

①②

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **85106748.8**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **H 01 H 1/02**

②② Anmeldetag: **31.05.85**

③① Priorität: **12.06.84 DE 3421759**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.12.85 Patentblatt 85/51**

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

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

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

⑦② Erfinder: **Haufe, Wolfgang**  
**Zum Sportplatz 29**  
**D-8521 Hessdorf(DE)**

⑦② Erfinder: **Müller, Manfred**  
**Peter-Vischer-Strasse 19**  
**D-8450 Amberg(DE)**

⑤④ **Sinterkontaktwerkstoff für Niederspannungsschaltgeräte der Energietechnik.**

⑤⑦ Es wurden bereits Kontaktwerkstoffe auf AgSnO<sub>2</sub>-Basis mit Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CuO als weitere Metalloxidzusätze vorgeschlagen. Dabei soll der Volumenanteil an Metalloxid zwischen 10 % und 25 % mit einem SnO<sub>2</sub>-Volumenanteil ≥ 70 % der Gesamtoxidmenge betragen.

Es wird vorgeschlagen, den SnO<sub>2</sub>-Massenanteil speziell im Bereich von 4 % bis 8 % zu wählen. Dabei liegt der Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Massenanteil zwischen 0,5 % und 4 % und der CuO-Massenanteil zwischen 0,3 % und 1 %, wobei der Rest jeweils Silber ist. Aus solchen Werkstoffen lassen sich Kontaktwerkstücke fertigen, die überraschend gute elektrische Eigenschaften aufweisen.

Siemens Aktiengesellschaft  
Berlin und München

Unser Zeichen  
VPA 84P 3 2 13 E

5 Sinterkontaktwerkstoff für Niederspannungsschaltgeräte  
der Energietechnik

---

Die Erfindung bezieht sich auf einen Sinterkontaktwerk-  
stoff für Niederspannungsschaltgeräte der Energie-  
10 technik aus  $\text{AgSnO}_2$  mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}$  als weitere Me-  
talloxidzusätze, wobei der Volumenanteil an Summenme-  
talloxid zwischen 10 % und 25 % mit einem  $\text{SnO}_2$ -Volumen-  
anteil 70 % der Gesamtoxidmenge beträgt.

15 Ein solcher Werkstoff ist unter anderem Gegenstand der  
älteren deutschen Patentanmeldung P 33 04 637.9.

Für Niederspannungsschaltgeräte der Energietechnik,  
z.B. in Schützen oder Selbstschaltern, haben sich Kon-  
20 taktwerkstoffe auf der Basis von Silber-Metalloxiden  
( $\text{AgMeO}$ ) als besonders vorteilhaft erwiesen. In der Ver-  
gangenheit wurde als Wirkkomponente insbesondere  
Cadmiumoxid verwendet, wobei speziell diese Kontakt-  
werkstoffe die gewünschten elektrisch-technologischen  
25 Eigenschaften erfüllen und sich im praktischen Lang-  
zeiteinsatz von Schaltgeräten bewährt haben. Da aber  
Cadmium bekanntermaßen zu den toxischen Schwermetallen  
zählt und beim Abbrand der Kontaktstücke  $\text{CdO}$  auch an  
die nähere Umgebung abgegeben wird, sind seit einiger  
30 Zeit Bestrebungen im Gange, das  $\text{CdO}$  möglichst voll-  
ständig durch andere Metalloxide zu ersetzen. Diese  
Werkstoffe sollen aber einen ebenso kleinen Abbrand im  
Lichtbogen, sowie geringe Schweißkraft und insbesondere  
geringe Erwärmung bei Dauerstromführung wie die be-  
35 währten  $\text{AgCdO}$ -Werkstoffe für Kontaktstücke aufweisen.

