[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
H01H 1/02
C22C 1/05
B22F 1/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93108295.1

[45]授权公告日 1997 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1036099C

[22]申请日 93.6.10 [24]颁证日 97.7.11
[21]申请号 93108295.1
[30]优先权
[32]92.6.10 [33]DE[31]P4219333.8
[32]93.4.7 [33]DE[31]P4311399.0
[73]专利权人 欧根·迪尔瓦克特博士多杜科股份公司
地址 联邦德国普福尔茨海姆
[72]发明人 V·比伦斯 T·霍尼格 A·克劳斯
K·E·萨格 R·施米德勃格
T·斯坦夫
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 侯天军
[56]参考文献
EP0024349
EP0182386
EP0369283
审查员 张志杰

权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 以银-氧化锡或银-氧化锌为基础的电接触材料

[57]摘要

以银—氧化锡为基础的电接触材料，其中在银基体或以银为主的合金基体中包含氧化锡区域及其它的氧化物及／或碳化物。所说其它的氧化物和／或碳化物包含在氧化锡区域和／或在氧化锡区域与银基体交界的区域中。其它氧化物及碳化物的总量为氧化锡份额的 40 重量%；这些其它的氧化物及碳化物涉及钼，钨，铋，锑，锗，钒，铜或铟的氧化物及碳化物，并且银基体—除其中可能溶解的成分外—不含其它氧化物及碳化物。

权 利 要 求 书

1. 以银—氧化锡为基础的电接触材料，它在一种银基体或主要含银的合金基体中含有氧化锡区域和其它的氧化物和/或碳化物，其特征在于：所说其它的氧化物及碳化物包含在氧化锡区域和/或氧化锡区域与银基体的交界区域中；所说的氧化物和碳化物的含量共为氧化锡 含量的 40 重量%；所说其它的氧化物及碳化物为钼、钨、铋、锑、锗、钒、铜或铟的氧化物及碳化物；且银基体—除其中可能溶解的成份外—不含所说其它氧化物及碳化物。

2. 以银—氧化锡为基础的电接触材料，它通过以下方法获得的：

—将银的粉末或主要含银的合金粉末与氧化锡粉末混和，氧化锡粉末中含有 40 重量%（基于氧化锡的含量）的钼、钨、铋、锑、锗、钒、铜或铟的一种氧化物和/或碳化物；

—压缩，及

—烧结。

3. 根据权利要求 1 或 2 的材料，其特征在于：氧化锡及其它的氧化物及碳化物的含量总共为 5 至 20 重量%（基于材料的总重量）。

4. 根据权利要求 3 的材料，其特征在于：氧化锡及其它的氧化物及碳化物的含量总共为 8 至 15 重量%(基于材料总重量)。

5. 根据权利要求 1 的材料，其特征在于：氧化锡区域中包含至少 0.01 重量%(基于氧化锡含量)的其它的氧化物和/或碳化物。

6. 根据权利要求 1 的材料，其特征在于：氧化锡区域中包含至多 10 重量%(基于氧化锡含量)的其它的氧化物和/或碳化物。

7. 根据权利要求 1 的材料，其特征在于：氧化锡区域中包含至多 5 重量%(基于氧化锡含量)的其它的氧化物和/或碳化物。

8. 根据权利要求 1 的材料，其特征在于：氧化锡区域中包含至多 2.5 重量%(基于氧化锡含量)的其它的氧化物和/或碳化物。

9. 根据权利要求 5 的材料，其特征在于：氧化锡区域中包含至多 0.1 至 1.5 重量%的其它的氧化物和/或碳化物。

10. 根据权利要求 1 的材料，是通过以下的方法获得的：

将氧化锡粉末与其它的粉末状氧化物和/或碳化物混和，将混合物锻烧，这样通过其它的氧化物和/或碳化物扩散到氧化锡粉末粒子中而形成一种复合粉末，将剩余的其它的氧化物及碳化物从复合粉末中分离出去，将该复合粉末置入到一个银基体或主要含银的合金基体中。

11. 根据权利要求 1 的材料，是通过以下的方法获得的：

将一种 锡盐溶液及一种或多种金属的盐溶液—这些金属的

氧化物将作为氧化锡的附加物包含在材料中—喷射到一种热的氧化气氛中，在该气氛中，这些盐在热作用下转变成氧化物，使得细粒状的复合粉末沉淀出来，该复合粉末包括其它的氧化物及氧化锡，再将这种复合粉末置入到银基体或以银为主的合金基体中。

