

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 142 661 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(51) Int Cl.7: **B22F 9/24**, C22C 32/00,
H01H 1/02

(21) Anmeldenummer: **01107637.9**

(22) Anmeldetag: **28.03.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **06.04.2000 DE 10017282**

(71) Anmelder: **dmc2 Degussa Metals Catalysts
Cerdec AG
60287 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Müller, Mechthild
63594 Hasselroth (DE)**
• **Rühlicke, Dietrich, Dr.
09599 Freiberg (DE)**
• **Heringhaus, Frank, Dr.
63755 Alzenau (DE)**
• **Wolmer, Roger
63571 Gelnhausen (DE)**
• **Goia, Dan V.
Branchburg, NJ 08876 (US)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Verbundpulvern auf Basis Silber-Zinnoxid und deren Verwendung zur Herstellung von Kontaktwerkstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundpulvern auf Basis Silber-Zinnoxid durch chemischreduktive Fällung des Silbers auf partikelförmiges Zinnoxid, bei dem zur Fällung des Silbers zu einer wäßrigen Suspension des Zinnoxids bei intensiver Durchmischung gleichzeitig aber unter getrennter Zuführung je eine Lösung einer Silberverbindung und eine Lösung eines Reduktionsmittels in stöchiometrisch

äquivalenter Menge kontinuierlich über den Reaktionsverlauf hinweg zugegeben werden.

Die erhaltenen Verbundpulver, die zu Kontaktwerkstoffen verarbeitet werden können, weisen eine sehr hohe Homogenität auf. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Verbundpulvern und Kontaktwerkstoffen auf Basis von mit Indiumoxid dotiertem Silber-Zinnoxid.

EP 1 142 661 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundpulvern auf Basis Silber-Zinnoxid und daraus hergestellte Kontaktwerkstoffe.

[0002] Werkstoffe für elektrische Kontakte der Energietechnik bestehen in der Regel aus Silber und bestimmten metallischen und/oder oxidischen Zusätzen. Diese werden überwiegend auf pulvermetallurgischem Wege hergestellt.

[0003] Das Anwendungsprofil derartiger Kontaktwerkstoffe wird maßgeblich vom Schaltgerätetyp, der Höhe des Schaltstromes und der elektrischen Belastungsart bestimmt. Aus den Einsatzbedingungen leiten sich generelle Forderungen nach niedrigem elektrischen Verschleiß, also hoher Abbrandfestigkeit, und geringer Verschweißkraft bei gleichzeitig niedrigem Kontaktwiderstand ab.

[0004] Für an Luft schaltende Schütze der Niederspannungs-/ Starkstrom-Technik dominiert im Schaltstrombereich 100 bis 3000 A der Einsatz von Werkstoffen auf Basis Silber-Zinnoxid, wobei der Oxidgehalt in der Praxis meist zwischen 8 und 12 Gew.% liegt. Derartige Kontaktwerkstoffe weisen in der Praxis eine akzeptable Abbrandfestigkeit sowie eine ausreichende Sicherheit gegenüber Einschaltverschweißungen und vergleichsweise geringe Materialwanderung bei gleichzeitig niedrigem Kontaktwiderstand und günstigem Übertemperaturverhalten sowie praxismgerechte Verarbeitungseigenschaften auf.

[0005] Die Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften dieser Ag-SnO₂-Werkstoffe sowie die Erweiterung ihres Anwendungsbereiches ist ständige Motivation für weitere Werkstoff- und Technologieentwicklungen. Dabei stehen Variationen des Hauptoxides, der weiteren Oxidzusätze und der Herstelltechnologie, speziell zur gezielten Beeinflussung der strukturabhängigen Eigenschaften, im Vordergrund.

[0006] Die Auswahl der Oxidkomponenten erfolgte vorrangig mit dem Ziel der Verbesserung der genannten Kontakteigenschaften, also der Reduzierung des spezifischen Abbrandes, des Kontaktwiderstandes, der Übertemperatur sowie der Schweißkraft und Schweißhäufigkeit, als Voraussetzung für hohe Belastbarkeit, Lebensdauer und Zuverlässigkeit des Kontaktsystems.

[0007] Typische Oxidzusätze für Kontaktwerkstoffe der Energietechnik auf Basis Ag/SnO₂ sind Wolframoxid, Molybdänoxid, Wismutoxid, Kupferoxid und Indiumoxid, die auf Grund ihrer spezifischen Wirkung einzeln oder kombiniert eingesetzt werden. Die Auswahl der Oxide erfolgte vorrangig unter thermodynamischen Gesichtspunkten und auf Grund des Benetzungsverhaltens im System Ag_{flüssig}/SnO₂ (JEANNOT et al. [IEEE Proceedings Holm Conference 1993, S.51]).