- Es wurde bisher versucht, das Cadmium durch Zinn oder Zink zu ersetzen. Die bekannten Vorschläge mit  $\text{AgSnO}_2$  und  $\text{AgZnO}$ -Kontaktwerkstoffen konnten jedoch insgesamt nicht die hochwertigen Eigenschaften von
- 5  $\text{AgCdO}$ -Kontaktstücken erreichen. Insbesondere bei Kontaktstücken aus  $\text{AgSnO}_2$  als Alternativwerkstoff zu  $\text{AgCdO}$  hat sich gezeigt, daß dieser aufgrund seiner höheren thermischen Stabilität nach Lichtbogeneinwirkung durch
- 10 Bildung von Oxiddeckschichten einen gegenüber  $\text{AgCdO}$ -erhöhten Übergangswiderstand aufweist. Dadurch treten im stromführenden Zustand des Schaltgerätes unzulässig hohe Übertemperaturen an den Schaltgliedern auf, die zu Schäden am Schaltgerät führen können. Andererseits weisen aber  $\text{AgSnO}_2$ -Kontaktstücke gegenüber  $\text{AgCdO}$  einen
- 15 geringeren Abbrand auf, was zu einer erhöhten Kontaktlebensdauer führt. Daher kann vorteilhaft die Größe der benötigten Kontaktstücke im Vergleich zu  $\text{AgCdO}$  verringert werden, wodurch eine nicht unerhebliche Silbereinsparung erzielt wird.
- 20
- Mit der älteren Patentanmeldung P 33 04 637.9 wurde bereits ein neuer Sinterkontaktwerkstoff für obigen Zweck auf der Basis  $\text{AgSnO}_2$  offenbart, bei dem als weitere Metalloxide  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}$  sowie wahlweise  $\text{CdO}$  vorgesehen
- 25 sind und der Volumenanteil an Summenmetalloxid zwischen 10% und 25 % mit einem  $\text{SnO}_2$ -Volumenanteil  $\geq 70$  % der Gesamttoxidmenge beträgt. Dabei wird der Kontaktwerkstoff pulvermetallurgisch aus einem inneroxidierten Legierungspulver (sogenanntes IOLP) hergestellt. Für die
- 30 cadmiumfreie Alternative ist speziell der Werkstoff folgender Zusammensetzung in Massenanteilen von
- 87,95 % Ag, 9,97 %  $\text{SnO}_2$ , 0,98 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und 1,10 %  $\text{CuO}$
- als besonders vorteilhaft angegeben.

Erprobungen haben nun ergeben, daß der angegebene Werkstoff noch nicht voll den Bedürfnissen der Praxis genügt.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen weiteren Werkstoff der Konstitution  $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$  für obengenannte Anwendung anzugeben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der  
10  $\text{SnO}_2$ -Massenanteil speziell im Bereich von 4 % bis 8 % liegt. Dabei liegt der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Massenanteil vorzugsweise zwischen 0,5 % und 4 % , während der  $\text{CuO}$ -Massenanteil zwischen 0,3 % und 1 % liegt; als Rest ist jeweils Silber vorhanden. Vorzugsweise beträgt das Verhält-  
15 nis der Massenanteile in % von  $\text{SnO}_2$  zu  $\text{CuO}$  zwischen 8:1 und 12:1.

Die vergleichsweise günstigen Eigenschaften von Werkstoffen der Konstitution  $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$  sind bereits  
20 seit einiger Zeit erkannt: Neben der älteren Patentanmeldung P 33 04 637.9 werden solche Werkstoffe auch in der DE-OS 27 54 335 angegeben. Bei den dort beschriebenen Werkstoffen wird jedoch immer ein vergleichsweise geringer  $\text{SnO}_2$ -Massenanteil gewählt, der meist unter 4 %  
25 liegt. Lediglich bei einem, der DE-OS 27.54 335 entnehmbaren Werkstoff (Beispiel 18) liegt der Sn-Anteil höher; jedoch beträgt in diesem Fall der  $\text{SnO}_2$ -Volumenanteil an den Summenoxiden weniger als 70 %, so daß ein anderes Eigenschaftsspektrum zu erwarten ist. Da-  
30 neben sind in der GB-A-20 55 398 Werkstoffe auf Silbermetalloxidbasis beschrieben, zu deren Herstellung aus Legierungen Bleche erzeugt werden, welche anschließend inneroxidiert werden. Hier handelt es sich also nicht mit pulvermetallurgische Verfahren hergestellte Werk-

stoffe, insbesondere nicht um die innere Oxidation von Legierungspulvern mit anschließender Verdichtung und Sinterung. Bei der GB-A-20 55 398 ist für die Ausgangs-  
legierung unter anderem eine Zusammensetzung in Massen-  
5 anteil von 90,8 % Ag, 8,5 % Sn, 0,2 % Bi und 0,5 % Cu angegeben. Ansonsten werden beim Stand der Technik zu dem angegebenen Vierstoffsystem immer noch weitere Komponenten, beispielsweise Kobalt, Eisen oder Nickel, hinzulegiert.

