

⑬



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 024 349**  
**A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: **80104820.8**

⑤

Int. Cl.<sup>3</sup>: **H 01 H 1/02, H 01 H 11/04,**  
**C 22 C 1/04, C 22 C 5/06,**  
**C 22 C 32/00**

⑱

Anmeldetag: **14.08.80**

⑳

Priorität: **17.08.79 DE 293338**

㉑

Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft, Degussa AG**  
**Fachbereich Patente Rodenbacher**  
**Chaussee 4 Postfach 1345, D-6450 Hanau 1 (Stadtteil**  
**Wolfgang) (DE)**

㉓

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **04.03.81**  
**Patentblatt 81/9**

㉕

Erfinder: **Böhm, Wolfgang, Dr., Schillerstrasse 12,**  
**D-8757 Alzenau (DE)**

㉖

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

㉗

**Werkstoff für elektrische Kontakte und Verfahren zu seiner Herstellung.**

㉘

Zum Ersatz der bekannten Ag/CdO-Werkstoffe für elektrische Kontakte benötigt man Werkstoffe auf der Basis Ag/SnO<sub>2</sub>, die zur Verbesserung der Verschweißfestigkeit eine weitere Metalloxidkomponente enthalten, ohne aber eine unerwünschte Temperaturerhöhung im Schaltgerät in Kauf nehmen zu müssen.

Das erreicht man erfindungsgemäß mit einem Werkstoff, der 8 bis 20 Gew.% Zinnoxid, 0,05 bis 5 Gew.% Wolframoxid, Rest Silber enthält.

Zur Herstellung dieser Werkstoffe wird ein Pulvergemisch im feuchten Zustand geknetet und dann gesintert.

**EP 0 024 349 A1**

1

5

10

D E G U S S A Aktiengesellschaft  
6000 Frankfurt/Main, Weißfrauenstrasse 9

Werkstoff für elektrische Kontakte und Verfahren zu seiner  
Herstellung.

15

Die Erfindung betrifft einen Werkstoff für elektrische  
Kontakte aus Silber, Zinnoxid und einem weiteren Metall-  
oxid und Verfahren zu seiner Herstellung.

20

Für die Herstellung von elektrischen Kontaktstücken hat  
sich für eine Vielzahl von Anwendungsfällen Ag/CdO bis-  
her am besten bewährt. Aufgrund der Umweltbelastung  
durch CdO wird jedoch verstärkt versucht, CdO durch

25

ein anderes Metalloxid zu ersetzen. Bei diesen Unter-  
suchungen zeigte es sich, dass SnO<sub>2</sub> ein geeigneter Er-  
satz für CdO ist. Aufgrund der höheren thermischen  
Stabilität von SnO<sub>2</sub> gegenüber CdO ergibt sich zudem

30

eine deutlich verminderte Abbrandrate, die zur längeren  
Lebensdauer im Schaltgerät führt. Ein sehr wesentlicher  
Nachteil von Ag/SnO<sub>2</sub> besteht jedoch darin, dass der  
Übergangswiderstand am Kontakt nach einigen tausend  
Schaltungen durch Deckschichtbildung zu hoch wird.

35

Dies führt dann in der Regel zu erhöhten Temperaturen  
im Schaltgerät, die zur Zerstörung des Gerätes führen  
können und somit unzulässig sind.

1

5

Ein weiterer Nachteil dieser Ag/SnO<sub>2</sub>-Werkstoffe gegenüber Ag/CdO besteht in der geringeren Sicherheit gegen Verschweissen. Die Kräfte, die zum Zerreißen der Schweissbrücke erforderlich sind, sind teilweise  
10 doppelt so hoch wie die bei Ag/CdO-Kontakten. Damit besteht die Gefahr von Schaltstörungen bei Einsatz von Ag/SnO<sub>2</sub>.