[0008] Übliche Verfahrenstechnologien zur Herstellung von Silber-Metalloxid-Verbundpulvern als Vorstufen für Kontaktwerkstoffe sind die pulvermetallurgische Mischtechnik, die innere Oxidation von Legierungspulvern oder Kompaktkörpern unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck sowie die chemisch-reduktive Fällung einzelner oder aller Komponenten des Materials beziehungsweise Werkstoffes.

[0009] Die Weiterverarbeitung der Verbundpulver zu Kontakthalbzeug oder Kontaktstücken erfolgt in der Regel durch kaltisostatisches Verdichten der Pulver, Sintern und Strangpressen sowie durch Umformen auf Endmaß.

[0010] Die pulvermetallurgische Mischtechnik zur Herstellung von Verbundpulvern beinhaltet das mechanische Homogenisieren von festen Einsatzstoffen in Pulverform, zumeist nur des Silbers und des oxidischen Zusatzes, oft aber auch weiterer Additive oder Sinterhilfen, in einem Mischer. Die Methode kann sowohl trocken als auch naß (etwa mit Wasser, Alkohol etc.) angewendet werden, ist jedoch begrenzt auf Pulver mit Korngrößen von größer 1 µm. Die konventionelle Mischtechnik stößt für die Herstellung von Verbundpulvern mit feinstdispersen Oxidverteilungen auf Grund der vorgegebenen Partikel- und Korngrößen sowie mehr oder weniger ausgeprägter Agglomeratbildung an technische Grenzen.

[0011] Aktuelle Werkstoffentwicklungen mit der für spezielle Anwendungen notwendigen homogenen, feinstdispersen Mikrostruktur der Oxidphasen benutzen deshalb vermehrt Verfahren der inneren Oxidation sowie der chemisch-reduktiven Fällung. Die Herstellung des heute für viele Anwendungszwecke bevorzugten Kontaktwerkstoffes aus mit Indiumoxid dotierten Silber-Zinnoxid mit möglichst hoher Homogenität erfolgt bislang nur nach Methoden der inneren Oxidation, die apparativ und verfahrenstechnisch aufwendig sind.

[0012] Die innere Oxidation ist ein Verfahren, bei dem die Bildung des oxidischen Zusatzes entweder an einem aus der Schmelze verdünnten Legierungspulver oder an dem pulvermetallurgisch oder schmelzmetallurgisch hergestellten Endprodukt erfolgt. Diese Technik ist jedoch nur unter Einsatz spezieller weiterer Maßnahmen bei den meisten der typischerweise verwendeten Oxiden einsetzbar. Bei erfolgreicher Unterbindung äußerer Oxidationserscheinungen, die zur Passivierung des Prozesses führen können, sind Oxidpartikel mit Teilchengrößen um 100 nm einstellbar.

[0013] Bei Verfahren der chemisch-reduktiven Fällung werden Komponenten des Werkstoffes aus einer ionogenen Lösung ausgefällt. Dies kann entweder die vollständige Fällung aller Werkstoffkomponenten einschließlich der Oxide betreffen, oder es wird Silber auf in wässriger Lösung suspendierte Komponenten aufgefällt. Bei der ersten Variante ist die sich einstellende Verteilung der Komponenten abhängig von der Reaktionskinetik. Bei der zweiten Variante ist die Partikelgröße der suspendierten Komponenten bestimmend für die mikrostrukturelle Feinheit des Endproduktes.

[0014] Die genannten unterschiedlichen Verfahren bewirken prozeßbedingt unterschiedliche Strukturausbildungen

der metallischen und oxidischen Phasen in der Silbermatrix und damit signifikante Veränderungen der strukturabhängigen Material- und damit der Verarbeitungs- und der Kontakteigenschaften, die nach Größe und Tendenz kaum vorhersehbar sind.

[0015] Die in neuerer Zeit entwickelten chemisch-reduktiven Verfahren der Verbundpulverherstellung beruhen überwiegend auf dem Prinzip der Auffällung von Silber auf in wässriger Lösung suspendierte Oxide. Sie unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der eingesetzten Oxide und deren Partikelgrößen, der Fällungssysteme und Reaktionsabläufe. Hierdurch ergeben sich zwangsläufig erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Qualität der Verbundpulver aufgrund system- und prozeßbedingter unterschiedlicher Strukturausbildungen der oxidischen Phasen in der Silbermatrix.