10

Vorliegender Erfindung lag nun die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß der  $\text{SnO}_2$ -Anteil erniedrigt und damit der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Anteil erhöht werden kann, um günstigere Temperatureigenschaften als beim Stand der Technik zu erhalten.

15

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung zweier labormäßig realisierter Sinterkontaktwerkstoffe. Bei deren Herstellung werden im allgemeinen nur die Massenanteile in % (Massengehalt) angegeben. Ausgehend von einem konstanten Volumenanteil an Silber, bietet sich für die Optimierung des Eigenschaftsspektrums die Variation der Wirkkomponenten bei vorgegebenem Volumenanteil der Summenmetalloxide an. Dieser beträgt bei der Erfindung zwischen 10 %  
20 und 25 %, wobei der Volumenanteil von  $\text{SnO}_2 \geq 70$  % ist. Da die Dichte der Oxide unterschiedlich ist, hat es sich in der Praxis bewährt, einerseits die Volumenanteile der Summenmetalloxide und andererseits speziell die Massenanteile in % der einzelnen Komponenten wie bei  
30 den nachfolgenden Beispielen anzugeben.

Beispiel 1:

Aus 93,60 % Feinsilberkörnern, 5,20 % Zinnkörnern,  
0,6 % metallischem Wismut als Bruchstücke und 0,6 %  
Kupfer in Stangenform wird eine Legierung aus AgSnBiCu  
5 der angegebenen Zusammensetzung bei 1353 K erschmolzen.  
Durch Zerstäuben der Schmelze in Wasser mit einer Druck-  
verdünnungsanlage wird daraus ein gleich zusammenge-  
setztes Legierungspulver erhalten. Nach dem Trocknen  
wird der Pulveranteil auf  $\leq 200 \mu\text{m}$  abgesiebt. Dieser  
10 Anteil wird in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zwischen  
723 K und 872 K inneroxidiert, wonach ein Verbundpulver  
aus  $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$  der Zusammensetzung in Massenanteilen  
von 92,10 % Ag, 6,50 %  $\text{SnO}_2$ , 0,66 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  
0,74 % CuO erhalten wird. Ein solches Verbundpulver  
15 ist quantitativ vollständig inneroxidiert und wird als  
sogenanntes IOLP bezeichnet.

Aus dem Verbundpulver werden durch Pressen in einer  
Matrize mit 600 MPa Kontaktstücke hergestellt. Für eine  
20 sichere Verbindungstechnik durch Hartlöten ist es da-  
bei vorteilhaft, beim Pressen des Verbundpulvers eine  
zweite Schicht aus Reinsilber gemeinsam mit der Kontakt-  
schicht zu einem Zweischichten-Kontaktstück zu verpres-  
sen. Die Sinterung der Kontaktstücke erfolgt bei 1173 K  
25 während einer Stunde an Luft. Durch Warmpressen bei  
923 K mit 900 MPa werden die Kontaktstücke verdichtet.  
Eine weitere Verdichtung und Verfestigung wird durch  
eine zweite Sinterung bei 1173 K während einer Stunde  
an Luft und eine darauf folgende Kaltverdichtung mit  
30 800 MPa erreicht.

Metallographische Schliffbilder zeigen, daß das Gefüge des so erzeugten Kontaktwerkstoffes fein und gleichmäßig mit einer mittleren Oxidteilchengröße von  $1,5 \mu\text{m}$  ist.

5 Beispiel 2:

Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel wurden Verfahrensschritte wie bei Beispiel 1 gewählt; es wurde jedoch von Ausgangsmaterialien folgender Zusammensetzung in Massenanteilen ausgegangen: 93,96% Feinsilberkörner, 4,00 %  
10 Zinnkörner, 1,64 % metallisches Wismut und 0,40 % Kupfer, woraus eine Legierung erschmolzen wird. Daraus wird in oben beschriebener Weise entsprechendes Legierungspulver erzeugt.

Nach innerer Oxidation des Legierungspulvers wird ein IOLP  
15 aus  $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$  der Zusammensetzung in Massenanteilen von 92,70 % Ag, 5,01 %  $\text{SnO}_2$ , 1,80 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und 0,49 % CuO erhalten. Dieses IOLP ist Ausgangsmaterial für den Werkstoff und die daraus zu fertigenden Kontaktstücke.

