

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82110530.1

⑤① Int. Cl.³: **H 01 H 11/04**
C 22 C 5/06

⑱ Anmeldetag: 15.11.82

⑳ Priorität: 26.11.81 DE 3146972

⑦① Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
Berlin und München Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.83 Patentblatt 83/23

⑦② Erfinder: **Schreiner, Horst, Dr.Prof.**
Siebenbürger Strasse 54
D-8500 Nürnberg(DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

⑦② Erfinder: **Rothkegel, Bernhard**
Königshammerstrasse 82
D-8500 Nürnberg(DE)

⑤④ Verfahren zum Herstellen von Formteilen aus cadmiumfreien Silber-Metalloxid-Verbundwerkstoffen für elektrische Kontaktstücke.

⑤⑦ Gemäß der Erfindung wird zunächst ein druckverdüstes cadmiumfreies Silber-Legierungspulver $AgMe_1Me_2$ mit Me_1 . . . Zn, Sn; Me_2 . . . Bi, Pb, Cu, In unter gleichzeitigem Umformen in einer Mühle trocken oder naß gemalen. Anschließend wird eine innere Oxidation des Pulvers in zwei Stufen durchgeführt, und zwar in einem ersten Temperaturbereich zwischen 673 K und 773 K während 2 bis 6 Stunden und in einem zweiten Temperaturbereich zwischen 873 K und 1073 K für 0,5 bis 2 Stunden. Anschließend wird das inneroxidierte Pulver zu Formteilen gepreßt und diese durch Sintern in einem Temperaturbereich zwischen 973 K und 1173 K an Luft oder neutraler Atmosphäre und durch Nachpressen verdichtet. Es kann vorteilhaft sein, daß das inneroxidierte Verbundpulver vor dem Sintern einer weiteren Mahlung unterzogen wird.

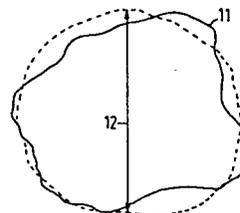


FIG 1

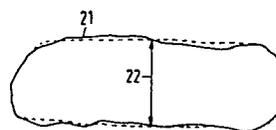


FIG 2

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

7-
Unser Zeichen
VPA 81 P 7587 E

Verfahren zum Herstellen von Formteilen aus cadmiumfreien Silber-Metalloxid-Verbundwerkstoffen für elektrische Kontaktstücke

5 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Formteilen aus cadmiumfreien Silber-Metalloxid-Verbundwerkstoffen mit mindestens zwei Metalloxid-Anteilen für elektrische Kontaktstücke mit einer Löt- oder schweißfähigen zweiten Schicht, bei dem druckver-
10 düstes und anschließend inneroxidiertes Silber-Legierungspulver (AgMe_1Me_2) mit Me_1 aus Zink (Zn), Zinn (Sn) in einer Menge von 12 bis 25 Vol-% Oxid und Me_2 aus mindestens einem der Metalle Wismut (Bi), Blei (Pb), Kupfer (Cu), Indium (In) in einer Menge von 0,1 bis 2 Vol-% Oxid zu
15 Formteilen gepreßt und diese durch Sintern an Luft oder neutraler Atmosphäre und durch Nachpressen verdichtet werden.

Cadmiumoxidfreie Silbermetalloxid-Kontaktwerkstoffe
20 können bisher noch nicht alle Eigenschaftsforderungen, die an größere Schaltschütze gestellt werden, erfüllen. Kontaktwerkstoffe, z.B. aus AgSnO_2 in stranggepreßter Ausführung weisen z.B. parallel zur Strangpreßrichtung eine zu hohe Erwärmung und störende Materialwanderung
25 auf. Während die zu hohe Erwärmung durch einen Wolframoxid (WO_3)-Zusatz gemindert werden kann, tritt die störende Materialwanderung bei großen Schaltschützen noch immer auf. Lediglich ein AgSnO_2 -Kontaktwerkstoff, senkrecht zur Strangpreßrichtung eingesetzt, zeigte keine
30 Materialwanderung; jedoch ist bei dieser Qualität die sichere Verbindungstechnik mit dem Träger noch nicht gelöst.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung - um eine geringere Umweltbelastung bei der Anwendung von Silbermetalloxid-Kontaktwerkstoffen zu erzielen - cadmiumoxidfreie Silbermetalloxid-Kontaktwerkstoffe mit etwa gleichem
5 Eigenschaftsspektrum, wie Cadmiumoxid enthaltende Silbermetalloxid-Werkstoffe, herzustellen. Demnach gibt die Erfindung ein Verfahren an, mit dem es möglich ist, cadmiumoxidfreie AgSnO_2 - oder AgZnO -Kontaktwerkstoffe als Formteile mit einer löt- oder schweißfähigen zweiten
10 Schicht herzustellen.

