



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :  
**03.02.93 Bulletin 93/05**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **H01H 1/02**

②① Numéro de dépôt : **89403211.9**

②② Date de dépôt : **21.11.89**

⑤④ **Procédé de préparation d'un matériau de contact électrique et procédé de fabrication d'un élément de contact incorporant un tel matériau.**

③① Priorité : **22.11.88 FR 8815163**

④③ Date de publication de la demande :  
**30.05.90 Bulletin 90/22**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :  
**03.02.93 Bulletin 93/05**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**CH DE ES GB LI**

⑤⑥ Documents cités :  
**EP-A- 0 250 784**  
**GB-A- 2 123 033**  
**US-A- 4 056 365**

⑦③ Titulaire : **TELEMECANIQUE**  
**43-45, Boulevard Franklin Roosevelt**  
**F-92504 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

⑦② Inventeur : **Fontet, Gérard**  
**45, Rue Robert Guesnier Saint Gervais**  
**F-95420 Magny en Vexin (FR)**  
Inventeur : **Leclercq, Michel**  
**18, Rue Salvador Allende**  
**F-92000 Nanterre (FR)**  
Inventeur : **Muniesa, Jacques**  
**11, Rue de l'arrivée**  
**F-95880 Enghien les Bains (FR)**  
Inventeur : **Pagnier, Thierry**  
**43, Rue Thomas Lemaître**  
**F-92000 Nanterre (FR)**  
Inventeur : **Tretarre, René**  
**13, Rue Placette**  
**F-34300 Agde (FR)**

⑦④ Mandataire : **Martin, Jean-Jacques et al**  
**Cabinet REGIMBEAU 26, Avenue Kléber**  
**F-75116 Paris (FR)**

**EP 0 370 897 B1**

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

La présente invention a trait d'une façon générale à la fabrication de contacts électriques, par exemple sous forme de pastilles, appropriés pour être utilisés dans des dispositifs de commutation à ouvertures et fermetures successives.

Elle concerne plus précisément des perfectionnements à un procédé de préparation d'un matériau de contact et à la fabrication d'éléments de contact tels que des pastilles, barreaux ou analogues incorporant un tel matériau.

Lors de l'ouverture ou de la fermeture sous courant d'un appareil de commande électromécanique, il se produit un arc électrique. Les établissements répétés de tels arcs sont désavantageux en ce qu'ils provoquent une érosion progressive des contacts, ainsi qu'une modification de la composition des surfaces de contact, qui conduit elle-même à des variations de la résistance de contact et donc à des risques d'échauffement, indésirables du point de vue de la sécurité. En outre et surtout, la présence de tels arcs à la fermeture risque de provoquer un collage ou soudure dynamique des deux éléments de contact.

Les matériaux de contact les plus fréquemment utilisés dans les appareils électromécaniques à basse tension sont des matériaux composites argent/oxyde métallique, notés  $\text{AgMeO}_n$ . L'argent est un excellent conducteur électrique, ne s'oxyde pas à l'air et possède une malléabilité suffisante pour supporter sans dommages les nombreux chocs mécaniques auxquels il est exposé dans un tel environnement. L'oxyde métallique est présent principalement pour diminuer les risques de soudure par rapport au cas où l'on utilise de l'argent pur. Par ailleurs, ces matériaux composites présentent des taux d'érosion par l'arc inférieurs à celui de l'argent pur.

Jusqu'à présent, la plupart des contacts des appareils de commande de puissance étaient réalisés en matériau composite argent oxyde de cadmium ( $\text{AgCdO}$ ). Mais du fait de la toxicité du cadmium, et également pour améliorer la qualité des matériaux, on a cherché à remplacer le cadmium par un autre métal. L'étain s'est révélé convenable sur un certain nombre de points.

Cependant, il s'est avéré que les matériaux  $\text{AgSnO}_2$  avaient tendance à provoquer une augmentation de l'échauffement dans les appareils, à cause d'un accroissement de la résistance de contact entre deux pastilles en vis-à-vis.

