



12

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
20.02.91 Patentblatt 91/08

Int. Cl.⁵ : **H01H 1/02, C22C 5/06**

Anmeldenummer : **84101010.1**

Anmeldetag : **01.02.84**

Sinterverbundwerkstoff für elektrische Kontakte und Verfahren zu seiner Herstellung.

Priorität : **16.02.83 DE 3305270**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
19.09.84 Patentblatt 84/38

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
18.06.86 Patentblatt 86/25

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch :
20.02.91 Patentblatt 91/08

Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE FR GB IT LI NL

Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 024 349
EP-A- 0 039 429
EP-A- 0 056 857
DE-A- 2 446 698

Entgegenhaltungen :

DE-A- 2 639 771

DE-A- 2 754 335

DE-A- 3 102 067

DE-A- 3 304 619

FR-A- 2 433 054

GB-A- 2 055 398

GB-A- 2 093 066

US-A- 4 141 727

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., 1959, Bd. 33, S. 426, 427

Kieffer, R. und Hotop, W., "Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe", 2. Aufl., 1948, S. 40-44

Forschungsberichte 01 ZG 047-ZK/NT/NTS 1011, Bundesforschungsministerium für Forschung und Technologie, SS.23-26,38, 39

Patentinhaber : **Siemens Aktiengesellschaft**
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2 (DE)

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

EP 0 118 717 B2

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Sinterverbundwerkstoff für elektrische Kontakte aus Silber, Zinnoxid, Wismutoxid, Kupferoxid und ein Verfahren zu seiner Herstellend.

Für eine Vielzahl von Anwendungsfällen hat sich für das Herstellen von elektrischen Kontaktstücken AgCdO sehr gut bewährt. Das CdO ist wegen seiner Umweltbelastung als toxischer Werkstoff eingestuft worden. Daher wird versucht, CdO durch ein anderes Metalloxid zu ersetzen. Es hat sich gezeigt, daß Zinnoxid (SnO_2) ein geeigneter Ersatz für Cadmiumoxid (CdO) ist. Es hat sich aber auch gezeigt, daß Ag SnO_2 -Kontaktwerkstoffe noch nicht in allen funktionswichtigen Eigenschaften optimale Werte aufweisen. So tritt z. B. bei Ag SnO_2 -Kontaktwerkstoffen gegenüber AgCdO-Kontaktwerkstoffen eine fest haftende Oxidschicht auf.

Durch die EP-A-0 024 349 ist ein Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber, Zinnoxid und Wolframoxid als einem weiteren Metalloxid bekannt. In Weiterbildung dieses Werkstoffes wird mit der DE-A-30 17 424 vorgeschlagen, daß ein solcher Silberbasiswerkstoff mit 5 bis 20 Gew.-% Zinnoxid und 0,05 bis 5 Gew.-% Wolframoxid zusätzlich 0,1 bis 5 Gew.-% Wismutoxid enthält. Diese Werkstoffe werden aus der Pulvermischung von Silber und den einzelnen Metalloxiden gesintert und verdichtet, so daß sich ein typisches Sintergefüge mit statistischer Verteilung der Metalloxide ergibt.

Aus der GB-A-2 055 398 ist ein Werkstoff für elektrische Kontakte bekannt, der aus Silber, Zinnoxid, Wismutoxid und Kupferoxid besteht. In dem aus der DE-A-27 54 335 vorbekannten Werkstoff entsprechender Konstitution kann fakultativ das Kupferoxid durch Zinkoxid ersetzt werden. Beide Werkstoffe können durch die sogenannte innere Oxidation von zunächst erzeugten Legierungen hergestellt werden, wobei die Oxidation im wesentlichen durch Festkörperdiffusion von Sauerstoff erfolgt.

