

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.06.84

Int. Cl.³ : **H 01 H 1/02**

Anmeldenummer : **81110185.6**

Anmeldetag : **05.12.81**

Werkstoff für elektrische Kontakte.

Priorität : **23.01.81 DE 3102067**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
04.08.82 Patentblatt 82/31

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **13.06.84 Patentblatt 84/24**

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

Entgegenhaltungen :
Keine

Patentinhaber : **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

Erfinder : **Böhm, Wolfgang, Dr.**
Schillerstrasse 12
D-8755 Alzenau (DE)
Erfinder : **Wolmer, Roger**
Ginnheimer Hohl 20
D-6000 Frankfurt/Main (DE)
Erfinder : **Malikowski, Willi**
Brentanoplatz 11
D-8750 Aschaffenburg (DE)

EP 0 056 857 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

Für die Herstellung von elektrischen Kontaktstücken hat sich für die Vielzahl von Anwendungsfällen Silberkadmiumoxid bisher am besten bewährt. Aufgrund der Umweltbelastung durch Kadmiumoxid (CdO) wird jedoch verstärkt versucht, CdO durch ein anderes Metalloxid zu ersetzen. Bei diesen 5 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 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 10 tausend Schaltungen durch Deckschichtbildung zu hoch wird. Dies führt dann in der Regel zu erhöhten Temperaturen (Uebertemperaturen) im Schaltgerät, die zur Zerstörung des Gerätes führen können und somit unzulässig sind.

Ein weiterer Nachteil dieser Ag/ SnO_2 -Werkstoffe gegenüber Ag/CdO-Werkstoffen besteht in der geringeren Sicherheit gegen Verschweissen. Die Kräfte, die zum Zerreißen der Schweissbrücken 15 erforderlich sind, sind teilweise doppelt so hoch wie die bei Ag/CdO-Kontakten. Damit besteht die Gefahr von Schaltstörungen bei Einsatz von Ag/ SnO_2 .

Es ist daher versucht worden, durch den Zusatz weiterer Metalloxide zu Ag/ SnO_2 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 20 eine erhöhte Temperatur am Kontakt und am Schaltgerät, was die Lebensdauer der Geräte beeinträchtigt.

Durch Zusatz von Wolframoxid (WO_3) zu Ag/ SnO_2 kann man erreichen (DE-AS 29 33 338), dass sowohl die Uebertemperatur als auch die Verschweisskraft gegenüber Ag/ SnO_2 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 Verschweiss- 25 neigungen und geringere Uebertemperaturen zeigen.

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

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass der Werkstoff 0,05 bis 4 Gew.% Molybdänoxid und/oder Germaniumoxid enthält. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Zinnoxid 8-20 30 Gew.%.
 Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Molybdänoxid und vor allem Germaniumoxid die Uebertemperatur im Schaltgerät gegenüber Wolframoxid noch weiter absenken und auch die Verschweisskraft merklich vermindern, obwohl 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 nämlich die Uebertemperatur.

Als bevorzugte Zusatzmengen haben sich 0,05 bis 0,9 Gew.% Molybdänoxid und 0,05 bis 1,5 Gew.% Germaniumoxid erwiesen. Auch ist es möglich, etwa 0,2 Gew.% Wolframoxid beizugeben, ohne dass die 35 verbesserten Eigenschaften verloren gehen.

Die Werkstoffe auf der Basis Ag/ SnO_2 mit Zusätzen von Molybdän-Oxid und/oder Germanium-Oxid können pulvermetallurgisch sowohl durch Pressen und Sintern von Einzelkontaktstücken als auch durch Strangpressen gesinterter Bolzen hergestellt werden. Bei Germaniumoxid kommt als weiterer besonderer Vorteil hinzu, dass aufgrund der Löslichkeit von Germanium in Silber dieser Zusatz auch leicht für 45 innerlich oxidiertes Material vorgesehen werden kann. Versuchsweise eingebrachte Konzentrationen von 0,1 % Ge zu Ag/Sn 7,5 ergaben eine gleichmässige Ausscheidung der Metalloxide im Werkstoff. Eine Deckschichtbildung trat nicht ein. Ueberraschenderweise wurde sogar gefunden, dass Germanium eine deutliche Beschleunigung der inneren Oxidation bewirkt und Oxidationsgeschwindigkeiten wie bei Ag/CdO erreicht werden. Ausserdem wird durch einen Germaniumzusatz der maximal innerlich 50 oxidierbare Unedelgehalt erhöht und damit die Sicherheit gegen Verschweissen verbessert.