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß zunächst das druckverdünnte Silber-Legierungspulver unter gleichzeitigem Umformen in einer Mühle trocken
15 oder naß gemahlen wird, daß anschließend die innere Oxidation in zwei Stufen durchgeführt wird in einem ersten Temperaturbereich zwischen 673 K und 773 K während 2 bis 6 Stunden und in einem zweiten Temperaturbereich zwischen 873 K und 1073 K während 0,5 bis 2 Stunden und
20 daß in einem Temperaturbereich zwischen 973 K und 1173 K gesintert wird.

Es kann z.B. vorteilhaft sein, daß das inneroxidierte Verbundpulver vor dem Sintern einer Mahlung unterzogen
25 wird.

Anhand von Ausführungsbeispielen und der Zeichnung wird die Erfindung noch näher beschrieben. Es zeigen

30 FIG 1 in schematischer Darstellung im Querschnitt ein Pulverteilchen vor dem Mahlen.

FIG 2 in schematischer Darstellung im Querschnitt ein Pulverteilchen nach dem Mahlen.

Beim Mahlen des AgMe-Legierungspulvers wird als wesentliches Kriterium eine gleichzeitige Umformung erzielt. Der Grad der Umformung hängt von der verwendeten Mühle, von der Mahldauer und bei Naßmahlung auch etwas von
5 der Mahlflüssigkeit ab. Beim Naßmahlen hat sich Isopropanol als besonders geeignet erwiesen. Der Grad der Umformung kann an der Veränderung der Teilchenform mikroskopisch beschrieben werden. Die verwendeten AgMe-Legierungspulver zeigen nach der Herstellung vor
10 dem Mahlen meist rundliche Form.

In FIG 1 und FIG 2 ist der Querschnitt eines Pulverteilchens 11 vor und 21 nach dem Mahlen gezeigt. Der mittlere Durchmesser 12 des rundlichen Teilchens 11 vor
15 dem Mahlen ist etwa auf den halben Durchmesser 22 entsprechend der Dicke des entstandenen plättchenförmigen Teilchens 21 nach dem Mahlen reduziert. Das Hauptkriterium bei der Mahlung ist die Umformung, d.h. die Veränderung der Teilchenform, während der Zerkleinerung.
20 Die Verminderung des mittleren Teilchendurchmessers ist dagegen von untergeordneter Bedeutung. Bei der Mahlbehandlung ändern sich auch die Füll- und Klopfdichten. Die gewünschte Umformung der Pulverteilchen wurde bei Trockenmahlung mit einer Kugelmühle und bei Naßmahlung
25 mit einer Rührwerkskugelmühle erzielt.

Beispiel 1

Aus den Metallen Silber, Zink und Wismut wurde eine Schmelze der Zusammensetzung 91,8 Massenprozent Ag,
30 6 Massenprozent Zn und 2,2 Massenprozent Bi hergestellt. Die homogenisierte Legierung wurde durch Druckverdüsung mit Wasser in Metallpulver zerkleinert. Das AgZnBi-Legierungspulver der Teilchengröße $< 0,2$ mm wurde unter