Es ist daher versucht worden, durch den Zusatz weiterer  
15 Metalloxide zu Ag/SnO<sub>2</sub> die Verschweißsicherheit zu erhöhen, wobei beispielsweise Wismutoxid (DE-OS 27 54 335) oder Indiumoxid (DE-OS 24 28 147) verwendet werden. Diese Zusätze verbessern zwar die Verschweißsicherheit bedingen jedoch eine erhöhte Temperatur am Kontakt und  
20 am Schaltgerät, was die Lebensdauer der Geräte beeinträchtigt.

Aufgabe der Erfindung war es nun, einen Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber, Zinnoxid und einem  
25 weiteren Metalloxid und ein Verfahren zu seiner Herstellung zu schaffen, der eine hohe Lebensdauer besitzt, eine geringe Verschweissneigung und keine erhöhten Temperaturen beim Schalten zeigt.

30 Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass der Werkstoff 8 - 20 Gew.% Zinnoxid, 0,05 - 5 Gew.% Wolframoxid, Rest Silber enthält. Mit diesem Werkstoff tritt überraschenderweise eine starke Reduzierung der Übertemperatur ein, so dass die gleichen,  
35 teilweise sogar niedrigere Temperaturen im Schaltgerät als bei Ag/CdO gefunden werden. Auch die

1

5

Verschweisskräfte von  $\text{Ag/SnO}_2$  können überraschenderweise durch den Zusatz von Wolframoxid wesentlich vermindert werden.

10

15

Besonders bewährt hat sich ein Werkstoff, der aus 10 - 15 Gew.% Zinnoxid, 0,2 - 1,5 Gew.% Wolframoxid, Rest Silber besteht. Erstaunlicherweise werden schon durch sehr geringe Wolframoxidgehalte deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Übertemperatur und Verschweisskraft erzielt. Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn das  $\text{SnO}_2$  gleichmässig ohne Agglomerate eingebracht wird, mit einer Primärkorngrösse von  $< 5 \mu\text{m}$ .

20

25

Diese feine Verteilung der Metalloxidkomponenten kann erreicht werden durch Naßsieben des  $\text{SnO}_2$  vor dem Mischen, oder besonders vorteilhaft durch Mischen und Kneten der Silber-, Zinnoxid- und Wolframoxidpulver in feuchtem Zustand. Durch das Naßsieben werden Sekundäragglomerate des  $\text{SnO}_2$  vor dem Mischen entfernt. Bei der Herstellung über Mischen und Kneten im feuchten Zustand werden durch die auftretenden hohen Scherkräfte Sekundäragglomerate zerstört und damit wird eine gleichmässige und feinkörnige Verteilung der Komponente bewirkt.

30

Es ist für das Schaltverhalten unerheblich, ob Zinnoxid und Wolframoxid durch vorherige Wärmebehandlung zu einem Mischoxid reagieren oder örtlich getrennt im Kontaktwerkstoff vorliegen.

35

1

5

10

Die wesentlichen Verbesserungen im Schaltverhalten,  
die mit dem erfindungsgemässen Werkstoff gegenüber  
Ag/CdO und Ag/SnO<sub>2</sub> erreicht wurden, verdeutlicht die  
folgende Tabelle anhand von Beispielen. Hierzu wurde  
ein Schaltgerät 3 TB 54 der Firma Siemens verwendet.  
Die erfindungsgemässen Werkstoffe wurden pulver-  
metallurgisch nach Naßkneten mit folgendem Strang-  
pressen hergestellt.