12. 根据权利要求 1 的材料，其特征在于：该材料包含用其它的氧化物和/或碳化物覆盖的氧化锡颗粒。

13. 根据权利要求 12 的材料，其特征在于：制得用其它的氧化物和/或碳化物覆盖的氧化锡颗粒，这时将在一种或多种金属的一种或多种盐的溶液中的氧化锡悬浮液—这些金属的氧化物将作为氧化锡的附加物包含在材料中—喷射到一种热的氧化气氛中，在其中这些盐在热作用下转变成氧化物，并且它们沉积在来自悬浮液中的氧化锡粒子上。

14. 根据权利要求 1 的材料：该材料通过以下方法获得：将氧化锡和/或一种或多种氧化物和/或碳化物—其中这些氧化物和/或碳化物是作为氧化锡的附加物包括在材料中的—在一种含一种或多种金属的一种或多种盐的溶液中的悬浮液—这些金属的氧化物将作为其它的氧化物组成成份包含在材料中—喷射到一种热的氧化气氛中，在该气氛中，这些盐在热作用下转化成氧化物，并且它们沉积在来自悬浮液中的氧化物粒子和/或碳化物粒子上。

15. 根据上述权利要求 1 的材料，其特征在于：它的氧化锡区域直径小于 100μm。

16. 根据权利要求 15 的材料，其特征在于：它的氧化锡区域直径不大于 10μm。

17. 根据上述权利要求 16 的材料，其特征在于：它的氧化锡区域直径至少为 0.5μm。

18. 根据上述权利要求 1 的材料，其特征在于：锡全部地或部分地被锌所代替。

说　明　书

以银—氧化锡或银—氧化锌为基础的电接触材料

本发明涉及以银—氧化锡或银—氧化锌为基础的一种电接触用材料，该材料由银或主要含银的合金、氧化锡及其它的钨、钼、钒、铋、钛和/或铜的氧化物或碳化物组成。这样一种材料已由WO89/09478公知了。

由于基于银—氧化锡的接触材料具有更好的环境相容性能及至少其一部分具有更合适的寿命，因此这种接触材料开始取代那时优先采用的银—氧化镉材料。因为氧化锡的较高耐热性能，它在电弧的作用下在接触表面趋于形成导电差的渣层，然而这种热性能在持续电流下，在由银—氧化锡形成的接触情况下是不能令人满意的。为了排除这个缺点，通常以粉末形式在其中加入粉末冶金制造的材料，它们将引起接触位置温度的下降。作为这方面合适的附加物，在专利文献中首先公开了钨的及钼的化合物（DE—A—2933338，DE—A—3102067，DE—A—3232627）。作为附加物，还提到铋的及锗的化合物（DE—A—3102067及DE—A—3232627）。这些附加物对氧化锡颗粒的润湿起辅助作用，以使得当

接触块表面在开关电弧作用下局部熔化时，该氧化锡以微粒形式保持悬浮状态。然而鉴于其在持续电流下的热特性产生的这个积极作用外，该附加物还具有不希望的副作用。该银—氧化锡接触材料具有总是不能完全使人满意的可塑变形性能，对该性能的改进例如可通过高温加热的一种氧化锡粉末的预处理 来实施(*DE—A—2952128*)，但由于这种附加物，使该性能变得更差，因为这种附加物起脆性作用。这点尤其适用于铋的及钼的氧化物。另外的缺点、尤其是对于铋的及钼的化合物而言的缺点在于：—尤其在*AC1*负载情况下(德国工业标准*DIN*57660 第 102 项)的开关工作中—会促进材料的转移，这种转移导致加速烧损及由此带来寿命的下降。

根据*WO*89/09478 所述，在持续电流下具有较小熔接倾向及尽可能低的触头温度的一种接触材料是这样来实现的：即有目的地制造一种内部结构，在某些范围内不含或仅含非常少的金属氧化物，这些范围与另外的范围相交替，在另外的范围中以细致的分布包含了全部的或绝大部分的金属氧化物成份。为此目的，此外还将制造一种复合粉末，它包含绝大部分的氧化锡及另外的氧化物和/或碳化物，以及一部分银。这个复合粉末将和剩余的银粉末及在某些情况下与金属氧化物的很小剩余部分一起混合，浓缩，烧结及成型加工。利用这种方式虽然可以获得使用性能好的材料，然而这是一种相当昂贵的方法。