Propanol in einer Rührwerkskugelmühle mit Stahlkugeln
15 Minuten lang gemahlen. Dabei ändern sich die Pulver-
eigenschaften wie folgt: Fülldichte von 3,33 g/cm³ zu
2,78 g/cm³ und die Klopfdichte von 4,17 g/cm³ zu
5 3,85 g/cm³; die Fließzeit im 60° Trichter bei 4 mm
Düsendurchmesser ändert sich von 20 s/100 g zu
27 s/100 g. Bei der Mahlung hat sich die Teilchenform
durch Umformung in der in den Figuren 1 und 2 schematisch
dargestellten Weise geändert. Nach der Mahlung wird das
10 Pulver getrocknet. Die innere Oxidation erfolgte durch
Erwärmen an Luft. Zunächst bei 673 K für 2 Stunden und
daran anschließend bei 873 K für 1 Stunde. Die Voll-
ständigkeit der inneren Oxidation des Legierungspulvers
zum AgZnOBi₂O₃-Verbundpulver wurde durch Gewichtszunahme
15 festgestellt und die in den Pulverteilchen ausge-
schiedenen Oxidteilchen im Querschliff beurteilt. Es
wurde eine vollständige innere Oxidation erzielt, wobei
die Ausscheidungen der Oxidteilchen zum Teil im Teilchen-
größenbereich < 0,5 µm und zum Teil in Teilchengrößen
20 0,5-2 µm liegt. Das inneroxidierte Verbundpulver wird
mit 0,2 %igem Stearinsäure-Ester als preßerleichternder
Zusatz vermischt. Das preßfertige Pulver wird auf einem
Preßautomaten zu Zweischichten-Formteilkontaktstücken
einer Kontaktschicht von 2,4 mm und einer Silberschicht
25 von etwa 0,3 mm Dicke mit einem Druck von 600 MPa ver-
preßt. Die Größe der Formteilkontaktstücke betrug
15 x 16 x 2,5 mm³. Die Sinterung der Preßkörper erfolgte
bei 1023 K während 1 Stunde an Luft. Durch Kaltnach-
pressen mit 800 MPa wurden die Kontaktstücke verdichtet.
30 Während einer zweiten Sinterung bei 1123 K während
1 Stunde an Luft wurde die Festigkeit weiter gesteigert
und durch ein weiteres Kaltnachpressen die Endform der
Kontaktstücke erhalten, wobei die Porosität < 2 % betrug.

Die Biegebruchkraft der Kontaktstücke betrug > 1400 N.
Das Gefüge dieses Kontaktwerkstoffes zeigt im Querschliff eine deutliche Ausrichtung, die bei der gleichen Herstellung des Kontaktstückes aus ungemahlenem Pulver
5 nicht vorhanden ist. Durch Erhöhen der Sintertemperatur und der Sinterzeit kann der Grad der Ausrichtung verringert werden.

Bei der Bestimmung der Biegebruchkraft eines Kontaktstückes, z.B. der Größe $15 \times 16 \times 2,5$ mm³, wird dieses
10 auf Rundstäbe von 4 mm Durchmesser, die im Abstand von 12 mm festgelegt sind, aufgelegt und in der Mitte mit einem Biegestempel mit dem Radius 2 mm bis zum Bruch belastet. Bei einem Zweischichtkontaktstück mit einer
15 Silberschicht ist die Silberschicht auf der Druckseite. Die Sinterbedingungen werden so gewählt, daß eine Mindestbruchkraft erreicht wird. Durch Erhöhung der Sintertemperatur und Verlängerung der Sinterzeit kann die Biegebruchkraft erhöht werden.

20 Die Kontakteigenschaften des Werkstoffes wurden auf einem Prüfschalter bei Bedingungen gemessen, wie sie in "Z.f.Werkstofftechnik/J. of Materials Technology 7,381 bis 389 (1976) auf Seite 382 in der rechten Spalte der
25 Tabelle 1 angegeben sind. Der Abbrandwert liegt mit 20 mm³ um etwa 30 % günstiger als bei dem Kontaktwerkstoff gleicher Zusammensetzung aus ungemahlenem Pulver.

Dadurch ergibt sich eine Silbereinsparung von etwa $1/3$.
30 Die Kontaktwiderstandswerte lagen mit dem R_{K1} -Wert nach dem prellenden Einschalten als 99,8 %-Wert der Verteilungskurve bei $0,2$ m Ω , was einer zulässigen Erwärmung im Schaltgerät entspricht.