C'est pour pallier cet inconvénient que l'on ajoute à l'élément de contact, de façon connue, un autre oxyde, généralement  $\text{WO}_3$  ou  $\text{MoO}_3$ .

Cet ajout est cependant désavantageux en ce qu'il complique la fabrication des contacts et la rend plus coûteuse.

La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients de la technique antérieure et de proposer un procédé de préparation qui permette d'obtenir un matériau de contact de type  $\text{Ag-SnO}_2$  ayant des propriétés améliorées.

Plus précisément, la Demanderesse, malgré les inconvénients liés à l'emploi de  $\text{SnO}_2$  seul dans le matériau composite à base d'argent, tels que mentionnés plus haut, a poursuivi ses recherches sur le matériau composite  $\text{AgSnO}_2$  et a découvert que, sous certaines conditions, l'on pouvait obtenir avec un composite  $\text{AgSnO}_2$  un comportement mécanique et électrique au moins aussi satisfaisant que celui de  $\text{AgCdO}$ , et ceci sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des oxydes additionnels tels que  $\text{WO}_3$  ou  $\text{MoO}_3$  pour éviter les problèmes d'arcs.

Ainsi, la présente invention concerne principalement un procédé de préparation d'un matériau de contact constitué par de l'argent et de l'oxyde d'étain, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- préparer une solution aqueuse contenant du nitrate d'argent dissout et des particules d'oxyde d'étain en suspension, la taille desdites particules, mesurée en termes de surface spécifique selon la méthode BET, étant comprise entre environ 2 et 6  $\text{m}^2/\text{g}$ ,
- faire précipiter le nitrate d'argent en hydroxyde d'argent par addition rapide d'une base forte et brassage, l'hydroxyde d'argent, instable, se transformant progressivement en oxyde d'argent,
- éliminer les ions en solution, puis l'eau, pour obtenir un produit sec, et
- chauffer le produit sec à une température d'environ 200 à 500°C pour réduire l'oxyde d'argent en argent métal.

Des aspect préférés du procédé de préparation selon l'invention sont en outre les suivants :

- dans le matériau de contact final, l'argent est présent en une proportion de l'ordre de 84 à 92% en poids, le reste étant de l'oxyde d'étain,
- la base forte est de la soude concentrée,
- l'étape de chauffage du produit sec est effectuée à une température et pendant une durée telles qu'elle conduit à une agglomération de l'argent et de l'oxyde d'étain.

L'invention concerne également la fabrication d'éléments de contact incorporant le matériau préparé par le procédé ci-dessus, ainsi qu'une sous-couche mince d'argent pur. Plus précisément, il est proposé un procédé caractérisé en ce qu'on soumet le matériau et la sous-couche aux opérations suivantes :

- compression à environ 3t/cm<sup>2</sup>;
- frittage pendant 30 à 40 mn à une température de l'ordre de 840°C;
- premier calibrage à environ 10 t/cm<sup>2</sup>;
- premier recuit pendant environ 30 mn à environ 900°C;
- second calibrage à environ 12 t/cm<sup>2</sup>; et
- second recuit pendant environ 30 mn à environ 940°C.

Il est également proposé un procédé de fabrication caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- ajouter au matériau préparé une faible proportion d'oxyde de cuivre,
- comprimer le matériau obtenu avec ladite sous-couche pour mettre en forme ledit élément, et chauffer ledit élément à une température comprise entre 940 et 960°C, pour conduire à la formation d'une phase liquide minoritaire dans laquelle l'élément est fritté.

Des aspects préférés de ce procédé de fabrication sont les suivants :

- l'oxyde de cuivre est ajouté au matériau préparé par addition de nitrate de cuivre dans la solution aqueuse, qui, lors de l'étape de précipitation, précipite en hydroxyde de cuivre, lequel se transforme en oxyde de cuivre,
- l'oxyde de cuivre est présent dans le matériau préparé en une proportion de l'ordre de 0,1 à 1,0% en poids,
- il comprend une étape ultérieure de calibrage par compression,
- il comprend une étape finale de recuit de libération des contraintes,
- pour la fabrication de barreaux, il comprend en outre au moins une succession d'étapes de laminage et de recuit.