本发明的任务在于：创造一种本文开始所述类型的材料，它利用添加一些氧化物或碳化物，可显示出与公知的接触材料相同的温度特性，然而却有较小的脆性。

这个任务将通过具有在权利要求1或2中所给特征的一种材料来解决。本发明有利的进一步构型为从属权利要求的主题。

本发明并非作出显而易见的试验，来寻找新的添加物，它们可降低接触点的温度，但没有或只有少量的脆性作用，而是根据本发明，利用对此目的已经公知的添加物，并且大家已经知道它们起到脆性作用。然而本发明所选用的添加物并非作为除银粉末和氧化锡粉末外的单独粉末(*DE*—*A*—2933338，*DE*—*A*—3102067，*DE*—*A*—3232627)，也非作为与另外的银粉末及在必要时与金属氧化物混合的一种银—氧化锡的复合粉末(*WO*89/09478)的成分被加以应用，而是要构成一种材料，该材料在其由银或主要含银的合金组成的一个基体中包含氧化锡区域，其它的氧化物和/或碳化物紧密地集中在氧化锡区域附近，而银基体—除可能溶化的份额外—是不受其它的氧化物及碳化物约束的。在这些氧化锡区域中，氧化物可以作为单相的混合氧化物或者作为两相的或多相的氧化混合物(例如在一种粒子结合中或在一种层结合中)存在。这样一种材料最好用纯粉末冶金方式制造，这时将一种银粉末或一种银合金粉末与一种复合粉末混合，在后者中在氧化锡上束缚着其它的氧化物和/或碳化物，由此压成成型体，并且将其烧结及在

需要时进行再压缩或成型加工。但也可以将复合粉末搅和在基体金属的熔体中，然后让其凝固。

出人意料的是，根据本发明，利用比现今所用相对于氧化锡而言更少份额的所选氧化物和/或碳化物形式的添加物，在给定工作条件下获得了接触位置的温度下降，并使得该接触材料有较少的脆性。其它的优点在于：由于具有较少量份额的非导电添加物，因而接触材料的电阻附带地减少了。这点又对接触位置温度下降作出了贡献。

本发明的另一优点还在于：通过被选择的添加物份额的减少，使该材料制成的触头寿命提高了，这是因为例如氧化钼这样的添加物倾向于在电弧下蒸发，由于其份额少，故在接触表面上导致较少的疤子，并由此减少烧损。

对于根据本发明的接触材料的第一手经验表明：按本发明，对获得一个确定的接触位置的温度下降，仅需用四分之一到五分之一的现有技术中用于相同接触点温度下降所需添加物份额。

如果设法使添加物聚集在氧化锡区域与银基体交界的区域中时，则用非常少的附加氧化物或碳化物就够了。这样一种材料可以通过以下方式来得到：使氧化锡粉末与粉末状添加物彼此相混合，并共同煅烧，使得氧化锡粉末粒子被添加物浸润和/或一部分的添加物扩散到氧化锡颗粒的表面区域中，在那里构成一种单相的混合氧化物(一种新的化学化合物)或一种两相的或多相的氧化混合

物。为了使根据本发明的触头块有较长的寿命，合适的作法是：使添加氧化物和/或碳化物不仅位于氧化锡区域与银基体相交界的区域中，而且使添加氧化物和/或碳化物也一直达到氧化锡的区域中。因此优选的方式是，氧化锡的复合粉末通过采用反应喷射方法(*Reaktionssprühverfahren*)来得到，这时将一种锡的盐及一种或多种金属的盐溶液(由其组成添加物的氧化物或碳化物)在一种热的氧化气氛中喷射，在该气氛中，这些盐产生热分解，以使得细微的复合粉末沉淀出来，其中氧化锡及添加物金属的氧化物或混合氧化物以紧密复合的形式出现。这种反应喷射方法例如公开于 *DE*—*C*—2929630，*US*—*A*—3510291 及 *EP*—*A*—0012202 中。一种含碳化物的氧化锡复合粉末可以这样来获得：将该碳化物作为细粉末悬浮在待喷射的溶液中。在一种热的氧化气氛中喷射该悬浮液时，氧化锡及其它的氧化物沉积在碳化物粒子上，这里在热的氧气氛中停留的时间应这样的短，以使得碳化物的还原作用不致发生。

