebehandlung in reduzierender Atmosphäre für eine ausreichende Aktivierung sorgt, um die innere Oxidation, welche während der zweiten Wärmebehandlung stattfindet, bei weniger als 2 bar Druck, insbesondere bei Normaldruck innerhalb von etwa 10 Stunden bis zu 7 Tagen zu ermöglichen. Die Zeitdauer hängt von Faktoren wie Legierungszusammensetzung, Sauerstoffpartialdruck, verwendeter Atmosphäre, der Oberfläche und der Temperatur ab.
- 40 [0011] Das oxidierbare Legierungselement der ersten Legierung ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Indium, Tellur, Wismut, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Gallium, Germanium, Selen, Mangan, Magnesium, Aluminium, Antimon, Blei, und deren Kombinationen. Die Gesamtmenge an oxidierbaren Legierungselementen beträgt im Allgemeinen 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%.
- 45 [0012] Vorzugsweise wird als oxidierbares Legierungselement Zinn in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorteilhaft mindestens 8 Gew.-% Zinn, eingesetzt, so dass Zinnoxidgehalte von 5 Gew.-% bis 18 Gew.-%, insbesondere Zinnoxidgehalte von 8 bis 14 Gew.-% nach der inneren Oxidation erhalten werden. Bei Zinngehalten von oberhalb 7 Gew.-%, insbesondere oberhalb 8 Gew.-% oder 9 Gew.-% wird vorteilhaft bis zu 5 Gew.-% Indium zugesetzt. Zink und Zinn sind sich hinreichend ähnlich, so dass in der vorliegenden Erfindung Zinn mit Zink substituiert werden kann. In diesem Fall, bei der Verwendung von Zink statt Zinn, ist der Zusatz von Indium oft nicht erforderlich.
- 50 [0013] Einsatz von Legierungen aus Silber und Zinn oder Silber und Zink ergeben Kontaktwerkstoffe, die bereits für viele Zwecke gut geeignet sind, auch bei Zinn- bzw. Zinkgehalten von 6,7 Gew.-% bis 8,5 Gew.-%.
- 55 [0014] Der Indiumgehalt kann von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% oder von 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% betragen. Vorteilhaft ist außerdem der Zusatz von Tellur in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 4 Gew.-%, vorteilhaft 0,05 Gew.-% bis 0,8 Gew.-% oder von 0,1 Ges.-% bis 1 Gew.-%. Statt Tellur kann auch Wismut prinzipiell in gleichen Mengen eingesetzt werden, besonders bevorzugt in Mengen von 0,005 Gew.-% bis 0,06 Gew.-%.
- [0015] Weitere vorteilhaft zugesetzte Elemente sind Eisen, Nickel, Cobalt oder Kupfer, einzeln oder in Kombination miteinander. Jedes dieser Elemente kann in Mengen von 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, vorteilhaft von 0,05 bis 0,2 oder von 0,03 bis 0,5 Gew.-% verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Nickel und Kupfer. Besonders bevorzugt werden

0,03 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Nickel oder 0,05 Gew.-% bis 0,9 Gew.-% Kupfer eingesetzt.

[0016] Diese Elemente (Eisen, Nickel, Cobalt, Kupfer) sind zusammen in Mengen von meist weniger als 1,5 Gew.-% vorhanden.

[0017] Die erste Legierung ist vorteilhaft eine Legierung aus 4-11 Gew.-% Zinn, 1-6 Gew.-% Indium, 0,05 bis 4 Gew.-% Tellur sowie optional 0,01-1 Gew.-% Eisen, Nickel, Cobalt oder deren Kombinationen, und/oder 0,05 bis 3 Gew.-% Cadmium, ad 100 Gew.-% Silber und unvermeidbare Verunreinigungen. Cadmium wird wegen dessen Giftigkeit heute meist nicht mehr verwendet und wird daher vorteilhaft nicht eingesetzt.

[0018] Insbesondere geeignet als erste Legierung sind Silberlegierungen aus 5,1 bis 9 Gew.-% Zinn, 1,5 bis 5 Gew.-% Indium, 0,05 bis 0,8 Gew.-% Tellur, optional mit 0,03 bis 0,5 Gew.-% Nickel, 0,05 bis 0,9 Gew.-% Kupfer und ad 100 Gew.-% Silber und unvermeidbare Verunreinigungen. Alternativ kann statt Tellur 0,005 bis 0,06 Gew.-% Wismut eingesetzt werden.

