

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 056 857
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81110185.6

(51) Int. Cl.³: H 01 H 1/02

(22) Anmeldetag: 05.12.81

(30) Priorität: 23.01.81 DE 3102067

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.08.82 Patentblatt 82/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: Böhm, Wolfgang, Dr.
Schillerstrasse 12
D-8755 Alzenau(DE)

(72) Erfinder: Wolmer, Roger
Ginnheimer Hohl 20
D-6000 Frankfurt/Main(DE)

(72) Erfinder: Malikowski, Willi
Brentanoplatz 11
D-8750 Aschaffenburg(DE)

(54) Werkstoff für elektrische Kontakte.

(57) Es wird ein Kontaktwerkstoff beschrieben, auf der Basis von Silber-Zinnoxid mit weiteren Metalloxiden, der eine hohe Lebensdauer, geringe Verschweisskraft und niedrige Schalttemperaturen aufweist. Er enthält neben Silber und Zinnoxid noch 0,05 bis 4% Molybdänoxid und/oder Germaniumoxid.

EP 0 056 857 A1

1

5

10

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

Werkstoff für elektrische Kontakte

15

Die Erfindung betrifft einen Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber, Zinnoxid und einem oder mehreren weiteren Metalloxiden.

20

Für die Herstellung von elektrischen Kontaktstücken hat sich für die Vielzahl von Anwendungsfällen Silber-Kadmiumoxid bisher am besten bewährt. Aufgrund der Umweltbelastung durch Kadmiumoxid (CdO) wird jedoch verstärkt versucht, CdO durch ein anderes Metalloxid zu ersetzen. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass Zinnoxid (SnO_2) ein geeigneter Ersatz für CdO ist. Aufgrund der höheren thermischen Stabilität von SnO_2 gegenüber CdO ergibt sich zudem eine deutlich verminderte

30

Abbrandrate, die zur längeren Lebensdauer im Schaltgerät führt. Ein sehr wesentlicher Nachteil von Ag/SnO_2 -Kontakten besteht jedoch darin, dass der Uebergangswiderstand am Kontakt nach einigen tausend Schaltungen durch Deckschichtbildung zu hoch wird. Dies führt dann

35

in der Regel zu erhöhten Temperaturen (Ubertemperaturen) im Schaltgerät, die zur Zerstörung des Gerätes führen können und somit unzulässig sind.

- 1 Ein weiterer Nachteil dieser Ag/SnO₂-Werkstoffe gegen-
über Ag/CdO-Werkstoffen besteht in der geringeren Sicher-
heit gegen Verschweissen. Die Kräfte, die zum Zerreißen
der Schweissbrücken erforderlich sind, sind teilweise
5 doppelt so hoch wie die bei Ag/CdO-Kontakten. Damit
besteht die Gefahr von Schaltstörungen bei Einsatz von
Ag/SnO₂.

Es ist daher versucht worden, durch den Zusatz weiterer
10 Metalloxide zu Ag/SnO₂ die Verschweißsicherheit zu er-
höhen, 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
15 am Schaltgerät, was die Lebensdauer der Geräte beein-
trächtigt.

Durch Zusatz von Wolframoxid (WO₃) zu Ag/SnO₂ kann man
erreichen (DE-AS 29 33 338), dass sowohl die Ueber-
20 temperatur als auch die Verschweisskraft gegenüber
Ag/SnO₂ vermindert werden. Dadurch erhält man einen mit
Ag/CdO vergleichbaren Kontaktwerkstoff, der sogar eine
erheblich höhere Lebensdauer erreicht. Wünschenswert
sind jedoch Kontaktwerkstoffe, die noch geringere Ver-
25 schweissneigungen und geringere Uebertemperaturen zeigen.

Aufgabe der Erfindung war es, einen Werkstoff für elek-
trische Kontakte aus Silber, Zinnoxid und einem oder
mehreren weiteren Metalloxiden zu schaffen, der eine
30 hohe Lebensdauer besitzt, eine noch geringere Verschweiß-
neigung und noch niedrigere Temperaturen beim Schalten
gegenüber den bekannten Kontaktwerkstoffen aufweist.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass
35 der Werkstoff 0,05 bis 4 Gew.% Molybdänoxid und/oder
Germaniumoxid enthält. Vorzugsweise enthält er 8 bis
20 Gew.% Zinnoxid, 0,05 bis 4 Gew.% Molybdänoxid

1

5

10 und/oder Germaniumoxid, der Rest besteht aus Silber.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Molybdänoxid
und vor allem Germaniumoxid die Ubertemperatur im
Schaltgerät gegenüber Wolframoxid noch weiter absenken
15 und auch die Verschweisskraft merklich vermindern, ob-
wohl weder die Schmelz-, Siede- und Sublimationspunkte
noch die G_0 -Werte ein solches Verhalten dieser beiden
Oxide nahelegen. Andere Metalloxide mit dem Wolframoxid
ähnlicheren thermodynamischen Eigenschaften steigern
20 nämlich die Ubertemperatur.

Als bevorzugte Zusatzmengen haben sich 0,05 bis 0,9 Gew.%
Molybdänoxid und 0,05 bis 1,5 Gew.% Germaniumoxid er-
wiesen. Auch ist es möglich, einen Teil des Molybdänoxid-
25 und/oder Germaniumoxidgehaltes durch Wolframoxid zu er-
setzen, ohne dass die verbesserten Eigenschaften ver-
loren gehen.