该反应喷射方法用来获得一种氧化锡粉末也是具有优点的，这种粉末的表面覆盖上了其它的氧化物，这时对上述的方法的改变在于，将微小的氧化锡粉末代替盐溶液中的锡盐作悬浮；并将这种悬浮液在热的氧化气氛中喷射。

最后也可将包含在材料中、作为添加物的一部分的氧化物及必要时还有碳化物在一种溶液中悬浮，氧化锡也属于这种氧化物，

该悬浮液还包括被溶解的、用作材料中其余氧化成份的金属，这样构成的一种悬浮液用反应喷射方法进行喷射。以此方式可以制造出具有多种变化结构的复合粉末，它们是针对接触材料的相应使用目的制出的。

为了提供阻止触头熔接所必要的安全性，这种安全性是针对银—金属氧化物材料所期望的，该材料包括 5 至 20 重量百分比的、最好为 8 至 15 重量百分比的氧化锡能达到此目的。对此，根据需要通过添加物，使该氧化锡以悬浮的形式保持在电弧作用下出现的熔化的液相中，该氧化锡粉末应包含 0.01 至 10 重量百分比的其它氧化物或碳化物形式的添加物，但不超过 5 重量百分比是合乎要求的。考虑到该材料应有尽可能小的脆性，故选择其它的氧化物或碳化物添加物应尽可能地少，以使得在给定的应用条件下，不致超过预定的接触点温度，为此，用比在现有技术中使用的份额实质上更少的份额就足够了。最好使用一种氧化锡粉末，它仅包含 0.1 至 1.5 重量百分比的其它氧化物或碳化物。

合乎要求的是，材料中氧化锡的区域直径小于 100μm，最好是其直径小于 10μm，但不应小于 0.5μm，以使材料不会造成离散的硬度。

作为添加物特别优选的是氧化钼，因为它对于温升特性有特别有利的作用。

本发明的原则可以转用到以银和氧化锌为基础的接触材料上。

在这种材料中，现今实际上还未使用添加物，而且人们至今还在努力通过结构 方面的措施以使得接触点温度 下降。通过采用根据本发明的、富集了其它的氧化物和/或碳化物的氧化锌，可以使这类材料获得接触点温度的下降。

实施例 1：

制备含有 1 重量百分比的氧化钼的一种氧化锡—氧化钼复合粉末，这是通过二氯化锡及四氯化钼的水溶液在一个被加热到约 950℃、并具有氧化气氛的反应器中的喷射，在那里沉淀出一种氧化锡—氧化钼的复合粉末而得到的，在它们的粉末粒子中，氧化锡及氧化钼是以非常细小的粒子分布出现的。

将这样制备的、掺有氧化钼的、12 重量份氧化锡粉末与颗粒小于 40μm 的、88 重量份的银粉末强烈地混合，再将其在冷态均压下压成一个 50Kg 重的圆柱块，在空气烧结并又在 820℃的温度下保持 1.5 小时。将烧结的块覆盖上银，在热态下放置到一个反向线压机上，并通过一个带有分支压出口的线压模被压过，由此形成了两个平的线材，在其一侧上是一个银—氧化锡的表面，而在另一侧上是一个易于钎焊及熔焊的银表面。该线材然后被辗压成扁平状，并具有 8cm 的宽度及 2mm 的厚度。

实施例 2

对第一实施例作出的以下改变：利用四氯化钼溶液取代二氯化锡及四氯化 钼溶液进行喷射，在其中悬浮着颗粒小于 5μm 的氧

化锡粉末。

根据实施例1制作的触头首先显示出：在非常多次数的开关操作后，接触点的温度有一定的上升。估计这与氧化锡/氧化钼复合粉末的另外结构有关，也可能与一种混合氧化物的生成有关。

实施例3：

含有2重量百分比的铜及1重量百分比的铋的锡合金被加热到580℃，并借助于一个双料喷嘴喷射到具有含氧气氛的一个反应器中，该反应器处于室温。根据*Fisher*方式形成了粒子直径为4.5μm的混合氧化物粉末。

