

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84100927.7

51 Int. Cl.³: **H 01 H 1/02**

22 Anmeldetag: 30.01.84

30 Priorität: 10.02.83 DE 3304637

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.09.84 Patentblatt 84/38

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**
Berlin und München Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)

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

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

54 **Sinterkontaktwerkstoff für Niederspannungsschaltgeräte.**

57 Für Niederspannungsschaltgeräte der Energietechnik haben sich Kontaktwerkstoffe auf der Basis AgCdO mit CdO als Hauptwirkkomponente als besonders vorteilhaft erwiesen. Beim Schalten von AgCdO-Kontaktwerkstoffen kann über den Abbrand CdO in die Umwelt gelangen, welches als toxischer Werkstoff eingestuft ist. Es wird daher angestrebt, den CdO-Gehalt im Kontaktwerkstoff so gering wie möglich zu halten bzw. ganz auszuschalten. Der Kontaktwerkstoff gemäß der Erfindung ist ein Sinter-Kontaktwerkstoff, der aus AgSnO₂ mit mindestens zwei weiteren Metalloxidzusätzen besteht. Die Metalloxidzusätze sind Bi₂O₃, CuO und wahlweise CdO. Die Zusätze von Bi₂O₃, CuO und wahlweise CdO betragen mengenmäßig gegenüber SnO₂ insgesamt maximal 25 Vol.-% der Gesamtoxidmenge.

EP 0 118 708 A1

SIEMENS AKTIENGESellschaft
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 83 P 3046 E

5 Sinterkontaktwerkstoff für Niederspannungsschalt-
geräte

Die Erfindung bezieht sich auf einen Sinterkontaktwerk-
stoff für Niederspannungsschaltgeräte der Energie-
10 technik aus AgSnO_2 mit mindestens zwei weiteren Metall-
oxidzusätzen.

Für Niederspannungsschaltgeräte der Energietechnik,
z.B. in Schützen oder Selbstschaltern, haben sich Kon-
taktwerkstoffe auf der Basis AgCdO mit CdO als Haupt-
15 wirkkomponente als besonders vorteilhaft erwiesen.
Diese Kontaktwerkstoffe zeigen einen kleinen Abbrand im
Lichtbogen, eine kleine Schweißkraft und eine niedrige
Erwärmung bei Dauerstromführung.

20

Da beim Schalten aus Kontaktstücken, die aus AgCdO -
Kontaktwerkstoffen bestehen, über den Abbrand CdO in
die Umwelt gelangen kann und CdO als toxischer Werk-
stoff eingestuft ist, wird angestrebt, Kontaktwerk-
25 stoffe mit anderen Hauptmetalloxidzusätzen, wie SnO_2 ,
 ZnO , In_2O_3 , CuO usw., zu ersetzen. Kontaktwerkstoffe
aus AgSnO_2 ohne weitere Metalloxidzusätze konnten nicht
alle Forderungen an die Kontakteigenschaften erfüllen.
Es sind AgSnO_2 -Kontaktwerkstoffe mit weiteren Metall-
30 oxidzusätzen wie In_2O_3 , Bi_2O_3 bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bekannten
 AgSnO_2 -Werkstoffe mit weiteren Metalloxidzusätzen da-
hingehend zu verbessern, daß die Konzentrationen der
35 weiteren Metalloxidzusätze wesentlich niedriger sind

und dabei insbesondere der Gehalt an toxischen Werkstoffen.

Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe dadurch gelöst,
5 daß als weitere Metalloxide Bi_2O_3 , CuO und wahlweise CdO vorgesehen sind und daß der Summenmetalloxidgehalt zwischen 10 und 25 Vol.-% mit einem SnO_2 -Anteil ≥ 70 Vol.-% der Gesamtoxidmenge beträgt.

10 Als besonders vorteilhaft hat sich ein Summenmetalloxidgehalt zwischen 15 bis 20 Vol.-% erwiesen.

Als besonders vorteilhaft hat sich gemäß der Erfindung ein $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ -Werkstoff erwiesen mit einem Ag-Gehalt von 87,95 %-Massengehalt, einem SnO_2 -Gehalt von 9,97 %-Massengehalt, einem Bi_2O_3 -Gehalt von 0,98 %-Massengehalt und einem CuO -Gehalt von 1,10 %-Massengehalt.