Es werden folgende Beispiele für den erfindungsgemässen Werkstoff angegeben :

1. Ein Werkstoff mit 88 Gew.% Ag, 11,5 Gew.% SnO_2 und 0,5 Gew.% MoO_3 wird pulvermetallurgisch hergestellt und durch Pressen, Sintern und Nachpressen zu Kontaktauflagen verarbeitet.

2. Eine Legierung aus Silber mit Zinn und Germanium wird zu Blech von 3 mm Dicke verarbeitet und 55 bei 820 °C 30 Stunden bei 9 bar mit Sauerstoff innerlich oxidiert, wobei ein Werkstoff mit 88 Gew.% Ag, 11,5 Gew.% SnO_2 und 0,5 Gew.% GeO_2 entsteht.

3. Ein Gemisch aus 88 Gew.% Ag, 11,5 Gew.% SnO_2 , 0,3 Gew.% MoO_3 und 0,2 Gew.% GeO_2 wird auf bekannte Weise pulvermetallurgisch verarbeitet und zu Kontaktauflagen verpresst.

4. Ein Gemisch aus 88 Gew.% Ag, 11,3 Gew.% SnO_2 , 0,2 Gew.% WO_3 , 0,3 Gew.% MoO_3 und 0,2 Gew.% 60 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.

Tabelle

	Werkstoff	Lebensdauer (Zahl der Schaltungen)	Verschweiss- kraft N (99,5 % aller aller Werte sind niedriger)	Temperatur nach über 30 000 Schaltungen (°C)
5	Ag/CdO 88/12 pulvermetallurgisch	ca. 50 000	120-200	70-80
10	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
15	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
20	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

25 Ansprüche

1. Werkstoff für elektrische Kontakte, der aus Silber, Zinnoxid und einem oder mehreren weiteren Metalloxiden besteht, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,05 bis 4 Gew.% Molybdänoxid (MoO₃) und/oder Germaniumoxid (GeO₂) enthält.
- 30 2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Zinnoxid 8-20 Gew.% beträgt.
3. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Molybdänoxid (MoO₃) 0,05-0,9 Gew.% beträgt.
4. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Germaniumoxid (GeO₂) 0,05-1,5 Gew.% beträgt.
- 35 5. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Anteil von etwa 0,2 Gew.% Wolframoxid (WO₃) enthält.

Claims

- 40 1. A material for electrical contacts which consists of silver, tin oxide and one or more other metal oxides, characterised in that it contains from 0.05 to 4 % by weight of molybdenum oxide (MoO₃) and/or germanium oxide (GeO₂).
2. A material according to claim 1, characterised in that the proportion of tin oxide is from 8 to 20 %, by weight.
- 45 3. A material according to claim 1 or 2, characterised in that the proportion of molybdenum oxide (MoO₃) is from 0.05 to 0.9 %, by weight.
4. A material according to one of claims 1 to 3, characterised in that the proportion of germanium oxide (GeO₂) is from 0.05 to 1.5 %, by weight.
- 50 5. A material according to one of claims 1 to 4, characterised in that it contains a proportion of about 0.2 %, by weight of tungsten oxide (WO₃).

Revendications

- 55 1. Matériau pour contacts électriques, constitué par de l'argent, de l'oxyde d'étain et un ou plusieurs autres oxydes métalliques, matériau caractérisé en ce qu'il contient 0,05 à 4 % en poids d'oxyde de molybdène (MoO₃) et/ou d'oxyde de germanium (GeO₂).
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion d'oxyde d'étain se monte à 8-20 % en poids.
- 60 3. Matériau selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la proportion d'oxyde de molybdène (MoO₃) se monte à 0,05-0,9 % en poids.
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la proportion d'oxyde de germanium (GeO₂) se monte à 0,05-1,5 % en poids.
- 65 5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient environ 0,2 % en poids d'oxyde de tungstène (WO₃).