将10重量百分比的该混合氧化物粉末与粒子直径小于40μm的银粉末混合，该混合物在压力为7 85 10 N/m^2的匀压下冷压成一个圆柱形的块，在790℃下的空气中烧结两小时，然后用一个线压机向前方压成一根直径为5mm的线。该导线通过拉伸，其直径缩小到1.4mm，然后将其加工成杆部直径为1.47、端头直径为3.2mm的触头铆钉。将它安装在一个继电器中，证实了这种新材料不仅是在交流寿命试验方面、而且在直流电灯负载的开关方面均比现有技术中相应的触头材料要明显地优越。

实施例4：

利用氯化锌及偏钨酸（*Meta—Wolframsäure*）的水溶液制成一种混合氧化物粉末，这时将该溶液喷射到一个被加热到1100℃的反应器中。利用该方法获得的锌—钨—氧化物的混合物具有1

重量百分比的氧化钨成分，平均直径为 2.4μm。

该氧化物粉末将按实施例 1 中相同的方式与银粉末混和，并被继续加工成接触小平板。

实施例 5：

将醋酸锡及七钼酸铵的水溶液在 800℃温度下喷射到一个反应器中，就获得了一种具有 350ppm 的氧化钼成份、且平均粒子直径为 1.9μm 的氧化物粉末。

利用这种粉末按实施例 1 的方式制造出一种接触材料，该材料被用到一个功率为 37KW 的开关装置中，根据试验类型 $AC1$ 的要求进行寿命试验。在该寿命试验中断后，将进行持续电流情况下的温升试验。

这个温升试验的结果描绘在图 1 中，并与一个用现有技术中的、由 88 重量 百分比的 Ag 及 11.6 重量百分比的 SnO_2 及 0.4 重量百分比的 MoO_3 组成的相应材料进行的类似试验相比较(图 2)。

图 1 表示在寿命试验中的升温性能。新材料为带有 42ppm MoO_3 的 Ag/SnO_2(88/12)。在 200000 个操作循环之后，$AC1$，37KW—保护。

图 2 仍表 示在寿命试验中的温升性能。传统的粉末冶金材料为 $Ag/SnO_2/MoO_3$(88/11.6/0.4) 。在 200000 个操作循环之后；$AC1$，37KW—保护。

如所看 到的，新型材料的温升特性与传统材料的温升特性一

样的好，虽然该新型材料在整个接触材料中仅具有 42*ppm* 的氧化钼成分。而在现有技术的相应材料中，为得到同样有利的结果，其氧化钼份额需要 0.4 重量百分比，也就是大约一百倍之多的氧化钼。

实施例 6：

将氯化锡、氧化铋及氯化铜的水溶液喷射到温度为 1200℃的一个反应器中，就获得了一种含有 0.8 重量百分比的氧化铋和 1.5 重量百分比的氧化铜以及平均粒度为 3*μm* 的混合氧化物粉末。由此粉末用与实施例 1 相似的方式制得接触小平板。这里显示出：该新型接触材料与传统的粉末冶金方式制造的、包含氧化铋的那些材料相反，具有良好的可变形性能。所获得的接触小平板被用在一种电动机的保护装置中，并根据试验类型 *AC3* 的要求进行电寿命试验。图 3 表示该新型材料的及现有技术中对应材料的总烧损量相对于开关操作次数的函数。如同所看到的，新型材料的材料损耗量明显地低于传统材料的损耗量，这导致了其电寿命延长 50% 左右。由银—氧化锡—氧化铜—氧化铋制作的接触小平板利用传统的粉末冶金方法进行制造是颇具难度的，这是因为有脆性作用的氧化铋在接触材料变形时会形成裂纹。

图 3 表示 *AC3*—在电动机保护中的烧损，37*KW*。纵坐标为总烧损量(克)，横坐标为 1000 倍操作循环个数。曲线—•—表示 $Ag/SnO_2/MoO_3$；—*—表示 $Ag/SnO_2 * Bi_2O_3 * CuO$。