D'autres aspects, buts et avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée suivante de formes de réalisation préférées de celle-ci, donnée à titre d'exemple non limitatif.

Les recherches menées par la Demanderesse ont permis de découvrir qu'il était possible de réaliser des éléments de contact en matériau composite argent-oxyde d'étain AgSnO<sub>2</sub> présentant des performances équivalentes ou supérieures à celles des contacts en argent-oxyde de cadmium, tant en ce qui concerne les soudures que l'érosion, et ceci avec des résistances de contact abaissées jusqu'à des niveaux acceptables.

Conformément à un aspect essentiel de la présente invention, ces caractéristiques avantageuses sont obtenues :

- (a) en utilisant des grains d'argent et d'oxyde d'étain très fins, avec une taille de grains de l'ordre du micron ou moins, et
- (b) en effectuant une dispersion très poussée des deux constituants.

Dans le même temps, il est nécessaire (c) de choisir une taille de grains assez grosse pour que les caractéristiques mécaniques de la pastille soient convenables, et en particulier qu'elle résiste aux chocs mécaniques en ne présentant pas une dureté trop élevée.

Les exigences (a) et (c) apparaissent antagonistes, d'où la nécessité de trouver un compromis en jouant en particulier sur la taille des grains d'oxyde d'étain, la taille des grains d'argent restant simultanément relativement petite.

Plus précisément, si les grains de SnO<sub>2</sub> sont très fins, la pastille est très dure et donc très cassante, avec une résistance de contact élevée et donc un risque d'échauffement, mais cependant avec un risque de soudure dynamique très réduit. Au contraire, si les grains de SnO<sub>2</sub> sont plus gros, la pastille est plus malléable et résiste bien aux chocs, et la résistance de contact devient plus faible; mais les risques de soudure dynamique sont alors fortement accrus.

Les études de la Demanderesse ont démontré qu'un compromis satisfaisant était obtenu en utilisant pour la préparation du matériau une poudre de SnO<sub>2</sub> dont la taille de particules, mesurée en termes de surface spécifique selon méthode BET, va de 2 à 6 m<sup>2</sup>/g.

Conformément à un aspect essentiel de la présente invention, pour obtenir également une finesse appropriée des grains d'argent, on utilise un processus de précipitation en phase aqueuse de l'oxyde d'argent dans une suspension aqueuse de poudre d'oxyde d'étain ayant la granulométrie spécifiée.

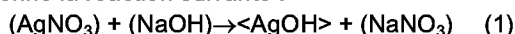
On va décrire ci-dessus un exemple d'une mise en oeuvre concrète de ce procédé de préparation.

### EXEMPLE

Une poudre d'argent et d'oxyde d'étain est préparée selon un procédé de précipitation en phase aqueuse de l'oxyde d'argent Ag<sub>2</sub>O dans une suspension de poudre d'oxyde d'étain ayant la granulométrie indiquée plus haut.

Le principe en est le suivant : on ajoute à une solution aqueuse de nitrate d'argent la quantité désirée d'oxy-

de d'étain en poudre. La précipitation de l'oxyde d'argent s'effectue en ajoutant à cette solution une base forte telle que de la soude, ce qui donne la réaction suivante :

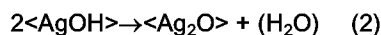


où

5        ( ) désigne les espèces en solution et

< > désigne les espèces insolubles.

L'hydroxyde d'argent AgOH est instable et donne par la suite de l'oxyde d'argent, selon la réaction suivante :



10       Afin d'obtenir des grains fins d'Ag<sub>2</sub>O, il est nécessaire suivant ce procédé :

- d'opérer à basse température, par exemple de l'ordre de 0 à 40°C, et notamment à température ambiante,
- d'utiliser des solutions très concentrées,
- de faire réagir la soude avec le nitrate d'argent de façon rapide et homogène, ce qui nécessite un brassage continu de la solution et un apport rapide de la soude.