Ein weiterer Werkstoff gemäß der Erfindung besteht aus
20 $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuOCdO}$ mit einem Bi_2O_3 -Gehalt zwischen 0,5 und 2 %-Massengehalt, einem CuO -Gehalt zwischen 0,5 und 1,5 %-Massengehalt und einem CdO -Gehalt zwischen 0,05 und 2 %-Massengehalt, insbesondere mit einem Ag-Gehalt von 87,89 %-Massengehalt, einem SnO_2 -Gehalt von 9,92 %-Massengehalt, einem Bi_2O_3 -Gehalt von 1,1 %-Massengehalt, einem CuO -Gehalt von 1,2 %-Massengehalt und einem CdO -Gehalt von 0,3 %-Massengehalt oder mit einem Ag-Gehalt von 81,42 %-Massengehalt, einem SnO_2 -Gehalt von 13,09 %-Massengehalt, einem Bi_2O_3 -Gehalt von 2,0 %-Massengehalt, einem CuO -Gehalt von 1,5 %-Massengehalt und einem CdO -Gehalt von 2,0 % Massengehalt.
30

Anhand dreier Ausführungsbeispiele wird das Herstellen
35 des Werkstoffs und daraus eines Kontaktstückes gemäß der Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellen eines Sinterkontaktwerkstoffes aus $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ und des Kontaktstückes.

5

Aus 90,15 %-Massengehalt Feinsilberkörnern, 8,05 %-Massengehalt Zinnkörnern, 0,90 %-Massengehalt metallischem Wismut als Bruchstücke und 0,90 %-Massengehalt Kupfer in Form von Stangen wird eine Legierung aus AgSnBiCu der angegebenen Zusammensetzung erschmolzen. Durch Druckverdüsen mit Wasser wird daraus ein gleich zusammengesetztes Legierungspulver hergestellt. Nach dem Trocknen wird der Pulveranteil kleiner 200 μm abgeseibt. Dieser Anteil wird an Luft zwischen 500 und 800°C inneroxidiert, wonach ein Verbundpulver aus $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ der Zusammensetzung 87,95 %-Massengehalt Ag, 9,97 %-Massengehalt SnO_2 , 0,98 %-Massengehalt Bi_2O_3 und 1,10 %-Massengehalt CuO erhalten wird.

20 Aus dem Verbundpulver können durch Pressen in einer Matrize mit 600 MPa Kontaktstücke hergestellt werden. Für die sichere Verbindungstechnik durch Hartlöten ist es zweckmäßig beim Pressen des Verbundpulvers eine zweite Schicht aus Reinsilberpulver mit der Kontaktschicht gemeinsam zu verpressen. Die Sinterung der Kontaktstücke erfolgt bei 850°C während einer Stunde an Luft. Durch Warmnachpressen bei 650°C mit 800 MPa werden die Kontaktstücke verdichtet. Eine weitere Verdichtung und Verfestigung ist durch eine zweite Sinterung bei 850°C während einer Stunde an Luft und eine darauf folgende weitere Kaltverdichtung zu erreichen.

Die Kontakteigenschaften solcher Kontaktstücke wurden auf einem Prüfschalter gemessen. Die Abbrandwerte lagen gegenüber einer stranggepreßten AgSnO_2 -Qualität mit gleichem Oxidanteil um etwa 25 % besser. In den Schweiß-

kraftwerten wurden 50 % niedrigerer $F_{S99,9}$ -Werte und im Kontaktwiderstand 10 % niedrigere Werte erreicht. Das Gefüge des Kontaktwerkstoffes ist sehr fein und gleichmäßig.

5

Beispiel 2

Herstellen eines Sinterkontaktwerkstoffes aus $AgSnO_2Bi_2O_3CuOCdO$ und des Kontaktstückes.

10

Aus 81,42 %-Massengehalt Elektrolyse- oder Fällungssilberpulver und feinen Metalloxidpulvern aus 13,09 %-Massengehalt SnO_2 , 2,0 %-Massengehalt Bi_2O_3 , 1,5 %-Massengehalt CuO und 2,0 %-Massengehalt CdO wird ein
15 Pulver durch Naßmischen und Sieben der Teilchengröße $< 200 \mu m$ hergestellt.

Aus der getrockneten Pulvermischung werden mit 300 MPa Formkörper verdichtet. Um eine einwandfreie Verbindung
20 der Kontaktstücke mit einem Träger sicherzustellen ist es zweckmäßig, die Kontaktschicht mit einer zweiten Pulverschicht, z.B. aus Reinsilber, zu einem Zweischichten-Preßkörper zu verdichten. Die Sinterung erfolgt bei $850^\circ C$ während einer Stunde an Luft. Durch
25 Warmnachpressen bei $650^\circ C$ mit 800 MPa werden die Kontaktstücke verdichtet. Eine weitere Verdichtung ist durch eine weitere Wärmebehandlung bei $850^\circ C$ während einer halben Stunde an Luft oder Stickstoff und eine darauf folgende weitere Kalt- oder Warmverdichtung zu
30 erreichen.

Die Kontakteigenschaften dieser Kontaktstücke wurden auf einem Prüfschalter gemessen und mit einer sehr guten $AgCdO$ -Qualität verglichen. Bei vergleichbaren
35 Abbrandwerten wurden eine etwas günstigere Erwärmung (10 % niedrigerer Kontaktwiderstand) und eine etwa

um 15 % niedrigere Schweißkraft erreicht.

Beispiel 3

- 5 Herstellen eines Sinterkontaktwerkstoffes aus $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuOCdO}$ und des Kontaktstückes.