说　明　书　附　图

图 1

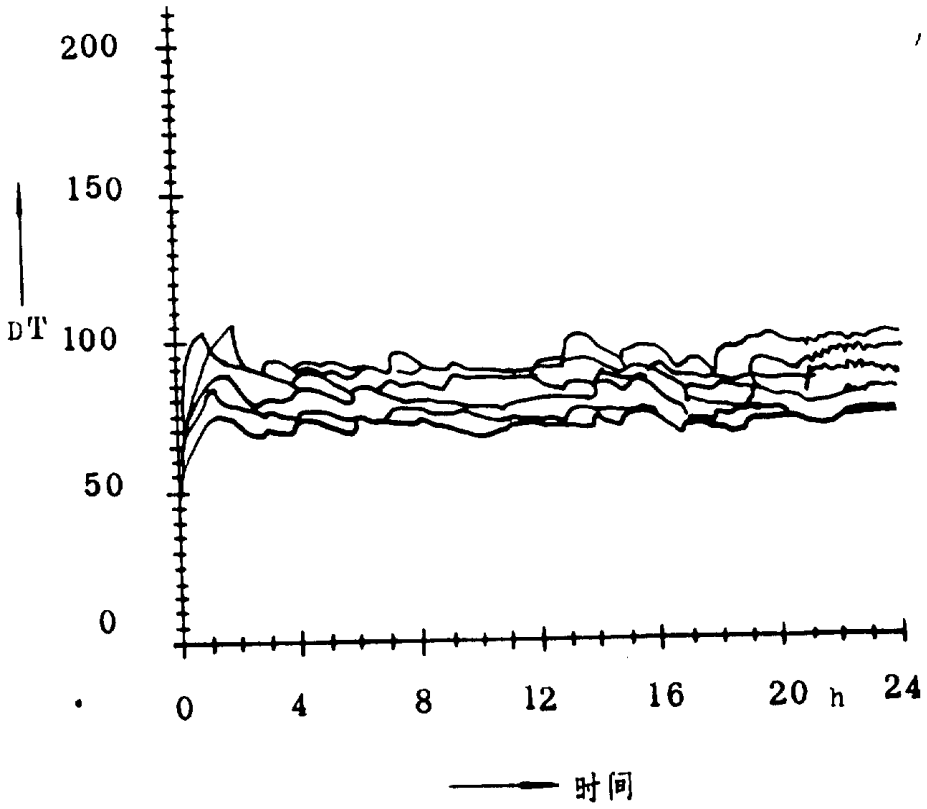
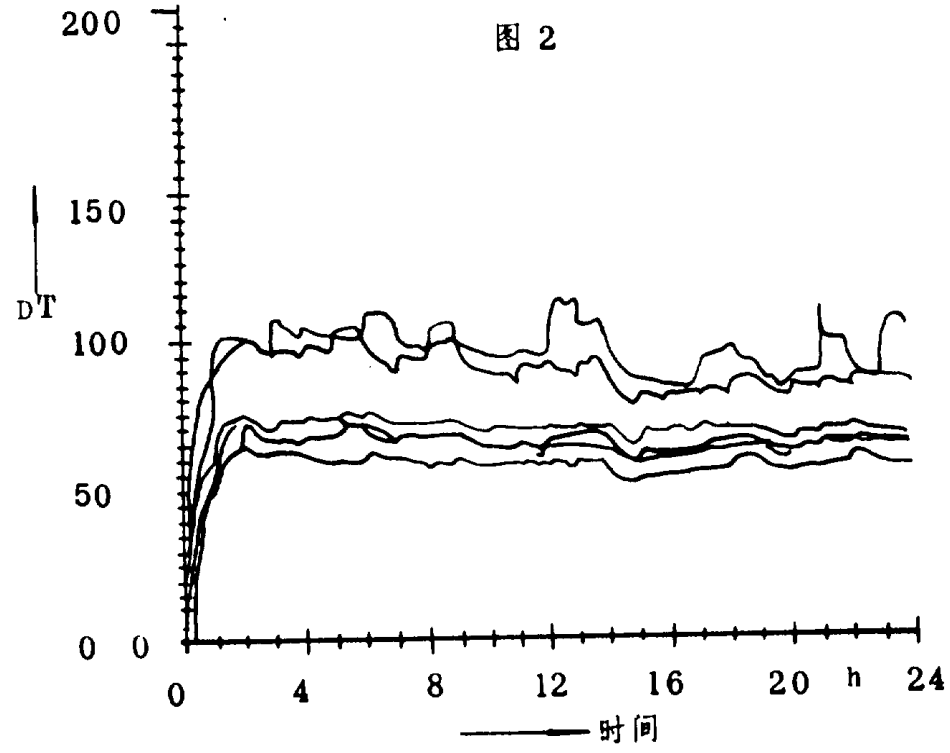