[0019] Weiter geeignet als erste Legierung sind Legierungen mit 5 Gew.-% bis 8 Gew.-% Zinn, 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Indium, 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Tellur, 0,05 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Eisen und ad 100 Gew.-% Silber und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0020] Insbesondere geeignet als erste Legierung sind Silberlegierungen aus 5,1 bis 9 Gew.-% Zinn, 1,5 bis 5 Gew.-% Indium, 0,05 bis 0,8 Gew.-% Tellur, optional mit 0,03 bis 0,5 Gew.-% Nickel, 0,05 bis 0,9 Gew.-% Kupfer und ad 100 Gew.-% Silber und unvermeidbare Verunreinigungen. Alternativ kann statt Tellur 0,005 bis 0,06 Gew.-% Wismut eingesetzt werden.

[0021] Weiter geeignet als erste Legierung sind Legierungen mit 5 Gew.-% bis 8 Gew.-% Zinn, 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Indium, 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Tellur, 0,05 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Eisen und ad 100 Gew.-% Silber und unvermeidbare Verunreinigungen; oder

5 Gew.-% bis 8 Gew.-% Zinn, 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Indium, 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Tellur, 0,05 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% Cobalt und ad 100 Gew.-% Silber und unvermeidbare Verunreinigungen;

oder

5,2 Gew.-% bis 8 Gew.-% Zinn, 2,8 Gew.-% bis 3,9 Gew.-% Indium, 0,5 Gew.-% bis 0,75 Gew.-% Tellur, 0,08 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% Nickel und ad 100 Gew.-% Silber und unvermeidbare Verunreinigungen;

oder

5,2 Gew.-% bis 8 Gew.-% Zinn, 2,8 Gew.-% bis 3,9 Gew.-% Indium, 0,5 Gew.-% bis 0,75 Gew.-% Tellur, 0,05 Gew.-% bis 0,9 Gew.-% Kupfer und ad 100 Gew.-% Silber und unvermeidbare Verunreinigungen; oder

30 5 Gew.-% bis 8 Gew.-% Zinn, 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Indium, 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Tellur, 0,05 Gew.-% bis 0,9 Gew.-% Kupfer und ad 100 Gew.-% Silber und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0022] Derartige Zusammensetzungen und daraus resultierende Kontaktwerkstoffe sind im Prinzip bekannt.

[0023] Die Vergrößerung der Oberfläche der ersten Legierung kann durch Mahlen, Gasverdüsen, Flüssigkeitsverdüsen, Granulieren, Drahtziehen, Walzen von Blechen, Strangpressen, Zerschneiden, Extrudieren, Strangpressen und deren Kombinationen bewirkt werden. Beispielsweise kann die erste Legierung zu Draht oder einem Blechprofil stranggepreßt und anschließend zerschnitten werden, oder es können Bleche bzw. Platten gewalzt und anschließend in Streifen geschnitten werden. Hierbei ist einerseits eine Vergrößerung der Oberfläche wichtig, aber auch eine Verringerung der Dicke der von außen mit Sauerstoff zu durchdringenden Dicke der Metallpartikel, welche der inneren Oxidation in der zweiten Wärmebehandlung unterworfen werden sollen. In einer spezifischen Ausgestaltung der Erfindung weist die zweite Legierung eine spezifische Oberfläche von 0,75 bis 100 cm²/g nach BET auf. In einer weiteren spezifischen Ausgestaltung der Erfindung kann die zweite Legierung mit Silber beschichtet werden. Hier kann beispielsweise ein Metallprofil stranggepresst, mit Silber in an sich bekannter Weise beschichtet (beispielsweise plattiert) und dann weiter dem Verfahren der Erfindung unterworfen werden, so dass mit dem Verfahren der Erfindung sogar direkt ein Kontaktwerkstück erhalten wird, welches entweder als Halbzeug oder sogar als Endprodukt zur direkten Verwendung in einem Schaltgerät geeignet ist.