[0016] EP 0 370 891 beschreibt die Herstellung von Kontaktwerkstoffen aus Silber-Zinnoxid-Partikeln, die gegebenenfalls noch geringe Mengen an Kupferoxid als Dotierungsmittel enthalten können, die dadurch erhalten werden, das zu einer Zinnoxid bestimmter Partikelgröße enthaltenden Silbernitratlösung eine starke Base zugefügt wird, um Silberoxid auf die Zinnoxidpartikel aufzufallen. In einem weiteren Schritt wird das erhaltene Pulver erhitzt, um das Silberoxid zu metallischem Silber zu reduzieren.

[0017] Dieses Verfahren ist bezüglich der Auswahl an Dotierstoffen begrenzt, da sich ein Großteil der für Kontaktwerkstoffe interessanten Dotierstoffe in stark basischem Milieu lösen und sich somit in dem Fällungsprodukt nicht wiederfinden.

[0018] In US-Patent 5,846,288 wird die Herstellung von Verbundpulvern durch Auffällung von Silber auf bestimmte, gegebenenfalls mit ausgewählten Elementen dotierte oxidische Grundmaterialien beschrieben. Hierbei werden insbesondere an die Fällung anschließende Kompaktierungs-, Brech- und Mahlvorgänge benötigt, um aus dem Fällungsprodukt ein homogenes und freifließendes Pulver zu erhalten, aus dem dann kompakte Kontaktwerkstoffe gefertigt werden können. Der Fällungsprozess erfolgt entweder in der Weise, daß eine Suspension des Oxids in Silbernitratlösung in einen Reaktionsbehälter mit einem Reduktionsmittel - offenbart ist Hydrazinhydrat - oder umgekehrt, Hydrazinhydrat in einen Reaktionsbehälter mit einer Suspension des Oxids in Silbernitratlösung gesprüht wird.

[0019] Hydrazin ist gesundheits- und umweltgefährdend und daher problematisch. Die Verfahrensführung hat den weiteren Nachteil, daß ein nicht unbeträchtlicher Anteil an feinteiligen, isolierten und damit nicht an Oxidpartikel gebundenen Silberpartikeln entsteht, was die Homogenität des Verbundpulvers grundsätzlich beeinträchtigt. Bei der Weiterverarbeitung zu Kompaktmaterial zeigt sich, daß sich darin in großem Umfang größere Silbercluster bilden.

[0020] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabenstellung zugrunde, für Kontaktwerkstoffe auf Basis Ag-SnO₂ mit im wesentlichen üblicher Zusammensetzung die Verarbeitungs- und Kontakteigenschaften durch entsprechende Gestaltung des Herstellprozesses gezielt, insbesondere mit der Zielrichtung maximaler Homogenität und Partikelfeinheit, zu beeinflussen und zu verbessern und damit ihren Anwendungsbereich zu erweitern. Hierbei sollte vor allem eine möglichst breite Auswahl an Dotierstoffen und insbesondere Indiumoxid eingesetzt werden können.

[0021] Überraschend wurde nun gefunden, daß sich erhebliche Verbesserungen bezüglich der Verarbeitungs- und der Kontakteigenschaften erzielen lassen, wenn man bei der pulvermetallurgischen Herstellung von Kontaktwerkstoffen auf Basis Silber-Zinnoxid ein Silber-Zinnoxid-Verbundpulver verwendet, das durch chemisch-reduktive Fällung des Silbers auf partikelförmiges Zinnoxid erhalten wird, und bei dem die Fällung in der Weise vorgenommen wird, daß zu einer wäßrigen Suspension des Zinnoxids bei intensiver Durchmischung gleichzeitig aber unter getrennter Zuführung je eine Lösung einer Silberverbindung und eine Lösung eines Reduktionsmittels in stöchiometrisch äquivalenter Menge kontinuierlich über den Reaktionsverlauf hinweg zugegeben werden.

[0022] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbundpulvern auf Basis Silber-Zinnoxid durch chemisch-reduktive Fällung des Silbers auf partikelförmiges Zinnoxid, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zur Fällung des Silbers zu einer wäßrigen Suspension des Zinnoxids bei intensiver Durchmischung gleichzeitig aber unter getrennter Zuführung je eine Lösung einer Silberverbindung und eine Lösung eines Reduktionsmittels in stöchiometrisch äquivalenter Menge kontinuierlich über den Reaktionsverlauf hinweg zugegeben werden.