Beispiel 2

Eine AgSnBiCu-Legierung wurde in der gleichen Weise zu Legierungspulver verarbeitet, wie bereits im Beispiel 1 beschrieben wurde. Nach der Naßmahlung wie in Beispiel 1
5 erfolgte die innere Oxidation bei 673 K 6 Stunden lang und daran anschließend bei 873 K 2 Stunden lang an Luft, wobei ein Verbundpulver der Zusammensetzung AgSnO_2
8,76 Bi_2O_3 3,57 CuO 0,98 erhalten wurde. Die Herstellungs-
daten, wie sie im Beispiel 1 angegeben sind, konnten auch
10 hier angewendet werden.

2 Patentansprüche

2 Figuren

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Formteilen aus cadmium-
freien Silber-Metalloxid-Verbundwerkstoffen mit
5 mindestens zwei Metalloxid-Anteilen für elektrische
Kontaktstücke mit einer löt- oder schweißfähigen zweiten
Schicht, bei dem druckverdüstes und anschließend inner-
oxidiertes Silber-Legierungspulver (AgMe_1Me_2) mit Me_1
aus Zink (Zn), Zinn (Sn) in einer Menge von 12 bis
10 25 Vol-% Oxid und Me_2 aus mindestens einem der Metalle
Wismut (Bi), Blei (Pb), Kupfer (Cu), Indium (In) in
einer Menge von 0,1 bis 2 Vol-% Oxid zu Formteilen ge-
preßt und diese durch Sintern an Luft oder neutraler
Atmosphäre und durch Nachpressen verdichtet werden,
15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß
zunächst das druckverdüstete Silber-Legierungspulver unter
gleichzeitigem Umformen in einer Mühle trocken oder naß
gemahlen wird, daß anschließend die innere Oxidation in
zwei Stufen durchgeführt wird in einem ersten Tempe-
20 raturbereich zwischen 673 K und 773 K während 2 bis 6
Stunden und in einem zweiten Temperaturbereich zwischen
873 K und 1073 K während 0,5 bis 2 Stunden und daß in
einem Temperaturbereich zwischen 973 K und 1173 K ge-
sintert wird.
- 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
k.e.n.n.z.e.i.c.h.n.e.t , daß das inneroxidierte Ver-
bundpulver vor dem Sintern einer Mahlung unterzogen
wird.

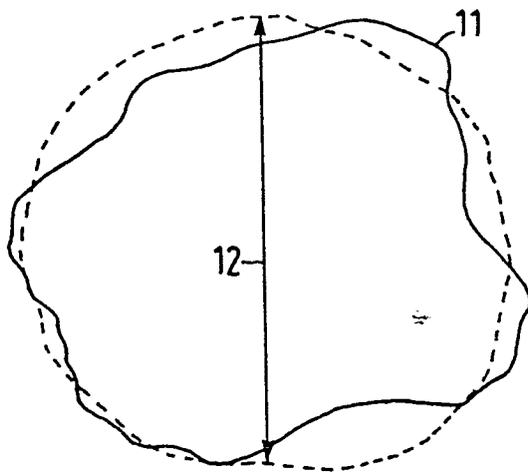


FIG 1

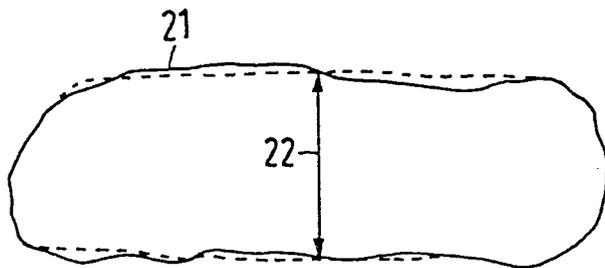


FIG 2



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 82110530.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
A	AT - B - 331 529 (SIEMENS) * Seite 3, Zeilen 13-56 * --	1,2	H 01 H 11/04 C 22 C 5/06
A	DE - A1 - 2 428 147 (CHUGAI) * Anspruch 1 * --	1	
A	DE - A1 - 2 428 146 (CHUGAI) * Anspruch 1 * --	1	
A	EP - A1 - 0 024 349 (DEGUSSA) * Seiten 2,3 * ----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *)
			H 01 H 11/00 H 01 H 1/00 C 22 C 5/00 C 22 C 1/00 B 22 F 3/00
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 10-02-1983	Prüfer KUTZELNIGG
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03 82