

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 369 282
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89120514.8**(51) Int. Cl.⁵: **H01H 1/02**(22) Anmeldetag: **06.11.89**(30) Priorität: **17.11.88 DE 3838951**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.05.90 Patentblatt 90/21(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE(71) Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**
Wittebächerplatz 2
D-8000 München 2(DE)(72) Erfinder: **Haufe, Wolfgang**
Zum Sportplatz 29
D-8521 Hessdorf(DE)
Erfinder: **Rothkegel, Bernhard**
deceased(DE)(54) **Sinterkontaktwerkstoff für Niederspannungsschaltgeräte der Energietechnik, insbesondere für Motorschütze.**

(57) Aus einem inneroxidierten Legierungspulver hergestellte Sinterkontaktwerkstoffe der Konstitution $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ sind bekannt. Gemäß der Erfindung enthält der Werkstoff als weiteres Oxid wenigstens Zirkonoxid und gegebenenfalls zusätzlich Wismutoxid in Massenanteilen von vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 % vorhanden. Zur Herstellung dieser Werkstoffe wird Zirkonoxidpulver und gegebenenfalls zusätzlich Wismutoxidpulver dem inneroxidierten Legierungspulver aus $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ zugemischt. Mit einem solchen Kontaktwerkstoff wird insbesondere das Übertemperaturverhalten in Motorschützen verbessert.

EP 0 369 282 A2

Sinterkontaktwerkstoff für Niederspannungsschaltgeräte der Energietechnik, insbesondere für Motorschütze

Die Erfindung bezieht sich auf einen Sinterkontaktwerkstoff für Niederspannungsschaltgeräte der Energietechnik, insbesondere für Motorschütze, enthaltend Silber (Ag), Zinnoxid (SnO_2), Wismutoxid (Bi_2O_3) und Kupferoxid (CuO) und hergestellt aus einem inneroxidierten Legierungspulver (IOLP) der Metalle Silber, Zinn, Wismut und Kupfer, wobei das Zinnoxid in Massenanteilen von 4 bis 12 % vorhanden ist und das Verhältnis der Massenanteile von Zinnoxid zu Wismutoxid einerseits und von Zinnoxid zu Kupferoxid andererseits im inneroxidierten Legierungspulver jeweils zwischen 8:1 und 12:1 beträgt.

Für den Einsatz in Niederspannungsschaltgeräten der Energietechnik, beispielsweise in Motorschützen, aber auch in Leistungsschaltern haben sich Kontaktwerkstoffe aus Silber-Zinnoxid als besonders vorteilhaft erwiesen. Kontaktstücke aus Silber-Zinnoxid erreichen in Motorschützen eine hohe Lebensdauerschaltzahl, haben aber den Nachteil, daß sich bei Lichtbogeneinwirkung auf den Kontaktflächen thermisch sehr stabile Oxidschichten ausbilden, die zu einem erhöhten Kontaktwiderstand führen. Dadurch treten bei Dauerstromführung im Schaltgerät unzulässig hohe Übertemperaturen an den Schaltgliedern auf, die insbesondere zu Schäden an den Kunststoffteilen führen können.

In der DE-OS 33 04 637, der DE-OS 34 21 758 und der DE-OS 34 21 759 werden aus inneroxidierten Legierungspulvern hergestellte Sinterkontaktwerkstoffe der Konstitution $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ beschrieben, die einerseits die heute gestellten Forderungen an die Lebensdauerschaltzahl und andererseits an das Einschaltvermögen erfüllen. Bei diesen Werkstoffen kann ein relativ hoher Wismutoxid-Anteil vorhanden sein, der entweder über das inneroxidierte Legierungspulver oder über eine separate Zumischung des Wismutoxids zum inneroxidierten Legierungspulver eingebracht wird. Allerdings erreichen diese Werkstoffe hinsichtlich der Übertemperatur nur dann akzeptable Werte, wenn der Gesamtmassenanteil an Oxid auf 8 % bis 11 % begrenzt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen aus inneroxidiertem Legierungspulver hergestellten Werkstoff der Konstitution $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ zu schaffen, bei welchem zwecks Silbereinsparung der Oxidanteil möglichst hoch und trotzdem die Übertemperatur möglichst niedrig und bei dem die übrigen Eigenschaften in einem optimalen Verhältnis zueinander belassen sind.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einem Kontaktwerkstoff aus dem inneroxidierten Legierungspulver der eingangs genannten Art weiterhin wenigstens Zirkonoxid (ZrO_2) vorhanden ist. Der Massenanteil des Zirkonoxids beträgt dabei zwischen 0,1 und 5 %. Gegebenenfalls kann neben dem Wismutoxid des inneroxidierten Legierungspulvers zusätzlich Wismutoxid außerhalb der Verbundpulverteilchen vorhanden sein. Dabei beträgt der Massenanteil an Zirkonoxid und gegebenenfalls Wismutoxid vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 %, wobei der Gesamtgehalt der Oxide in Massenanteilen maximal 20 % beträgt.