[0023] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von derartig hergestellten Verbundpulvern zur pulvermetallurgischen Herstellung von Kontaktwerkstoffen auf Basis Silber-Zinnoxid.

[0024] Es zeigt Fig. 1 eine schematische Darstellung der apparativen Durchführung der Fällungsreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0025] In einem Reaktionsbehälter (1) ist eine wässrige Oxidsuspension (2) vorgelegt. Diese wird durch einen Rührer (3) intensiv durchmischt. Mittels zweier getrennter Zuleitungen (4; 5), deren Düsen sich unter dem Flüssigkeitsspiegel der Oxidsuspension (2) befinden, wird dieser simultan jeweils eine Lösung der Silberverbindung (4') und des Reduktionsmittels (5') zugeführt, wodurch metallisches Silber auf die suspendierten Oxidpartikel aufgefällt wird.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Verbundpulvern auf Basis Silber-Zinnoxid durch chemisch-reduktive Fällung des Silbers auf suspendiertes partikelförmiges Zinnoxid, wobei die Zuführung der Reaktanten gleichzeitig aber örtlich voneinander getrennt erfolgt (zweidüsige Fällung, dual-jet precipitation) ist weitestgehend unkritisch bezüglich der chemischen Natur des Fällungssystems, der einzusetzenden Oxide (Zweitphasen) und deren Partikelgrößen. Da die Zweitphasen in wässriger Suspension vorgelegt werden, sind praktisch alle bei Kontaktwerkstoffen typischerweise als Zweitphasen verwendeten Oxide, die naturgemäß wasserunlöslich sind, ohne weiteres ein-

setzbar.

[0027] Als Silberlieferant können alle Silberverbindungen wie insbesondere Silbersalze eingesetzt werden, die in wäßrigem Medium löslich sind. Typische derartige Silbersalze sind etwa Silbernitrat, Silberacetat, Silbercarbonat, Silbercitrat und Silberoxalat. Vorzugsweise wird Silbernitrat eingesetzt. Die Silberverbindungen werden in Wasser oder einem geeigneten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel gelöst, wobei erforderlichenfalls der pH-Wert angepaßt wird, um ein etwaiges Ausfallen der Silberverbindung zu vermeiden.

[0028] Die erfindungsgemäße Verfahrensführung der Auffällung des Silbers auf das suspendierte Oxid unter gleichzeitiger aber getrennter Zuführung je einer Lösung einer Silberverbindung und einer Lösung eines Reduktionsmittels bei intensiver Durchmischung gewährleistet eine sofortige Umhüllung der Oxidpartikel mit Silber und damit deren Schutz vor gegebenenfalls aggressiven, oxidlösenden Bestandteilen des reduktiven Fällungsmittels. Damit ist eine breite Palette an Reduktionsmittel, unabhängig von deren Säure- oder Baseneigenschaften, als Fällungsmittel einsetzbar. Typische Fällungsmittel sind Reduktionsmittel aus der Gruppe Ascorbinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Ameisensäure oder Hydroxylamin. Bevorzugt wird Ascorbinsäure eingesetzt. Die Reduktionsmittel werden ebenfalls zweckmäßigerweise in Wasser oder einem geeigneten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel gelöst. Die Zuführung von Silbersalzlösung und Reduktionsmittellösung zur Oxidpartikelsuspension erfolgt in stöchiometrisch äquivalenten Mengen kontinuierlich über den Reaktionsverlauf hinweg, um eine gleichmäßige Auffällung von Silber auf die Oxidpartikel zu gewährleisten.

[0029] Die typische Zweitphase ist Zinnoxid (SnO_2). Diese kann mit weiteren Zusätzen versehen werden, etwa mit In_2O_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 , vorzugsweise jedoch In_2O_3 . Das bevorzugte Verhältnis von SnO_2 zu weiteren Oxiden wie insbesondere In_2O_3 liegt bei 3:1 oder höher, je nach Anforderungen an den aus dem Pulver herzustellenden Kontaktwerkstoff bezüglich der Einsatzschalllast.