[0024] Die erste Wärmebehandlung wird unter reduzierenden Bedingungen bei einer Temperatur von mindestens 350°C durchgeführt. Die Obergrenze der Temperatur für diesen Verfahrensschritt liegt bei 5°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten oder zweiten Legierung. Im Allgemeinen ist ein Temperaturbereich von etwa 550°C bis 700°C, insbesondere 630°C bis 670°C, beispielhaft 650°C, geeignet. Diese erste Wärmebehandlung wird für eine Zeitspanne von 15 Sekunden bis 3 Stunden, insbesondere 30 Minuten bis 90 Minuten durchgeführt. Eine längere Wärmebehandlung ist unschädlich, bringt aber meist keine weiteren Vorteile mit sich. Die Wärmebehandlung der zweiten Legierung wird unter einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt. Als reduzierende Atmosphäre geeignet sind beispielsweise Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Methan, Stickstoff, Edelgas oder deren Mischungen. Vorzugsweise wird Wasserstoff oder eine Mischung von Wasserstoff mit einem Inertgas wie Stickstoff oder einem Edelgas verwendet. Preiswert ist Formiergas einsetzbar, welches als Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff, meist mit einem Wasserstoffgehalt von 5% bis 25%, insbesondere von 5% bis 10% kommerziell erhältlich ist. Der Druck bei der ersten Wärmebehandlung beträgt weniger als 2 bar, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Am einfachsten ist meist eine Verfahrensweise, bei welcher die zweite Legierung in einem Strom der reduzierenden Atmosphäre, also z.B. Formiergas,

bei Normaldruck wärmebehandelt wird. Durch diesen Verfahrensschritt wird die dritte Legierung erhalten, welche im Anschluß an die erste Wärmebehandlung vorteilhaft in einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre auf eine Temperatur von kleiner als 200°C, bevorzugt Raumtemperatur, abgekühlt wird.

[0025] Sodann erfolgt die zweite Wärmebehandlung, die direkt im Anschluß erfolgen kann. Die dritte Legierung muß nicht unmittelbar weiterverarbeitet werden und kann eine begrenzte Zeit auch an Luft gehandhabt oder aufbewahrt werden und zu einem späteren Zeitpunkt diesem Verfahrensschritt unterworfen werden. Eine rasche Weiterverarbeitung, insbesondere direkt im Anschluß an die erste Wärmebehandlung ist jedoch vorteilhaft. So kann in einem batchweisen Verfahren beispielsweise die erste Wärmebehandlung in einem Retortenofen durchgeführt werden, nach dem Abkühlen wird die reduzierende Atmosphäre durch eine oxidierende Atmosphäre ersetzt und die zweite Wärmebehandlung durchgeführt, so dass kein Kontakt mit der Luft stattfindet. Alternativ kann die erste Wärmebehandlung in einem Durchschubofen mit einem Temperaturgradienten durchgeführt werden. Hierbei wird üblicherweise das Reaktionsgut z.B. in einem Graphitiegel durch den Ofen geschoben. Nach den Durchlaufen des Durchschubofens in einer reduzierenden Atmosphäre kann der Tiegel nach Abkühlen auf 200°C oder darunter entnommen werden und nach kurzer Zeit an der Luft einen zweiten Durchschubofen mit einer oxidierenden Atmosphäre zur Durchführung der zweiten Wärmebehandlung durchlaufen. Bei dieser Vorgehensweise findet ein mehr oder weniger langer Kontakt mit der Luft statt.