Aus der DE-A-31 02 067 ist weiterhin ein Werkstoff bekannt, der neben Silber und Zinnoxid Molybdänoxid und/oder Germaniumoxid, aber kein Wismutoxid und Kupferoxid enthält, wobei das Molybdänoxid teilweise durch Wolframoxid ersetzt werden kann. Dieser Werkstoff wird entweder pulvermetallurgisch aus Silber und den Metalloxiden oder durch innere Oxidation von Legierungsblechen hergestellt, wobei über die Gefügeausbildung keine Aussagen gemacht sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bekannten CdO-freien Silberkontaktstücke dahingehend zu verbessern, daß die Optimierung der Kontakteigenschaften hinsichtlich Abbrand im Lichtbogen, kleine Schweißkraft und kleinen Kontaktwiderstand ermöglicht wird.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch

gelöst, daß

a) der Ag $\text{SnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ -Werkstoff Wolframoxid (WO_3) und/oder Molybdänoxid (MoO_3) als sublimierenden Metalloxidzusatz enthält und

b1) das Zinnoxid (SnO_2), das Wismutoxid (Bi_2O_3) und das Kupferoxid (CuO) als globulare Ausscheidungen im Silber in Gefügebereichen bis höchstens 200 μm Durchmesser ausgeschieden sind, wogegen

b2) der sublimierende Metalloxidzusatz aus Wolframoxid (WO_3) und/oder Molybdänoxid (MoO_3) in den Oberflächen der Grenzbereiche dieser Silberbereiche verteilt ist.

Die Herstellung eines solchen Sinterverbundwerkstoffes erfolgt mit folgenden Verfahrensschritten vor dem Pressen, Sintern und Verdichten zum Formkörper :

a) Ein Legierungspulver aus Ag SnBiCu vorgegebener Zusammensetzung wird zu einem Ag $\text{SnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ -Verbundpulver inneroxidiert
b) das Ag $\text{SnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ -Verbundpulver wird mit WO_3 - und/oder MoO_3 -Pulver vorgegebener Menge in einer Rührwerksmühle unter Azeton gemischt,

c) dabei werden die WO_3 - und/oder MoO_3 -Pulverteilchen auf der Oberfläche der Verbundpulverteilchen aus Ag $\text{SnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ verteilt.

Mit der Erfindung ist also ein Werkstoff geschaffen, bei dem in vorteilhafter Weise dem Umstand Rechnung getragen wird, daß Wolfram und/oder Molybdän in Silber unlösbar ist. Durch die Sublimation der entsprechenden Oxide an den Verbundteilchen können aber trotzdem die Vorteile dieser Metalloxidzusätze ausgenutzt werden.

Es hat sich besonders bewährt, wenn die mittleren Teilchengrößen der Zinnoxid-, Wismutoxid und Kupferoxidausscheidungen in den Silberbereichen zwischen 0,1 und 5 μm insbesondere zwischen 0,1 μm und 3 μm betragen.

Weiterhin ist es vorteilhaft, daß der Zinnoxidanteil zwischen 6 und 15% Massengehalt der Wismutoxidanteil zwischen 0,2 und 2% Massengehalt, der Kupferoxidanteil zwischen 0,2 und 2% Massengehalt und der Anteil an sublimierenden Metalloxidzusatz zwischen 0,2 und 2% Massengehalt beträgt.

Als besonders geeignet hat sich für den sublimierenden Metalloxidzusatz Molybdänoxid (MoO_3) mit einem Anteil von 0,5% Massengehalt, oder Wolframoxid (WO_3), mit einem Anteil von 0,8% Massengehalt oder Wolframoxid (WO_3) mit einem Anteil von 0,5% Massengehalt und Molybdänoxid (MoO_3) mit einem Anteil von 0,2% Massengehalt erwiesen.