20 Das Gefüge dieses Werkstoffes entspricht bis auf eine stärkere Umkörnung im wesentlichen dem Werkstoff nach Beispiel 1.

Von den erfindungsgemäß hergestellten Kontaktwerkstoffen  
25 wurde in einem Prüfschalter die Schweißkraft ermittelt. Die erhaltenen Meßwerte entsprechen im wesentlichen denen des aus inneroxidierten Legierungspulver hergestellten  $\text{AgCdO}_{12}\text{Bi}_2\text{O}_3$  1,0-Kontaktwerkstoffes. Darüber hinaus wurden in Motorschützen Lebensdauer- und Er-  
30 wärmungsprüfungen durchgeführt. Wesentliche Kenngrößen sind dabei die AC4-Lebensdauerschaltzahlen der Kontaktstücke und die Übertemperatur der Strombahnen. Im

Vergleich zum  $\text{AgCdO}_{12}\text{Bi}_2\text{O}_3$  1,0-Werkstoffe liegen die Lebensdauerschaltzahlen etwa um den Faktor 1,8 höher, wobei sich bei den Übertemperaturen lediglich bis zu 10 °C höhere Werte ergaben.

5

Die Prüfdaten der neuen Werkstoffe sind in der Tabelle im Vergleich zum bekannten Werkstoff wiedergegeben.

Bei Werkstoffen nach der Erfindung wird also, ausgehend  
10 vom vorgegebenen Volumenanteil der Summenmetalloxide, der Zinngehalt auf einen geeigneten Bereich erniedrigt und damit zumindest der relative  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Anteil erhöht, was zu unerwartet guten Ergebnissen führt.

15

- 8 -

| 35 | <u>Tabelle</u> | Beispiel-Nr.             | Werkstoff                                                         | AC4-Lebensdauer-<br>schaltzahl | Übertempe-<br>ratur in °C |    |
|----|----------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|----|
| 30 |                | Vergleichs-<br>werkstoff | AgCd012Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,0                         | IOLP etwa 50.000               | 70 - 80                   | 25 |
| 20 |                | 1                        | AgSnO <sub>2</sub> 6,5Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,66CuO0,74  | IOLP etwa 90.000               | 80 - 90                   | 15 |
| 10 |                | 2                        | AgSnO <sub>2</sub> 5,01Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,80CuO0,49 | IOLP etwa 80.000               | 75 - 85                   | 5  |

Patentansprüche

1. Sinterkontaktwerkstoff für Niederspannungsschaltgeräte der Energietechnik aus  $\text{AgSnO}_2$  mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}$  als  
5 weitere Metalloxidzusätze, wobei der Volumenanteil an Summenmetalloxid zwischen 10 % und 25 % mit einem  $\text{SnO}_2$ -Volumenanteil  $\geq 70$  % der Gesamtoxidmenge beträgt, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der  $\text{SnO}_2$ -Massenanteil speziell im Bereich von 4 % bis 8 %  
10 liegt.
2. Sinterkontaktwerkstoff 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Massenanteil zwischen 0,5 % und 4 % liegt.  
15
3. Sinterkontaktwerkstoff 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  $\text{CuO}$ -Massenanteil zwischen 0,3 % und 1 % liegt.
- 20 4. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Verhältnis der Massenanteile in % von  $\text{SnO}_2$  zu  $\text{CuO}$  zwischen 8:1 und 12:1 liegt.
- 25 5. Sinterkontaktwerkstoff 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 das Verhältnis der Massenanteile in % von  $\text{SnO}_2$  zu  $\text{CuO}$  etwa 9:1 beträgt.
- 30 6. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß er in Massenanteilen 6,5 %  $\text{SnO}_2$ , 0,66 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,74 %  $\text{CuO}$  und als Rest Silber enthält.

VPA 84P 3213 E

7. Sinterkontaktwerkstoff 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 das Verhältnis der  
Massenanteile in % von  $\text{SnO}_2$  zu  $\text{CuO}$  etwa 10:1 beträgt.
- 5 8. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 7, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß er in Massenanteilen  
5,01 %  $\text{SnO}_2$ , 1,80 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,49 %  $\text{CuO}$  und als Rest Silber  
enthält.