[0026] Bei dieser zweiten Wärmebehandlung findet die innere Oxidation der dritten Legierung in einer oxidierenden Atmosphäre statt und es wird die vierte Legierung erhalten. Diese innere Oxidation bewirkt die Umwandlung einer Legierung in einen Verbundwerkstoff aus Silber und den Oxiden der oxidierbaren Legierungselementen (hier als vierte Legierung bezeichnet). Die zweite Wärmebehandlung wird bei einer Temperatur von mindestens etwa 500°C durchgeführt. Maximal sollte bei 150°C unterhalb der Solidustemperatur gearbeitet werden, vorteilhaft bei bis zu 5°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten, zweiten oder dritten Legierung. Diese Temperaturen unterscheiden sich nicht wesentlich, da die erste, zweite und dritte Legierung chemisch im Wesentlichen gleich sind. Im Allgemeinen wird die zweite Wärmebehandlung bei Temperaturen von etwa 500°C bis etwa 800°C, vorteilhaft 600°C bis 750°C, insbesondere 650°C bis 730°C durchgeführt. Die Wärmebehandlung wird fortgesetzt, bis die innere Oxidation vollständig abgelaufen ist. Die Zeitspanne der zweiten Wärmebehandlung beträgt etwa 10 Stunden bis etwa 7 Tage, vorteilhaft 12 bis 72 Stunden, insbesondere 12 bis 48 Stunden, beispielsweise 24 Stunden. Die Zeitspanne kann aber auch je nach Auswahl der Verfahrensparameter und der Legierungszusammensetzung berechnet oder im Verlauf der Reaktion verfolgt werden. Die Reaktion lässt sich gut gravimetrisch verfolgen. Der Abschluß der Reaktion kann im fertigen (Zwischen-)Produkt durch die Anfertigung eines Schliffs und lichtmikroskopische Untersuchung festgestellt werden.

[0027] Die zweite Wärmebehandlung kann im Prinzip in allen Öfen durchgeführt werden, welche unter den Temperaturen, Atmosphären und Zeiten benutzbar sind. Die dritte Legierung kann hierzu in verschiedenen Gefäßen den Bedingungen der zweiten Wärmebehandlung ausgesetzt werden, beispielsweise kann die dritte Legierung als Schüttung von Pulver bzw. Granalien, Draht- oder Blechabschnitten in einem offenen Tiegel, Keramikiegel oder Metallbehälter der zweiten Wärmebehandlung unterworfen werden, wobei ein poröser, lockerer Sinterkörper bzw. Formkörper entsteht. Insbesondere bei Blech- oder Drahtabschnitten kann aber auch eine Vereinzelung in einem Reaktionsbehälter erfolgen oder aber die Wärmebehandlung in einem Drehrohrofen durchgeführt werden. Hierdurch wird der Kontakt mit der oxidierenden Atmosphäre optimiert und eine rasche und vollständige innere Oxidation erleichtert.

[0028] Die zweite Wärmebehandlung wird in einer oxidierenden Atmosphäre, vorteilhaft einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre enthaltend elementaren Sauerstoff (O_2), naszierenden Sauerstoff, Ozon, Stickstoff, Edelgas oder deren Mischungen durchgeführt. Vorteilhaft sind Sauerstoff oder Luft. Die zweite Wärmebehandlung wird bei einem Druck von weniger als 2 bar durchgeführt, vorteilhaft in etwa bei Normaldruck. Am einfachsten ist es oft, die zweite Wärmebehandlung in einem Strom der sauerstoffhaltigen Atmosphäre (also Luft oder Sauerstoff) in etwa bei Normaldruck wie z.B. unter Umgebungsdruck durchzuführen. Hierbei liegt der Partialdruck an Sauerstoff bei mindestens 80% des Gesamtdrucks.

[0029] Vorteilhaft wird die zweite Wärmebehandlung in zwei Temperaturstufen durchgeführt, wobei diese bei einer ersten Temperatur im Bereich von mindestens 500°C bis maximal 150°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung für eine erste Zeitspanne durchgeführt wird und bei einer zweiten Temperatur von 500°C bis 40°C unterhalb der Solidustemperatur, aber maximal bis 5°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung für eine zweite Zeitspanne durchgeführt wird.

[0030] Auch bei dieser Verfahrensvariante wird bei einem Druck von weniger als 2 bar, vorteilhaft in etwa bei Normaldruck gearbeitet und vorteilhaft in einem Strom der sauerstoffhaltigen Atmosphäre (also Luft oder Sauerstoff) bei etwa Normaldruck wie z.B. unter Umgebungsdruck. Hierbei liegt der Partialdruck an Sauerstoff ebenfalls bei mindestens 80% des Gesamtdrucks.