Bei dem Kontaktwerkstoff gemäß dem Kennzeichen des Patentanspruches 1 wird eine Optimierung durch die Silberbereiche mit den globularen Oxidausscheidungen von Zinnoxid Wismutoxid und Kupferoxid mit sehr günstigen Lichtbogeneigenschaften und den an der Oberfläche dieser Silberbereiche liegen-

den sublimierenden Metalloxiden erreicht, die bei Lichtbogenbelastungen zu kleinen Silberinseln führen, aus denen die Metalloxide unter der Silberschmelztemperatur sublimieren und dadurch eine geschlossene Deckschicht an Oxiden vermeiden. Dadurch wird eine deutliche Erniedrigung des Kontaktwiderstandes erzielt, ohne daß die Schweißkraft erhöht wird. An zwei Ausführungsbeispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

Aus einer AgSnBiCu-Legierung mit 7,7% Massegehalt Zinn (Sn), 1% Massegehalt Wismut (Bi) und 1% Massegehalt Kupfer (Cu) wird ein Pulver der Teilchengröße < 200 µm hergestellt. Ein geeignetes verfahren dafür ist z. B. die Druckverdüsung der Schmelze dieser Legierung. Das erhaltene Legierungspulver wird vollständig inneroxidiert, wobei ein verbundpulver $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ entsprechender Zusammensetzung erhalten wird. Die innere Oxidation wird an Luft vorgenommen, wobei die Glühbehandlung bei 500°C begonnen wird und nach einer Stunde während der gleichen Zeit bei 800°C gehalten wird. Das verbundpulver wird mit 0,8% Massegehalt Wolframoxid (WO_3) in einer Rührwerkskugelmühle unter Azeton während einer Stunde gemischt und dabei das WO_3 auf der Oberfläche der Verbundpulverteilchen verteilt.

Nach Trocknen dieser Pulvermischung wird durch Pressen, Sintern und Warmnachverdichten ein Formkörper hergestellt, dessen Restporosität bei <1,5% liegt. Die Kontakteigenschaften wie Abbrand im Lichtbogen, Schweißkraft und Kontaktwiderstand wurden unter in der Literatur beschriebenen Bedingungen auf einem Prüfschalter gemessen und mit einer sehr guten AgCdO-Qualität verglichen. Die Abbrandwerte liegen um 25% niedriger, womit eine entsprechende Verbesserung der Lebensdauer erreicht wird. Dadurch kann eine entsprechende Silbereinsparung durch Verkleinerung des Kontaktstückvolumens erzielt werden. Die Schweißkraftwerte lagen im gleichen Bereich wie bei AgCdO_{12} und auch der Kontaktwiderstand lag im gleichen Schwankungsbereich.

Beispiel 2

Aus einer AgSnBiCu-Legierung mit 7,7% Massegehalt Zinn (Sn), 1% Massegehalt Wismut (Bi) und 1% Massegehalt Kupfer (Cu) wird wie bei Beispiel 1 ein Pulver der Teilchengröße < 200 µm durch Druckverdüsung der geschmolzenen Legierung hergestellt. Durch innere Oxidation des Legierungspulvers wird unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen ein vollständig inneroxidiertes Verbundpulver $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ erhalten. Das verbundpulver wird mit 0,4% Massegehalt

Wolframoxid-Pulver (WO_3) und 0,2% Massegehalt Molybdänoxidpulver (MoO_3) in einer Rührwerkskugelmühle unter Azeton während 1 h gemahlen und die Oxidzusätze auf der Oberfläche der Verbundpulverteilchen gleichmäßig verteilt. Nach Trocknen der Pulvermischung wird durch Pressen, Sintern und Warmnachverdichten ein Formkörper hergestellt, dessen Restporosität bei < 1,5 % liegt. Die Kontakteigenschaften wurden auf einem in der Literatur beschriebenen Prüfschalter gemessen, sie sind genauso hervorragend wie bei dem im Beispiel 1 beschriebenen Kontaktwerkstoff.

15 Ansprüche

1. Sinterverbundwerkstoff für elektrische Kontakte aus Silber, Zinnoxid, Wismutoxid Kupferoxid ($\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$), **dadurch gekennzeichnet**, daß a) der $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ -Werkstoff Wolframoxid (WO_3) und/oder Molybdänoxid (MoO_3) als sublimierenden Metalloxidzusatz enthält und b1) das Zinnoxid (SnO_2), das Wismutoxid (Bi_2O_3) und das Kupferoxid (CuO) als globulare Ausscheidungen im Silber in Gefügebereichen bis höchstens 200 µm Durchmesser ausgeschieden sind, wogegen

b2) der sublimierende Metalloxidzusatz aus Wolframoxid (WO_3) und/oder Molybdänoxid (MoO_3) in den Oberflächen der Grenzbereiche dieser Silberbereiche verteilt ist.

2. Sinterverbundwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittleren Teilchengrößen der Zinnoxid-, Wismutoxid- und Kupferoxidausscheidungen in den Silberbereichen zwischen 0,1 und 5 µm betragen.

3. Sinterverbundwerkstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittleren Teilchengrößen der Zinnoxid-, Wismutoxid- und Kupferoxidausscheidungen in den Silberbereichen zwischen 0,1 µm und 3 µm betragen.

4. Sinterverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet** daß der Zinnoxidanteil zwischen 6 und 15% Massegehalt, der Wismutoxidanteil zwischen 0,2 und 2% Massegehalt, der Kupferoxidanteil zwischen 0,2 und 2% Massegehalt beträgt und daß der Anteil an sublimierendem Metalloxidzusatz zwischen 0,2 und 2% Massegehalt beträgt.

5. Sinterverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Molybdänoxid-Zusatz (MoO_3) mit einem Anteil von 0,5% Massegehalt vorgesehen ist.

6. Sinterverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wolframoxidzusatz (WO_3) mit einem Anteil von 0,8% Massegehalt vorgesehen ist.

7. Sinterverbundwerkstoff nach einem der

Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wolframoxidzusatz (WO_3) mit einem Anteil von 0,5% Massengehalt und gleichzeitig der Molybdänoxidzusatz (MoO_3) mit einem Anteil von 0,2% Massengehalt vorsehen ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Sinterverbundwerkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit folgenden Verfahrensschritten vor dem Pressen, Sintern und Verdichten zum Formkörper :

- a) Ein Legierungspulver aus AgSnBiCu vorgegebener Zusammensetzung wird zu einem $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ -Verbundpulver inneroxidiert,
- b) das $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ -Verbundpulver wird mit WO_3 - und/oder MoO_3 -Pulver vorgegebener Menge in einer Rührwerksmühle unter Azeton gemischt
- c) dabei werden die WO_3 - und/oder MoO_3 -Pulverteilchen auf der Oberfläche der Verbundpulverteilchen aus $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ verteilt.

Claims

1. A sintered material for electrical contacts consisting of silver, tin oxide, bismuth oxide, copper oxide ($AgSnO_2Bi_2O_3CuO$), characterised in that

- a) the $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ - material contains tungsten oxide (WO_3) and/or molybdenum oxide (MoO_3) as sublimed metal oxide addition and
- b1) the tin oxide (SnO_2), the bismuth oxide (Bi_2O_3) and the copper oxide (CuO) are separated as globular separations in the silver in structural regions of at least $200\mu m$ diameter, with in contrast
- b2) the tungsten oxide (WO_3) and/or molybdenum oxide (MoO_3) sublimed metal oxide addition being distributed in the surfaces of the boundary regions of these silver regions.

2. A sintered material according to claim 1 characterised in that the average particle sizes of the tin oxide, bismuth oxide and copper oxide separations in the silver regions amount to between 0.1 and $5\mu m$.

3. A sintered material according to claim 2, characterised in that the average particle sizes of the tin oxide, bismuth oxide and copper oxide separations in the silver regions are between $0.1\mu m$ and $3\mu m$.

4. A sintered material according to one of the foregoing claims, characterised in that the tin oxide component amounts to between 6 and 15% mass content, the bismuth oxide component amounts to between 0.2 and 2% mass content, the copper oxide component amounts to between 0.2 and 2% mass content, and that the content of sublimed metal oxide addition amounts to between 0.2 and 2% mass content.

5. A sintered material according to one of the foregoing claims characterised in that the added molybdenum oxide component (MoO_3) is provided in a mass

content of 0.5%.

