



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90107574.4

[51] Int.Cl⁵

H01B 1/02

[43] 公开日 1991年7月31日

[22]申请日 90.9.10

[30]优先权

[32]90.1.19 [33]JP [31]2-9909

[71]申请人 中外电气工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 饭田昌治

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 黄泽雄

H01H 1/02 C22C 5/06

说明书页数: 6 附图页数:

[54]发明名称 电接触材料的内氧化方法和由该方法生产的材料

[57]摘要

锡含量超过4.5%(重量)的银合金,在其中尽可能少的锆的协助下经内氧化后制得电接触材料。在高压氧气气氛中,也就是在10至200atm的条件下进行内氧化,合金中所含有的锡能够完全地、均匀地内氧化。

43

权 利 要 求 书

1. 由银合金的内氧化以获得电接触材料的内氧化方法, 其中, 所述的合金由大于 4.5% (重量) 至 12% (重量) 的 Sn, 0.05~0.1% (重量) 的锆以及余量为银所组成, 该合金在氧气压力为 10 atm 至 200 atm 下内氧化。

2. 如权利要求 1 所述的内氧化方法, 其中, 在所述的合金中加入一种或多种铁族元素 Ni、Co 和 Fe, 其加入量为 0.001~1% (重量)。

3. 由含有 4.5~12% (重量) 的锡、0.05~0.1% (重量) 的锆和余量为银组成的合金制备的电接触材料, 所述的材料在压力为 10~200 atm 的氧气气氛下被内氧化。

4. 如权利要求 3 所述的电接触材料, 其中, 在所述的合金中加入一种或多种铁族元素 Ni、Co 和 Fe, 其加入量为 0.001~1% (重量)。

电接触材料的内氧化方
法和由该方法生产的材料

本发明涉及一种通过银—溶质金属合金的内氧化来制备电接触材料的方法，借由这种内氧化作用，银基质内的溶质金属转化成金属氧化物，而该氧化物使合金具有高的耐熔性。本发明还涉及这种电接触材料、银基质，它们是按本发明的方法生产的。

银—锡氧化物合金是目前广泛采用的电接触材料，其基质为银，溶质金属为锡，锡又经内氧化作用形成锡的氧化物。

类似地，银—镉氧化物合金也是已知的有效的电接触材料，但与银—锡氧化物合金相比较，由于镉对人体健康的危害以及从防止污染的角度考虑，较少使用银—镉氧化物合金。

但是，通过内氧化方法制备银—锡氧化物时存在一个问题，即，当一种合金中的银基质含锡量超过 4·5%（重量）时，其中的锡很难全部被穿过银基质的外层而进入基质内部的氧进行内氧化。

为了解决这一问题，有必要在银—锡合金中加入辅助溶质金属，该溶质金属的扩散速度较快，固而能快速地将氧携带和输送到银基质的内部。一个典型的此类辅助溶质金属为铟。按 U. S. P. No. 3, 933, 485 所述银—锡—铟系合金是经内氧化而得到优异的电接触材料的合金。在该美国专利中描述的电接触材料是目前工业上使用的最好的电接触材料之一。这些材料是通过将含 5—10%（重量）的锡和 1·0—6%（重量）的铟和银基合金经氧化作用而制得的。

但是，即使是加入如上所述的作用效果很好的辅助溶质金属，要将含锡量超过 4·5%（重量）的银基合金中的锡非常均匀地内氧化是不容易的。有时，锡氧化物倾向于在银基质表面上附近大量离析，而在基质内部则消耗殆尽。除此缺点外，铟氧化物还是相对较弱的氧化物。

因此，如果可能的话，希望在不使用铟的情况下，内氧化银基质中的锡。

鉴于上述背景，本发明人找到了一种在不使用任何其他辅助溶质金属，例如铟，或至少是使用极微量的辅助溶质金属的情况下，完全地、均匀地内氧化银—锡合金的方法。这种极微量的辅助溶质金属为锆（Zr）。

锆在银中的固体溶解度非常小。因此，当熔化的 Ag—Sn—Zr 合金冷却至固相时，该合金中含有的 Zr 几乎全部均匀地分散沉积在 Ag—Sn 合金结构的固相中。在 500~700℃ 间的氧化温度下，当 Zr 原子沉积时或是在与 Sn 形成金属间化合物的地方沉积时，锆原子保留在银基质中，对 Sn 的氧化和沉积起成核作用。因此，本发明中，Zr 用作协助 Ag 基质中的 Sn 发生内氧化的辅助溶质金属元素，其用量尽量小，或者说是极微量的。考虑到锆的氧化物并不是弱的氧化物，锆的使用也是有利的，而且锆氧化物的耐熔性较锡氧化物的耐熔性更好。

为使 Ag—Sn 系合金发生内氧化而使用 Zr 时，应该注意的是日本早期专利公开号 No. 51-121795 的专利文献披露了一种 Ag—Sn 6%—Zr 0·5% 合金的内氧化的一个实施例。但本发明人发现在该实施例中，当 Zr 的用量为本发明所述的微量，例如