Zur Herstellung eines solchen Werkstoffes wird einem inneroxidierten Legierungspulver vorgegebener Zusammensetzung Zirkonoxidpulver und gegebenenfalls zur Sinterung mit flüssiger Phase zusätzlich Wismutoxidpulver hinzugemischt, wobei beim Naßmischen des inneroxidierten Legierungspulvers mit dem Pulver der Zusatzoxide organische Lösungsmittel, insbesondere Propanol, verwendet werden.

Im Rahmen der Erfindung ergab es sich überraschenderweise, daß speziell durch den Zusatz von mindestens Zirkonoxidpulver zu einem inneroxidierten Legierungspulver aus $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere bei Gesamtmassenanteilen an Oxid von etwa 12 %, niedrigere Übertemperaturen und vergleichbare oder höhere Lebensdauerschaltzahlen erzielt werden.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung des Verfahrens zur Herstellung von Kontaktstücken aus dem neuen Werkstoff, wobei weiterhin auf eine Tabelle mit Einzelbeispielen für unterschiedliche Werkstoffzusammensetzungen Bezug genommen wird.

In der Tabelle sind Meßwerte für die Lebensdauerschaltzahl und für die Übertemperatur angegeben. Die Lebensdauerschaltzahl korrespondiert dabei bekanntermaßen mit dem Volumenabbrand des Kontaktwerkstoffes und die Übertemperatur mit dem Kontaktwiderstand. Es sind vier Beispiele des Standes der Technik und vier Ausführungsbeispiele der Erfindung gegenübergestellt.

Zur Herstellung der inneroxidierten Legierungspulver für die in der Tabelle angegebenen Beispiele werden Legierungen aus AgSnBiCu bei einer Temperatur von etwa 1323 K (1050°C) erschmolzen. Durch Zerstäuben der Schmelze mit Wasser in einer Druckverdünnungsanlage werden daraus gleich zusammengesetzte Legierungspulver erhalten. Nach dem Trocknen werden die Pulver auf $< 300\text{ }\mu\text{m}$ abgesiebt. Dieser Anteil wird in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 773 K (500°C) und 873 K (600°C) quantitativ inneroxidiert, wonach $\text{AgSnO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CuO}$ -Pulver folgender Zusammensetzung in Massenanteilen in Prozent erhalten werden:

Beispiel	Ag	SnO ₂	Bi ₂ O ₃	CuO
1	88,84	9,3	0,93	0,93
2/4	89,44	8,8	0,88	0,88
3	91,00	7,5	0,75	0,75

5

Den angegebenen AgSnO₂Bi₂O₃CuO-Pulvern wurden die Pulver von Zirkonoxid und gegebenenfalls zusätzlich Wismutoxid durch Naßmischen in einer Rührwerkskugelmühle unter Verwendung von Propanol und Stahlkugeln zugesetzt. Nach dem Trocknen wurden die Stahlkugeln von der jeweiligen Pulvermischung durch Absieben getrennt. Die Ausgangspulver für die Kontaktstückherstellung der in der Tabelle angegebenen Werkstoffbeispiele waren wie folgt zusammengesetzt:

15

1. AgSnO ₂ 9,3 Bi ₂ O ₃ 0,93 CuO0,93 + ZrO ₂ 0,6	IOLP - PM
2. AgSnO ₂ 8,8 Bi ₂ O ₃ 0,88 CuO0,88 + ZrO ₂ 1,3	IOLP - PM
3. AgSnO ₂ 7,5 Bi ₂ O ₃ 0,75 CuO0,75 + ZrO ₂ 1,4	IOLP - PM
4. AgSnO ₂ 8,8 Bi ₂ O ₃ 0,88 CuO0,88 + ZrO ₂ 0,6 + Bi ₂ O ₃ 2,4	IOLP - PM
(IOLP ≙ inneroxidiertes Legierungspulver; PM ≙ Pulvermischung)	

20

Bei dieser Aufstellung bildet das inneroxidierte Legierungspulver die Basis mit 100 Massenanteilen in Prozent, zu dem die Zusatzoxide in Massenanteilen bezogen auf 100 % hinzugemischt werden. Bei der Herstellung der Kontaktstücke wird das erzeugte Ausgangspulvergemisch mit einem Preßdruck von z.B. 600 MPa verdichtet. Die erhaltenen Preßkörper werden bei einer Temperatur zwischen 1123 K (850 °C) und 1148 K (875 °C) über 2 h an Luft gesintert. Zur Erzielung einer kleinen Restporosität werden die gesinterten Kontaktstücke bei einer Temperatur von 923 K (650 °C) und einem Druck von z.B. 1000 MPa warm nachgepreßt. Eine weitere Verdichtung und Verfestigung wird durch eine zweite Sinterung bei einer Temperatur zwischen 1123 K (850 °C) und 1148 K (875 °C) während 2 h erreicht. Anschließend erfolgt als letzter Herstellschritt ein Kaltkalibrieren zur Endform bei einem Druck von z.B. 1000 MPa.

Zur Verwendung als Kontaktstücke in Niederspannungsschaltgeräten der Energietechnik werden zweckmäßigerweise Zweischichten-Fertigformteile mit einer lötfähigen Reinsilberschicht gefertigt. Diese Formteile können unmittelbar auf die Kontaktträger beispielsweise von Motorschützen aufgelötet werden.

Mit nach obiger Vorschrift hergestellten Kontaktstücken wurden Lebensdauer- und Erwärmungsprüfungen in Motorschützen durchgeführt. Es wurden Siemens-Schütze mit einem AC-3-Nennbetriebsstrom von 250 A verwendet. Wesentliche Kenngrößen sind dabei die Lebensdauerschaltzahl bei 4-fachem AC-3-Nennbetriebsstrom ($4 \times I_{e \text{ AC-3}} = 1000 \text{ A}$) und die maximale Übertemperatur der Anschlußschienen des Schaltgerätes bei Dauerführung des AC-1-Nennbetriebsstromes von $I_{e \text{ AC-1}} = 300 \text{ A}$. Die Messungen der Übertemperatur wurden während der Lebensdauerprüfung bis zu einer Schaltzahl von $5 \cdot 10^4$ durchgeführt. Die zugehörigen Meßwerte sind in der Tabelle angegeben.

Die vier Vergleichswerkstoffe des oben abgehandelten Standes der Technik, die durch Sinterung von inneroxidierten Legierungspulvern hergestellt wurden, sind eingangs aufgelistet. Deren Meßwerte zeigen, daß bezüglich der Übertemperatur die Werkstoffe der Konstitution AgSnO₂Bi₂O₃CuO und AgSnO₂Bi₂O₃CuO + Bi₂O₃ Werte unterhalb von 80 K nicht erreichen, was in der Praxis in manchen Fällen als unbefriedigend angesehen wird.

Hier ergeben nun die neuen Werkstoffe, die durch Sinterung eines inneroxidierten Legierungspulvers bekannter Zusammensetzung unter Zumischung von Zirkonoxidpulver und gegebenenfalls Wismutoxidpulver hergestellt wurden, insbesondere bei einem Gesamtmassenanteil von etwa 12 % Oxid, die geforderte Verbesserung des Übertemperaturverhaltens. Es wurden Werte von 70 K bis 80 K gemessen, wobei die Lebensdauerschaltzahl auf dem gleichen hohen Niveau des Standes der Technik bleibt. Damit ist das Eigenschaftenspektrum insgesamt verbessert, wobei sich in jedem Fall eine Silbereinsparung ergibt.