[0031] Die zweite Temperatur ist höher, als die erste Temperatur und beträgt etwa 500°C bis etwa 800°C, vorteilhaft 600°C bis 750°C, insbesondere 650°C bis 730°C. In diesem Fall beträgt die erste Zeitspanne 30 bis 240 Minuten und die zweite Zeitspanne 10 Stunden bis 7 Tage vorteilhaft 12 bis 72 Stunden, insbesondere 12 bis 48 Stunden, beispielsweise 24 Stunden. Wie oben beschrieben kann die erforderliche Zeitspanne berechnet oder aber der Reaktionsverlauf meßtechnisch verfolgt werden, beispielsweise durch Gravimetrie, bis die Reaktion abgeschlossen ist. Beispielsweise

ist die innere Oxidation bei Verwendung eines Drahts mit einer Dicke von 2,1 mm nach etwa 100 Stunden abgeschlossen, bei einem Draht einer Dicke von 1,4 mm schon bei 60 Stunden, wenn von einem Material mit 14 Gew.-% Gesamttoxidgehalt ausgegangen wird. Bei einem Gesamttoxidgehalt von 10 Gew.-% ist die erforderliche Reaktionszeit ca. 30 % kürzer.

[0032] Nach der zweiten Wärmebehandlung liegt die vierte Legierung vor. Die vierte Legierung enthält mindestens ein Oxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinnoxid, Indiumoxid, Telluroxid, Wismutoxid, Nickeloxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Galliumoxid, Germaniumoxid, Selendioxid, Mangandioxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Bleioxid und deren Mischungen. Diese Oxide sind im Verlauf der zweiten Wärmebehandlung, während der die innere Oxidation stattfand, aus den Legierungsbestandteilen der dritten Legierung entstanden. Die vierte Legierung enthält vorteilhaft mehr als 12 Gew.-% Oxid. Die vierte Legierung wird nach der zweiten Wärmebehandlung abgekühlt, meist auf eine Temperatur von weniger als 200°C oder auf Raumtemperatur.

[0033] Da die vierte Legierung wegen der fein verteilten Oxide oft sehr hart ist und kaum weiterverarbeitet werden kann, wird diese vierte Legierung vorzugsweise einer dritten Wärmebehandlung unterzogen wird, um eine fünfte Legierung zu erhalten. Die dritte Wärmebehandlung wird bei 900°C bis 970°C, oder 910°C bis 960°C durchgeführt. Die dritte Wärmebehandlung wird für 2 bis 40, insbesondere 10 bis 20 Stunden durchgeführt. Hierbei tritt eine Ostwald-Reifung der feinverteilten Oxide auf, wodurch Leitfähigkeit und Duktilität erhöht werden, so dass die Verarbeitbarkeit erheblich verbessert wird. Diese dritte Wärmebehandlung wird

[0034] Je nach Verarbeitbarkeit der vierten Legierung ohne eine dritte Wärmebehandlung kann die vierte oder fünfte Legierung weiterverarbeitet werden, um Kontaktwerkstücke herzustellen. Hierzu wird die vierte oder gegebenenfalls die fünfte Legierung strang gepresst und durch plattierwalzen oder Drahtzug weiter verformt, abhängig von der Form der gewünschten Kontaktwerkstücke.

Beispiele:

[0035] Die in den Tabellen aufgeführten Silberlegierungen werden in einem Induktionsofen erschmolzen und zu Bolzen gegossen. Die angegebenen Gehalte an oxidierbaren Legierungslementen sind in Gew.-% angegeben, der Silbergehalt beträgt ad 100 Gew.-%. Diese Bolzen werden zu Drähten mit einem mittleren Durchmesser von etwa 2 mm stranggepreßt und zu Abschnitten von etwa 7 mm Länge zerschnitten. Anschließend wurden diese Drahtabschnitte in einem Kammerofen in einem Strom von Formiergas mit einem Wasserstoffgehalt von 5% bei Umgebungsdruck einer ersten Wärmebehandlung (1. WB) unter den in der Tabelle angegebenen Zeiten (t) und Temperaturen (T) unterzogen, dann der Ofen abgeschaltet und die Abkühlung unter strömendem Formiergas auf weniger als 200°C gestattet, dann in fließendem, reinen Sauerstoff wieder erhitzt und der zweiten Wärmebehandlung (2. WB) unter den in der Tabelle angegebenen Zeiten (t) und Temperaturen (T) unterzogen. Anschließend wurde gegebenenfalls eine dritte Wärmebehandlung unter Luft durchgeführt, (3. WB) unter den in der Tabelle angegebenen Zeiten (t) und Temperaturen (T) unterzogen. Zeiten sind in Stunden, Temperaturen in Grad Celsius angegeben. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt zu einem ca 6mm dicken Draht stranggepreßt und über Drahtzug auf Enddurchmesser von 1 - 2mm weiter verarbeitet. Alle Legierungen zeigten unter den angegebenen Reaktionsbedingungen vollständigen Umsatz der oxidierbaren Legierungselemente, was durch lichtmikroskopische Schliffbilder bestätigt wurde.