[0030] In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Anteile an Silbersalz, Zinnoxid sowie gegebenenfalls Oxidzusätze vorzugsweise so gewählt werden, daß in dem Verbundpulver 2 bis 16 Gew.% Zinnoxid und 0,05 bis 10 Gew.% Zusatzoxide, Rest Silber vorliegen. Besonders bevorzugt werden die Mengenverhältnisse so eingestellt, daß in dem Verbundpulver 2 bis 16 Gew.% Zinnoxid, 0,5 bis 8 Gew.% Indiumoxid und 0 bis 2 Gew.% an weiteren Oxiden, Rest Silber vorliegen.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt den Einsatz feinsten Zweitphasen. Im Hinblick auf maximale Oxidhomogenitäten und -feinheiten werden zweckmäßigerweise Zweitphasen mit Partikelgrößen kleiner $1\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt.

[0032] Das erfindungsgemäße Verfahren ist darüberhinaus weitestgehend unkritisch bezüglich der Mengen der Ausgangsstoffe, deren jeweiliger Konzentration in der jeweiligen wäßrigen Lösung bzw. Suspension sowie der Zuführungsrate von Silbersalzlösung und Reduktionsmittellösung zur Oxidpartikelsuspension, sofern nur für eine ausreichend intensive Durchmischung, etwa mit Hilfe eines üblichen Hochenergieerührsystems, gesorgt wird. Als besonders zweckmäßig in der praktischen Durchführung hat sich eine Zuführungsrate für die Silbersalzlösung von 0,002 bis 0,2 mol/sec und für die Reduktionsmittellösung von 0,001 bis 0,1 mol/sec erwiesen. Hierbei ist es besonders von Vorteil, wenn die örtlich getrennte Zuführung der Lösung des Silbersalzes und der Lösung des Reduktionsmittels unter dem Flüssigkeitsspiegel der Oxidsuspension erfolgt.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich im besonderen Maße für die Herstellung von besonders homogenem, mit Indiumoxid dotiertem Silber-Zinnoxid-Verbundpulver, das in vergleichbarer Qualität bisher nur nach Verfahren der inneren Oxidation hergestellt werden konnte.

[0034] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbundpulver wie auch die daraus gefertigten Werkstoffe zeichnen sich durch eine extrem homogene und feinstdisperse Oxidverteilung aus. Die mittleren linearen Werte der Oxidpartikelgröße liegen im Bereich 100-150 nm und die des Oxidpartikelabstandes liegen im Bereich 600-800 nm. Sie entsprechen damit den Gefügeparametern der den technischen Standard bestimmenden inneroxidierten Werkstoffe, für die allerdings derartige feinstdisperse und homogene Oxidverteilungen nur in Verbindung mit verfahrenstechnischen Zusatzmaßnahmen erreicht werden.

[0035] Eine zumindest Gleichwertigkeit zwischen den Werkstoffen gemäß der Erfindung und inneroxidierten Werkstoffen ergibt sich auch hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften im stranggepreßten Zustand und im Auslieferungszustand als Mikroprofil.

[0036] Die Vorteile der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kontaktwerkstoffe gegenüber den inneroxidierten Werkstoffen bestehen somit in dem einfacheren, flexibleren und damit kostengünstigeren Herstellprozeß, wobei zumindest die ausgezeichneten Werkstoff- und Kontakteigenschaften der letzteren erzielt werden. Für Kontaktwerkstoffe, die nach der konventionellen pulvermetallurgischen Mischtechnik hergestellt werden, sind die erfindungsgemäß erreichbaren homogenen, feinstdispersen Oxidverteilungen generell nicht realisierbar. Daraus resultieren in zahlreichen Anwendungsfällen Nachteile für die strukturabhängigen Eigenschaften.

Beispiel

[0037] Zur Herstellung einer 4 kg Charge eines Verbundpulvers für den Kontaktwerkstoff $\text{Ag-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ mit ca. 9

Gew.% SnO₂ und ca. 3 Gew.% In₂O₃ mit höchster Oxiddispersion in der Silbermatrix werden äquivalente Mengen Ausgangspulver der Oxide mit einer mittleren Korngröße von D₅₀ = 0,7 µm mittels eines Dispergierers 30 Minuten bei Raumtemperatur in 3 Liter deionisiertem Wasser suspendiert und danach in einem 50 Liter-Reaktionsgefäß in 18 Liter deionisiertes Wasser eingerührt. Durch gleichzeitige und gleichmäßige Zugabe stöchiometrischer Mengen 3,5 molarer Silbernitrat- und 1,7 molare Ascorbinsäurelösung durch zwei getrennte Zuführungen (siehe Fig. 1) bei gleichzeitiger intensiver Durchmischung mittels eines Hochenergieerührsystems wird metallisches Silber mit konstanter Rate von ca. 130 g/min auf den Oxidpartikeln niedergeschlagen. Die Temperatur im Reaktionsgefäß wird dabei durch Kühlung auf 40°C begrenzt. Das so hergestellte Fällungsprodukt wird mittels Nutsche von der restlichen Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und auf 500 µm vorgesiebt.