15

20

25

30

35

35 30 25 20 15 10 5 1

79 187 EM

- 6 -

Tabelle

| Werkstoff                                        | Lebens-<br>dauer<br>[Zahl der<br>Schaltungen] | Verschweiss-<br>kraft N<br>[99,5 % aller<br>Werte sind niedriger] | Temperatur<br>nach über<br>30 000<br>Schaltungen<br>[°C] |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Ag/CdO 88/12<br>pulvermetallurgisch              | ca. 50 000                                    | 120 - 200                                                         | 70 - 80                                                  |
| Ag/CdO 90/10<br>innerlich oxydiert               | ca. 50 000                                    | 180 - 250                                                         | 70 - 80                                                  |
| Ag/SnO <sub>2</sub> 85/15<br>pulvermetallurgisch | ca. 140 000                                   | 250 - 350                                                         | 110 - 140                                                |
| Ag/SnO <sub>2</sub> 88/12<br>pulvermetallurgisch | ca. 140 000                                   | 250 - 350                                                         | 110 - 140                                                |
| Ag/SnO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 88/11,7/0,3 | ca. 140 000                                   | 150 - 220                                                         | 70 - 80                                                  |
| Ag/SnO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> 88/11,5/0,5 | ca. 140 000                                   | 150 - 220                                                         | 70 - 80                                                  |

Frankfurt/Main, 30.7.1979  
Dr.Br.-Bi

0024349

161

1

5

D E G U S S A Aktiengesellschaft  
6000 Frankfurt/Main 1, Weißfrauenstrasse 9

10

Werkstoff für elektrische Kontakte und Verfahren  
zu seiner Herstellung.

15

PATENTANSPRÜCHE

- 20 1. Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber,  
Zinnoxid und einem weiteren Metalloxid, dadurch  
gekennzeichnet, dass er 8 - 20 Gew.% Zinnoxid, 0,05 -  
5 Gew.% Wolframoxid, Rest Silber enthält.
- 25 2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass er 10 - 15 Gew.% Zinnoxid und 0,2 - 1,5 Gew.%  
Wolframoxid enthält.
- 30 3. Verfahren zur Herstellung von Werkstoffen für  
elektrische Kontakte nach den Ansprüchen 1 bis 3  
durch Sintern eines pulverförmigen Gemisches  
der Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass  
das Pulvergemisch vor dem Sintern in feuchtem  
35 Zustand geknetet wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0024349

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 4820.8

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE |                                                                                                            |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie              | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                        | betrifft Anspruch |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| A                      | DE - B2 - 1 719 444 (VEB KERAMISCHE WERKE HERMSDORF)<br>* Spalte 2, Zeile 1 bis Spalte 3, Zeile 20 *<br>-- | 1                 | H 01 H 1/02<br>H 01 H 11/04<br>C 22 C 1/04<br>C 22 C 5/06<br>C 22 C 32/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                        | DE - B - 1 190 677 (ENGELHARD INDUSTRIES, INC.)<br>* Ansprüche 1 und 3 *<br>--                             | 1                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                        | DE - A1 - 2 432 335 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)<br>* Seite 1 bis Seite 6, Absatz 2 *<br>--        | 1                 | C 22 C 1/04<br>C 22 C 5/06<br>C 22 C 32/00<br>H 01 B 1/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                        | DE - A1 - 2 754 335 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)<br>* Seite 7 bis Seite 10, Absatz 3 *<br>-- |                   | H 01 H 1/02<br>H 01 H 11/04                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                        | DE - A1 - 2 428 147 (CHUGAI DENKI KOGYO K.K.)<br>* ganzes Dokument *<br>--                                 |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| A                      | US - A - 3 933 486 (SHIBATA)<br>* ganzes Dokument *<br>--                                                  |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                        |                                                                                                            |                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|                        |                                                                                                            |                   | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                        |                                                                                                            |                   | X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| X                      | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                 |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Recherchenort          | Abschlußdatum der Recherche                                                                                | Prüfer            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Berlin                 | 12-11-1980                                                                                                 | RUPPERT           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0024349  
Nummer der Anmeldung

EP 80 10 4820.8  
- Seite 2 -

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE |                                                                                                                                       |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|
| Kategorie              | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                   | betrifft Anspruch |                                         |
| A                      | <p>DE - B2 - 2 306 825 (NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS)</p> <p>* Spalte 2, Zeile 37 bis Spalte 3, Zeile 18 *</p> <p>-----</p> |                   |                                         |
|                        |                                                                                                                                       |                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)    |
|                        |                                                                                                                                       |                   |                                         |
|                        |                                                                                                                                       |                   |                                         |