为 $0.05 - 0.1\%$ （重量）时，它不可能在整个银基质中将其含量超过 4.5% （重量）的锡完全地、均匀地内氧化成锡的氧化物，该锡的氧化物以极细的颗粒均匀地沉积。

因此，本发明人作了大量的各种实验并且发现，即使是Zr的用量小到 $0.05 - 0.1\%$ （重量）的极微量时，含锡量大于 4.5% （重量）至 12% （重量）（接近锡在银中的固体溶解度上限）的Ag-Sn合金，当内氧化的氧压力相当高，比如说10个大气压时，能够被完全内氧化。

也就是说，本发明提供了一种将银合金完全内氧化的方法，该合金由 4.5% （重量）至 12% （重量）的锡和余量为银组成，在上述合金中加入 0.05% （重量）到 0.1% （重量）的微量锆，而且该合金是在氧压力大于10个大气压的条件下内氧化的。本发明也提供了由该方法获得的电接触材料。

如上所述，尽管本发明方法可以有效地将上述特定组成的Ag-Sn合金完全地内氧化，如果内氧化是在氧压力大于10个大气压的条件下进行的，从工业生产规模上来说，鉴于费用 and 安全性因素，不必要采用非常高的氧压力。有鉴于此，同时也为了防止Ag在内氧化过程中变成液态（在约400个大气压下），本发明选择工业上可获得的200个大气压的氧压力作为可采用的最高压力。

优选实施例

用下面的实施例对本发明进行进一步具体的描述。

(1) Ag-Sn 6%（重量）- Zr 0.2%（重量）

为了证实本发明人的上述发现，即：含锡量超过 4.5% （重量）的银合金不能仅仅靠加入微量的锆完全地内氧化，将组成为(1)

的合金熔化并形成—个直径为120mm、长为40mm的金属锭，将该金属锭热压成厚度为30mm、宽为50mm的长方形条，然后将该条切割成每根长度为500mm的条，这些条的上下表面各削去3mm，得到厚度为24mm、宽为510mm、长为500mm的长方形条。

在上述的每根长方形条的下表面上粘—层厚度为2.5mm的纯银，粘上纯银后的长方形条经滚压后，厚度变成1.2mm。经切口直径为6mm的冲压机冲压后，得到背面由纯银贴面的盘形接触材料，该盘形电接触材料的厚度为1.2mm，直径为6mm。

在氧气压力为7个大气压，加热至620℃的条件下，将这些盘型电接触材料内氧化24小时。

显微镜下观察接触材料(1)的纵截面。从显微镜下可观察到由金属氧化物离析在合金表面附近所形成的次级结构阻止氧气穿入到合金内部，因而阻止了合金内部更深层的氧化。

(2) Ag—Sn 6% (重量)—ZrO·05% (重量)

(3) Ag—Sn 8% (重量)—ZrO·1% (重量)—Ni
0.2% (重量)

采用与制备如上所述的合金(1)相类似的方法制备本发明具有上述组成的合金(2)(3)，制得的接触材料为盘形，背面用纯银贴面，盘的直径为6mm，厚度为1.2mm。它们用与上述(1)相类似的方法进行内氧化，但是氧气压力为30个大气压。

对内氧化后的接触材料的纵截面的显微观察结果表明：接触材料在其全部区域内具有随金属氧化物均匀分散的结构，这与以下所述的接触材料(4)相类似，且内氧化很完全。

(4) Ag-Sn 0.5% (重量) - Cd 13% (重量)

为对比起见, 制备了常规的合金(4)。尽管这种合金中含有有害的镉, 但它是一种已知的具有很好地和均匀地内氧化的结构的合金, 而且事实上, 它也是目前导电性能良好的优异的电接触材料。

合金(4)采用与合金(1)类似的方法, 在常压的氧气气氛下内氧化。

上述的经内氧化的接触材料(2)和(3)以及(4)的硬度(HRF)及导电率(IACS%)数据如下:

	硬 度	导电率
(2)	100	60
(3)	86	64
(4)	75	55

由抗熔接试验(试验条件: 电压为DC 240V, 起始电流(电流电容器的放电电流)强度为700A, 接触压力为200g, 实验次数为20次)测得的熔接次数如下:

(2)	0
(3)	0
(4)	5

由ASTM试验方法(试验条件: 电压为AC 200V, 电流强度为50A, 接触压力为400g, 释放力为600g)测得的消耗量(mg)数据如下:

(2)	12
(3)	11
(4)	20

由上可知，本发明可提供由 Ag-Sn 系合金经由内氧化得到的电接触材料，由于金属氧化物极细而且均匀地分散于 Ag 基质中，因此作为电接触材料时，其电性能特别优异。

本发明的合金中，如从上述的实施例 (3) 中可以看到的那样，可以加入一种或多种铁族元素 (Ni、Co 和 Fe)，这仅仅是为了得到具有更细化的合金结构。但是这些元素的加入既不加速也不协助合金的内氧化。