Die Werkstoffe auf der Basis $AgSnO_2$ mit Zusätzen von
30 Molybdän-Oxid und/oder Germanium-Oxid können pulvermetall-
urgisch sowohl durch Pressen und Sintern von Einzel-
kontaktstücken als auch durch Strangpressen gesinterter

35

1 Bolzen hergestellt werden. Bei Germaniumoxid kommt als
weiterer besonderer Vorteil hinzu, dass aufgrund der
Löslichkeit von Germanium in Silber dieser Zusatz auch
leicht für innerlich oxidiertes Material vorgesehen
5 werden kann. Versuchsweise eingebrachte Konzentrationen
von 0,1 % Ge zu AgSn 7,5 ergaben eine gleichmässige Aus-
scheidung der Metalloxide im Werkstoff. Eine Deckschicht-
bildung trat nicht ein. Ueberraschenderweise wurde sogar
gefunden, dass Germanium eine deutliche Beschleunigung
10 der inneren Oxidation bewirkt und Oxidationsgeschwindig-
keiten wie bei Ag/CdO erreicht werden. Ausserdem wird
durch einen Germaniumzusatz der maximal innerlich oxi-
dierbare Unedelgehalt erhöht und damit die Sicherheit
gegen Verschweissen verbessert.

15

Folgende Beispiele sollen den erfindungsgemässen Werk-
stoff näher erläutern:

1. Ein Werkstoff mit 88 % Ag, 11,5 % SnO_2 und 0,5 % MoO_3 ,
20 wird pulvermetallurgisch hergestellt und durch Pres-
sen, Sintern und Nachpressen zu Kontaktauflagen
verarbeitet.
2. Eine Legierung aus Silber mit Zinn und Germanium wird
25 zu Blech von 3 mm Dicke verarbeitet und bei 820°C
30 Stunden bei 9 bar mit Sauerstoff innerlich oxidiert,
wobei ein Werkstoff mit 88 % Ag, 11,5 % SnO_2 und
0,5 % GeO_2 entsteht.
3. Ein Gemisch aus 88 % Ag, 11,5 % SnO_2 , 0,3 % MoO_3 und
30 0,2 % GeO_2 wird auf bekannte Weise pulvermetall-
urgisch verarbeitet und zu Kontaktauflagen verpresst.

35

1 4. Ein Gemisch aus 88 % Ag, 11,3 % SnO_2 , 0,2 % WO_3 ,
0,3 % MoO_3 und 0,2 % GeO_2 wird auf bekannter Weise
zu Kontaktauflagen verarbeitet.

5 Die Schaltversuche dieser Werkstoffe zeigt die folgende
Tabelle, wobei einige bekannte Kontaktwerkstoffe zum
Vergleich herangezogen werden.

10

15

20

25

30

35

35 30 25 20 15 10 5 1

Tabelle

| Werkstoff | Lebensdauer (Zahl der Schaltungen) | Verschweiss- kraft N (99,5% aller aller Werte sind niedriger) | Temperatur nach Über 30 000 Schaltungen (°C) |
|--|--|---|--|
| Ag/CdO 88/12 pulvermetallurgisch | ca. 50 000 | 120 - 200 | 70 - 80 |
| Ag/SnO ₂ 88/12 pulvermetallurgisch | ca. 140 000 | 250 - 350 | 110 - 140 |
| Ag/SnO ₂ /WO ₃ 88/11,5/0,5 pulvermetallurgisch | ca. 140 000 | 150 - 220 | 70 - 80 |
| Ag/SnO ₂ /MoO ₃ 88/11,5/0,5 pulvermetallurgisch | ca. 140 000 | 150 - 190 | 60 - 70 |
| Ag/SnO ₂ /GeO ₂ 88/11,5/0,5 innerlich oxydiert | ca. 140 000 | 150 - 190 | 60 - 70 |
| Ag/SnO ₂ /MoO ₃ /GeO ₂ 88/11,5/ 0,3/0,2 pulvermetallurgisch | ca. 140 000 | 150 - 180 | 60 - 70 |
| Ag/SnO ₂ /WO ₃ /MoO ₃ /GeO ₂ 88/11,3/0,2/0,3/0,2 pulvermetallurgisch | ca. 140 000 | 150 - 190 | 60 - 70 |

1

5

10

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

15

Patentansprüche

20

1. Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber, Zinn-
oxid und einem oder mehreren weiteren Metalloxiden,
dadurch gekennzeichnet, daß er 0,5 bis 4 Gew.%
Molybdänoxid und/oder Germaniumoxid enthält.

25

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
er 8 bis 20% Zinnoxid, 0,05 bis 4% Molybdänoxid
und/oder Germaniumoxid, Rest Silber, enthält.

30

3. Werkstoff nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß er 0,05 bis 0,9% Molybdänoxid (MoO_3)
enthält.

4. Werkstoff nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß er 0,05 bis 1,5% Germaniumoxid (GeO_2)
enthält.

35

5. Werkstoff nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß ein Teil des Molybdänoxid- und/oder
Germaniumoxidgehaltes durch Wolframoxid ersetzt ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0056857

Nummer der Anmeldung

EP 81110185.6

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|------------------------|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| | Keine Entgegenhaltungen | | H 01 H 1/02 |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) |
| | | | H 01 H 1/00 H 01 H 11/00 C 22 C 1/00 C 22 C 5/00 |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE |
| | | | X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument |
| X | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| Recherchenort WIEN | | Abschlußdatum der Recherche 06-04-1982 | Prüfer HUBER |