Nr.	Sn	Zn	In	Te	Ni	Fe	Co	Cu	1. WB		2. WB Stufe 1		2. WB Stufe 2		3. WB	
									t	T	t	T	t	T	t	T
1	6,5		3,9	0,6	0,1				1	660	2	650	100	730	24	920
2	5,2		2,8		0,1				1	660	2	630	80	750	24	920
3	6,5		3,9	0,6		0,1			1	660	2	650	100	730	24	920
4	5,2		2,8			0,1			1	660	2	650	80	750	24	920
5	6,5		3,9	0,6			0,1		1	660	2	650	100	730	24	920
6	5,2		2,8				0,1		1	660	2	650	80	750	24	920
7	6,5		3,9	0,6				0,1	1	660	2	650	100	730	24	920
8	5,2		2,8					0,1	1	660	2	650	80	750	24	920
9	7,5								1	600	3	620	60	780	24	950
10	7,5								1	600	2	680	60	780		
11		8,2							1	660	2	650	90	730		

(fortgesetzt)

Nr.	Sn	Zn	In	Te	Ni	Fe	Co	Cu	1. WB		2.WB Stufe 1		2.WB Stufe 2		3.WB		
									t	T	t	T	t	T	t	T	
5	12		8,2						2	660	2	650	90	730	24	920	
10	15	5,1		3,1	0,4			0,3	2	640	3	680	80	750			
15	16	6,0		3,1	0,4			0,2	2	640	3	660	90	740			
20	17	6,9		3,1	0,4			0,3	2	640	3	620	120	720			
25	18	8,0		3,0	0,4			0,3	2	640	3	620	150	700	12	930	
30	19	7,0		1,5	0,4			0,2	2	640	3	680	80	750	12	930	
35	20	7,0		5,0	0,4			0,3	2	640	3	600	160	700			
40	21	7,0		3,1	0,4			0,2	1	660	2	650	90	730	24	910	
45	22	7,0		3,1	0,4	0,04		0,3	1	660	2	650	90	730	24	910	
50	23	7,0		3,1	0,4	0,3		0,3	1	600	3	640	90	730	24	910	
55	24	7,1		3,0	0,4	0,4		0,3	1	600	3	640	90	730	24	920	
60	25	7,1		3,0	0,4	0,5		0,3	1	660	3	640	90	730	24	920	
65	26	7,0		3,1	0,4		0,3	0,3	1	660	3	640	90	730	24	920	
70	27	7,0		3,1	0,4			0,4	0,3	1	660	3	640	90	730	24	920
75	30	4,1		2,0	0,3				1	660	2	640	60	750	24	920	
80	31	7,0		2,1	0,3				1	600	2	640	60	750	24	920	
85	32	10,8		1,9	0,3				1	660	3	630	180	690	24	920	
90	33	6,9		2,2	0,3		0,9		1	660	2	650	80	740	24	920	
95	34	6,8		1,9	0,3	0,3			1	660	2	660	60	750			
100	35	7,1		2,0	0,3	0,16	0,25		1	660	2	650	80	740			
105	36	7,0		2,1	0,3	0,04		0,24		1	660	2	650	80	740		
110	37	7,0		2,1	0,3	0,12	0,11	0,10		2	650	2	650	80	740	24	920
115	38	7,2		2,0			0,5		2	650	2	660	70	740			