[0038] Die Weiterverarbeitung zu Kontakthalbzeug bzw. Kontaktstücken erfolgt durch kaltisostatisches Verdichten bei 800 bar, Sintern unter den Bedingungen 880°C/2h, Strangpressen, Warmwalzplattieren und Umformen auf Endmaß.

[0039] Die metallographische Untersuchung des Kontaktmaterials zeigt am Schliffbild ein einheitliches, homogenes, agglomeratfreies Gefüge mit maximalen Partikelgrößen der Oxidphasen von 130 nm mit einem Variationskoeffizient von maximal 10 %.

[0040] Tabelle 1 zeigt ausgewählte Werkstoffdaten für erfindungsgemäß hergestellte, mit Indiumoxid dotierte Silber-Zinnoxid-Verbundpulver der Zusammensetzung gemäß obigem Beispiel und daraus hergestellte Kontaktwerkstoffe im Vergleich mit einem nach dem Stand der Technik durch innere Oxidation hergestellten Werkstoff entsprechender Bruttozusammensetzung.

Tabelle 1:

Eigenschaften (Mikroprofil 0,6 mm Dicke) ¹	Stand der Technik ²	Erfindung (Beispiel)
Mikrostruktur		
Oxidpartikelgröße[nm]	129	133
Oxidpartikelabstand[nm]	644	700
Variationskoeffizient[%]	5-10	5-10
Mechanische Kennwerte		
Vickershärte HV5	107	123
Bruchdehnung A [%]	10	9
Bruchfestigkeit R _m [Nmm ⁻²]	352	375
R _m x A x 10 ⁻² [Nmm/mm ³]	35,2	33,7

¹ walzharter Zustand

² inneroxidiertes Vergleichswerkstoff entsprechender Zusammensetzung

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Verbundpulvern auf Basis Silber-Zinnoxid durch chemisch-reduktive Fällung des Silbers auf partikelförmiges Zinnoxid,
dadurch gekennzeichnet,
daß zur Fällung des Silbers zu einer wäßrigen Suspension des Zinnoxids bei intensiver Durchmischung gleichzeitig aber unter getrennter Zuführung je eine Lösung einer Silberverbindung und eine Lösung eines Reduktionsmittels in stöchiometrisch äquivalenter Menge kontinuierlich über den Reaktionsverlauf hinweg zugegeben werden.
- Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Silberverbindung ein Silbersalz aus der Gruppe Silbernitrat, Silberacetat, Silbercarbonat, Silbercitrat und Silberoxalat eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Fällungsmittel ein Reduktionsmittel aus der Gruppe Ascorbinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Ameisensäure oder Hydroxylamin eingesetzt wird.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß sich in der wäßrigen Dispersion des Zinnoxids zusätzlich mindestens eines der Oxide In_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO , WO_3 und MoO_3 befindet.

- 5 **5.** Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Anteile an Silbersalz, Zinnoxid sowie gegebenenfalls Oxidzusätze so gewählt werden, daß in dem Verbundpulver 2 bis 16 Gew.% Zinnoxid und 0,05 bis 10 Gew.% Zusatzoxide, Rest Silber vorliegen.

- 10 **6.** Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß in dem Verbundpulver 2 bis 16 Gew.% Zinnoxid, 0,5 bis 8 Gew.% Indiumoxid und 0 bis 2 Gew.% an weiteren Oxiden, Rest Silber vorliegen.

- 15 **7.** Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß Oxide mit Partikelgrößen kleiner 1 μm eingesetzt werden.

- 20 **8.** Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß eine Zuführungsrate für die Silbersalzlösung von 0,002 bis 0,2 mol/sec und für die Reduktionsmittellösung von 0,001 bis 0,1 mol/sec eingestellt wird.

- 25 **9.** Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die örtlich getrennte Zuführung der wäßrigen Lösung des Silbersalzes und der wäßrigen Lösung des Reduktionsmittels unter dem Flüssigkeitsspiegel der Oxidsuspension erfolgt.

- 30 **10.** Verwendung der Verbundpulver erhältlich nach einem
 Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur pulvermetallurgischen Herstellung, von Kontaktwerkstoffen auf Basis Silber-Zinnoxid.

Fig. 1