55

Tabelle

Beispiel-Nr.	Werkstoff		Lebensdauerschaltzahl bei $4 \times I_{eAC-3} = 1000 \text{ A}$	Übertemperatur in K bei $I_{eAC-1} = 300 \text{ A}$
Vergleichswerkstoffe:				
DE-OS 33 04 637	AgSnO ₂ 10Bi ₂ O ₃ 1Cu01	IOLP	ca. 140.000	90 - 120
DE-OS 34 21 759	AgSnO ₂ 6,5Bi ₂ O ₃ 0,66CuO0,74	IOLP	ca. 90.000	80 - 90
DE-OS 34 21 758	AgSnO ₂ 6,47Bi ₂ O ₃ 3,51CuO0,71	IOLP	ca. 120.000	80 - 90
	AgSnO ₂ 6,33Bi ₂ O ₃ 0,64CuO0,72 + Bi ₂ O ₃ 2,63	IOLP - PM	ca. 120.000	80 - 90
erfindungsgemäße Werkstoffe:				
1.	AgSnO ₂ 9,3Bi ₂ O ₃ 0,93 CuO0,93 + ZrO ₂ 0,6	IOLP - PM	ca. 146.000	70 - 80
2.	AgSnO ₂ 8,82Bi ₂ O ₃ 0,88 CuO0,88 + ZrO ₂ 1,3	IOLP - PM	ca. 140.000	70 - 80
3.	AgSnO ₂ 7,5Bi ₂ O ₃ 0,75 CuO0,75 + ZrO ₂ 1,4	IOLP - PM	ca. 115.000	70 - 80
4.	AgSnO ₂ 8,8Bi ₂ O ₃ 0,88CuO0,88 + ZrO ₂ 0,6 + Bi ₂ O ₃ 2,4	IOLP - PM	ca. 120.000	70 - 80

Ansprüche

5

1. Sinterkontaktwerkstoff für ein Niederspannungsschaltgerät der Energietechnik, insbesondere für ein Motorschutz, enthaltend Silber (Ag), Zinnoxid (SnO_2), Wismutoxid (Bi_2O_3) und Kupferoxid (CuO) und hergestellt aus einem inneroxidierten Legierungspulver (IOLP) der Metalle Silber, Zinn, Wismut und Kupfer, wobei das Zinnoxid in Massenanteilen von 4 bis 12 % enthalten ist und das Verhältnis der Massenanteile

10

von Zinnoxid zu Wismutoxid einerseits und zu Kupferoxid andererseits im inneroxidierten Legierungspulver jeweils zwischen 8:1 und 12:1 beträgt, **dadurch gekennzeichnet**, daß weiterhin wenigstens Zirkonoxid (ZrO_2) vorhanden ist.

2. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil an Zirkonoxid zwischen 0,1 und 5 % beträgt.

15

3. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil an Zirkonoxid zwischen 0,5 und 4 % beträgt.

4. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil an Zirkonoxid zwischen 0,5 und 3 % beträgt.

20

5. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil an Zirkonoxid zwischen 0,5 und 2 % beträgt.

6. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß neben dem Wismutoxid des inneroxidierten Legierungspulvers, das Verbundpulverteilchen bildet, zusätzlich Wismutoxid außerhalb der Verbundpulverteilchen vorhanden ist.

25

7. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil an Wismutoxid zwischen 0,1 und 5 % beträgt.

8. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil an Wismutoxid zwischen 0,5 und 4 % beträgt.

9. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil an Wismutoxid zwischen 0,5 und 3 % beträgt.

30

10. Sinterkontaktwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gesamtgehalt der Oxide in Massenanteilen maximal 20 % beträgt.

11. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Massenanteil aller Oxide bei etwa 12 % liegt.

35

40

45

50

55