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Materialien auf Basis von Silber, enthaltend die Schritte
 - Bereitstellen einer ersten Legierung enthaltend Silber und mindestens einem oxidierbaren Legierungselement;
 - Vergrößerung der Oberfläche der ersten Legierung enthaltend Silber und mindestens einem oxidierbaren Legierungselement, um eine zweite Legierung zu erhalten;
 - Erste Wärmebehandlung der zweiten Legierung, wobei die Wärmebehandlung in einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, um eine dritte Legierung zu erhalten;
 - Zweite Wärmebehandlung der dritten Legierung, wobei die Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt wird, um eine vierte Legierung zu erhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erste Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 350°C bis zu einer Temperatur von 5°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung, für eine Zeitdauer von 15 Sekunden bis 3h durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die erste Wärmebehandlung in einer reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, die Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Methan, Stickstoff, ein Edel-

EP 2 447 379 A1

gas oder deren Mischungen enthält und in einem Strom der reduzierenden Atmosphäre bei einem Druck von weniger als 2 bar durchgeführt wird.

- 5 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die zweite Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 500°C bis zu einer Temperatur von 5°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung durchgeführt wird; oder die zweite Wärmebehandlung in zwei Temperaturstufen durchgeführt wird, wobei bei einer ersten Temperatur von 500°C bis 150°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung für eine erste Zeitspanne durchgeführt wird und bei einer Temperatur von 500°C bis 5°C unterhalb der Solidustemperatur der ersten Legierung für eine zweite Zeitspanne durchgeführt wird und wobei die zweite Temperatur höher ist als die erste Temperatur.
- 10 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die erste Zeitspanne 30 bis 240 Minuten und/oder die zweite Zeitspanne 10 Stunden bis 7 Tage beträgt.
- 15 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die zweite Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre enthaltend elementaren Sauerstoff, naszierenden Sauerstoff, Ozon, Stickstoff, Edelgas oder deren Mischungen unter einem Druck von weniger als 2 bar durchgeführt wird.
- 20 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das oxidierbare Legierungselement der ersten Legierung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Indium, Tellur, Wismut, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Gallium, Germanium, Selen, Mangan, Magnesium, Aluminium, Blei und deren Kombinationen.
- 25 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die erste Legierung bis zu 8 Gew.-% Zinn oder Zink, oder 8 Gew.-% bis 12 Gew.-% Zink, oder 8 Gew.-% bis 12 Gew.-% Zinn in Kombination mit Indium in Mengen von vorteilhaft 2 bis 15 Gew.-% enthält.
- 30 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die erste Legierung 0,05 Gew.-% bis 4 Gew.-% Tellur oder Wismut enthält.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die vierte Legierung einer dritten Wärmebehandlung, vorteilhaft bei 900 bis 970°C für 2 bis 40 Stunden unterzogen wird, um eine fünfte Legierung zu erhalten

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 10 01 4118

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 4 472 211 A (SHIBATA AKIRA [JP]) 18. September 1984 (1984-09-18) * Spalte 3, Zeilen 12-37 * ----- X US 3 970 451 A (DAVIES TERENCE ARDERN) 20. Juli 1976 (1976-07-20) * Spalte 3, Zeilen 1-12 * * Spalte 6, Zeile 12 - Spalte 7, Zeile 7 * * Ansprüche 1-3 * ----- A US 3 933 485 A (SHIBATA AKIRA) 20. Januar 1976 (1976-01-20) * das ganze Dokument * -----	1-10 1,2,4,5, 9	INV. C22C1/04 C22C1/10 C22C32/00 C22C5/06 C22F1/02 C22F1/14
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
			C22C C22F
5	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
	Den Haag	31. März 2011	Forestier, Gilles
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 01 4118

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-03-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 4472211	A	18-09-1984	JP	1641168 C		18-02-1992	
			JP	2058331 B		07-12-1990	
			JP	58213846 A		12-12-1983	
<hr/>		<hr/>		US 3970451 A 20-07-1976 KEINE		<hr/>	
<hr/>		<hr/>		US 3933485 A 20-01-1976 AU 7065474 A 08-01-1976		<hr/>	
				CA 1019598 A1 25-10-1977			
				DE 2428147 A1 06-02-1975			
				FR 2237969 A1 14-02-1975			
				GB 1476478 A 16-06-1977			
				HK 64981 A 08-01-1982			
<hr/>							

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5207842 A [0003]
- US 4243413 A [0005]
- EP 508055 A [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **SAKAI et al.** *Holm Conferences on Electrical Contacts*, 1982, 77-85 [0004]