Aus einer Legierung aus AgSnBiCuCd mit 90,06 %-Massengehalt Ag, 7,67 %-Massengehalt Sn, 1,01 %-Massengehalt
10 Bi, 0,98 %-Massengehalt Cu und 0,27 %-Massengehalt Cd wird ein Pulver der Teilchengröße $< 200 \mu\text{m}$, z.B. durch Druckverdüsen mit Wasser, hergestellt. Durch innere Oxidation des Legierungspulvers wird ein Verbundpulver aus $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuOCdO}$ mit 87,89 %-Massengehalt Ag,
15 9,92 %-Massengehalt SnO_2 , 1,1 %-Massengehalt Bi_2O_3 , 1,2 %-Massengehalt CuO und 0,3 %-Massengehalt CdO erhalten. Die innere Oxidation wird während einer Glühbehandlung an Luft zwischen 500 und 800°C durchgeführt. Dabei wird die Zeit so gewählt, daß eine voll-
20 ständige innere Oxidation erreicht wird.

Aus dem Verbundpulver wird wie bei Beispiel 1 ein Zweischichten-Pulverpreßkörper hergestellt. Durch Sintern wird der Preßkörper verfestigt und durch Warm- bzw.
25 Kaltnachverdichten wird die Restporosität des Kontaktstückes herabgesetzt. Auch die so erreichte Kontaktqualität hat bei gleicher Zusammensetzung wie im Beispiel 2 die gleich guten Kontakteigenschaften. Ein Gefügebild zeigt die gleichmäßig globularen Oxidaus-
30 scheidungen im Silbergrundmetall.

Die Silber-Zinn-Oxid-Kontaktwerkstoffe mit den weiteren Oxidzusätzen Bi_2O_3 , CuO und wahlweise CdO gemäß der Erfindung stellen eine aus der Vielzahl der Möglichkeiten

spezielle Werkstoffauswahl bei ganz bestimmter Zusammensetzung dar. Bei den Kontaktwerkstoffen mit CdO als Oxidzusatz konnte der CdO-Gehalt um 1 bis 2 Größenordnungen gesenkt werden.

5

6 Patentansprüche

Patentansprüche

1. Sinterkontaktwerkstoff für Niederspannungsschalt-
geräte der Energietechnik aus AgSnO_2 mit mindestens
5 zwei weiteren Metalloxidzusätzen, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß als weitere Metall-
oxide Bi_2O_3 , CuO und wahlweise CdO vorgesehen sind und
daß der Summenmetalloxidgehalt zwischen 10 und 25 Vol.-%
mit einem SnO_2 -Anteil ≥ 70 Vol.-% der Gesamtoxidmenge
10 beträgt.
2. Kontaktwerkstoff 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 der Summenmetall-
oxidgehalt 15 bis 20 Vol.-% beträgt.
- 15 3. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß er aus
 $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ besteht mit einem Ag-Gehalt von
87,95 %-Massengehalt, einem SnO_2 -Gehalt von
20 9,97 %-Massengehalt, einem Bi_2O_3 -Gehalt von
0,98 %-Massengehalt und einem CuO -Gehalt von
1,10 %-Massengehalt.
4. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, d a -
25 d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß er aus
 $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuOCdO}$ besteht mit einem Bi_2O_3 -Gehalt zwi-
schen 0,5 und 2 %-Massengehalt, einem CuO -Gehalt zwi-
schen 0,5 und 1,5 %-Massengehalt und einem CdO -Gehalt
zwischen 0,05 und 2 %-Massengehalt.
- 30 5. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 4, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß er einen Ag-Gehalt
von 87,89 %-Massengehalt, einen SnO_2 -Gehalt von
9,92 %-Massengehalt, einen Bi_2O_3 -Gehalt von
35 1,1 %-Massengehalt, einen CuO -Gehalt von 1,2 %-Mas-
sengehalt und einen CdO -Gehalt von 0,3 %-Massengehalt
aufweist.

-8-

VPA 83 P 3046 E

6. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 4, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß er einen Ag-Gehalt
von 81,42 %-Massengehalt, einen SnO_2 -Gehalt von
13,09 %-Massengehalt, einen Bi_2O_3 -Gehalt von
5 2,0 %-Massengehalt, einen CuO-Gehalt von 1,5 %-Massen-
gehalt und einen CdO-Gehalt von 2,0 %-Massengehalt auf-
weist.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)														
Y	GB-A-2 055 398 (CHUGAI DENKI) * Seiten 2-4 *	1,2	H 01 H 1/02														
Y	FR-A-2 433 054 (CHUGAI DENKI) * Seite 9; Ansprüche *	1,2															
A	DE-A-2 754 335 (MATSUSHITA) * Seiten 1-6 *	1															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)														
			H 01 H 1/00 C 22 C 32/00 C 22 C 5/00														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-05-1984	Prüfer JANSSENS DE VROOM P.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	