200
150
DT
100
50
0
0
4
8
12
16
20
h
24
时间

图 2


200
150
DT
100
50
0
0
0
4
8
12
16
20
h
24
时间

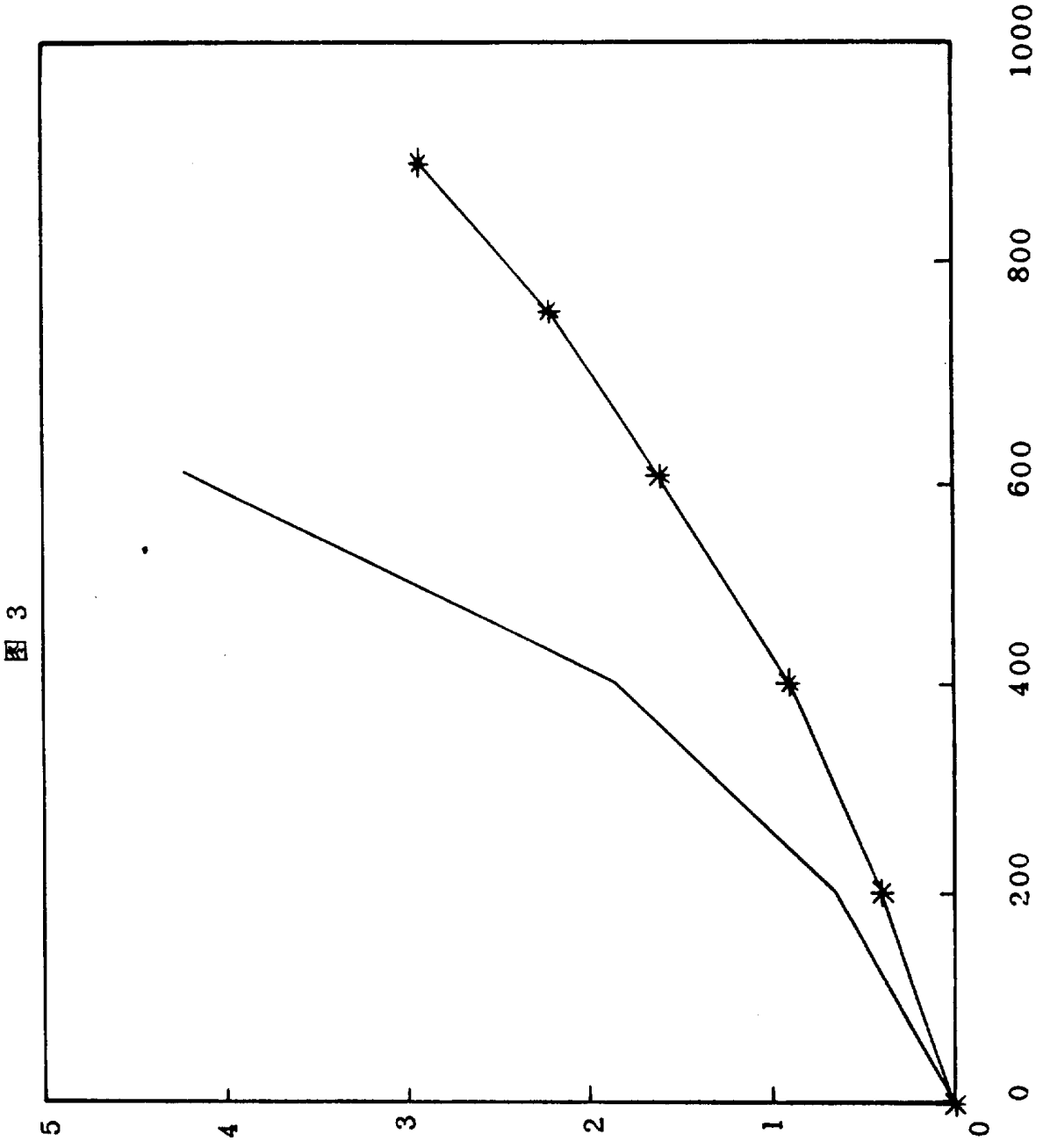


图 3