6. A sintered material according to one of claims 1 to 4, characterised in that the added tungsten oxide component (WO_3) provided in a mass content of 0.8%.

7. A sintered material according to one of claims 1 to 4 characterised in that the added tungsten oxide component (WO_3) is provided in a mass content of 0.5% and at the same time the added molybdenum oxide component (MoO_3) is provided in a mass content of 0.2%.

8. Process for the production of a sintered material according to one of claims no.s 1 to 7 with the following processing steps before the pressing, sintering and compressing to form shaped bodies :

- a) an alloy powder consisting of AgSnBiCu of predetermined composition is internally oxidised to a $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ composite powder,
- b) the $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ composite powder is mixed with WO_3 and/or MoO_3 powder of predetermined quantity in a rotary mill under acetone,
- c) the WO_3 and/or MoO_3 particles are then distributed on the surface of the $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ composite particles.

Revendications

1. Matériau composite fritté, pour contacts électriques, en argent, oxyde d'étain, oxyde de bismuth, oxyde de cuivre ($AgSnO_2Bi_2O_3CuO$), caractérisé en ce que,

- a) le matériau $AgSnO_2Bi_2O_3CuO$ contient de l'oxyde de tungstène (WO_3) et/ou de l'oxyde de molybdène (MoO_3) en tant qu'additif à base d'oxyde métallique qui se sublime, et
- b1) l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) et l'oxyde de cuivre (CuO) sont précipités, sous forme de précipités globulaires dans l'argent, en des régions de texture ayant un diamètre de $200\mu m$ au plus, tandis que
- b2) l'additif d'oxyde métallique, qui se sublime, constitué par l'oxyde de tungstène (WO_3) et/ou l'oxyde de molybdène (MoO_3), est réparti dans les surfaces des régions de démarcation de ces régions d'argent.

2. Matériau composite fritté suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la dimension moyenne des particules des précipités d'oxyde d'étain, d'oxyde de bismuth et d'oxyde de cuivre, dans les régions d'argent, est comprise entre 0,1 et 5 microns.

3. Matériau composite fritté suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la dimension moyenne des particules des précipités d'oxyde d'étain, d'oxyde de bismuth et d'oxyde de cuivre, dans les régions d'argent, est comprise entre 0,1 micron et 3 microns.

4. Matériau composite, fritté, suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la

proportion d'oxyde d'étain est comprise entre 6 et 15% en poids, la proportion d'oxyde de bismuth entre 0, 2 et 2% en poids, la proportion d'oxyde de cuivre entre 0, 2 et 2% en poids, et en ce que la proportion de l'additif en oxyde métallique, qui se sublime, est comprise entre 0,2 et 2% en poids. 5

5. Matériau composite, fritté, suivant l'une des revendications précédentes 1 à 4, caractérisé en ce que l'additif en oxyde de molybdène (MoO_3) est prévu en une proportion de 0,5% en poids. 10

6. Matériau composite, fritté, suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'additif en oxyde de tungstène (WO_3) est prévu en une proportion de 0,8% en poids.

7. Matériau composite, fritté, suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'additif en oxyde de tungstène (WO_3) est prévu en une proportion de 0,5% en poids et, en même temps, l'additif en oxyde de molybdène (MoO_3) est prévu en une proportion de 0,2% en poids. 15
20

8. Procédé de préparation d'un matériau composite, fritté, suivant l'une des revendications 1 à 7, ayant les stades de procédés suivants, après le pressage, le frittage et la densification en une pièce moulée : 25

a) on oxyde intérieurement une poudre d'alliage constituée de AgSnBiCu , d'une composition donnée, en une poudre composite de $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$,

b) On mélange la poudre composite de $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ à de la poudre de WO_3 et/ou de MoO_3 , en une quantité prescrite, dans un broyeur à agitateur sous acétone, 30

c) on répartit ainsi les particules de poudre de WO_3 et/ou de MoO_3 à la surface des particules de poudre composite de $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$. 35

40

45

50

55

5