15       Après la réaction, le produit obtenu est une suspension de Ag<sub>2</sub>O (et éventuellement, selon le degré d'évolution de la réaction (2), de AgOH) et de SnO<sub>2</sub> dans une eau à forte teneur en ions Na<sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

On élimine ces ions par une succession de lavages et de séparations.

Après la dernière séparation, on obtient une pâte contenant de 20 à 95% d'eau, qui est éliminée par séchage, selon tout procédé approprié tel que séchage en étuve ou sous vide. On obtient ainsi une poudre.

20       Dans le cas où le chauffage s'effectue par apport de chaleur, il est important d'effectuer celui-ci aussi rapidement que possible, afin de limiter la croissance des grains d'oxyde d'argent.

Dans la poudre obtenue, il faut alors convertir l'oxyde d'argent en argent métal. Cette opération est effectuée par traitement thermique réducteur de l'oxyde d'argent, à une température de l'ordre de 200 à 500°C. Cette étape permet également une agglomération de la poudre, ce qui la rend avantageusement distribuable dans

25       une machine automatique.

De façon préférée, les quantités de nitrate d'argent et d'oxyde d'étain dans la solution de départ sont telles que, dans le matériau final, on trouve environ de 84 à 92% en poids d'argent, le complément étant de l'oxyde d'étain.

30       On va maintenant décrire deux procédés préférés pour la fabrication de pastilles ou de barreaux de contact incorporant le matériau de contact dont l'obtention a été décrite ci-dessus.

Une pastille de contact est constituée conventionnellement d'une sous-couche d'argent pur, d'une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de µm, qui permet de braser la pastille sur son support, et d'une couche de matériau de contact, par exemple de 1 à 3 mm d'épaisseur.

35       L'assemblage de deux composants de ce type est réalisé conventionnellement par compression, frittage et calibrage, ce qui donne de bonnes qualités d'adhérence.

Cependant, il s'est avéré qu'un tel processus connu n'était pas bien adapté au nouveau matériau de contact conforme à l'invention; il est apparu en effet que les deux parties du comprimé ont chacune un comportement bien différent lors du frittage : la sous-couche d'argent se fritte jusqu'à la densité théorique avec une faible diminution de volume, tandis que la couche de AgSnO<sub>2</sub> se fritte avec une importante réduction de volume sans toutefois atteindre la densité théorique. Il en résulte qu'après frittage, les pastilles présentent une forme de dôme marquée.

En outre, du fait de la fragilité de la partie de contact en AgSnO<sub>2</sub> de la pastille, une déformation trop importante au cours du processus de frittage conduit à une fissuration de la pastille lorsqu'on la soumet à une nouvelle compression pour la rendre plane (calibrage).

45       Conformément à un aspect de la présente invention, on prévoit pour fabriquer les pastilles une suite d'étapes permettant d'amener lesdites pastilles à leur densité maximale de façon progressive. Plus précisément, on utilise selon l'invention la succession d'étapes suivantes :

- compression à environ 3 t/cm<sup>2</sup>;
- frittage pendant 30 à 40 mn à une température de l'ordre de 840°C;
- 50       - premier calibrage à environ 10 t/cm<sup>2</sup>;
- premier recuit pendant environ 30 mn à environ 900°C;
- second calibrage à environ 12 t/cm<sup>2</sup>; et
- second recuit pendant environ 30 mn à environ 940°C.

55       Ce procédé est avantageux en ce que les gains en densité sont obtenus essentiellement lors des opérations de compression et de calibrage. Cela signifie que le frittage à haute température du matériau est très lent, et que peu de liaisons se forment entre les grains d'argent. La fragilité de la pastille obtenue est certes augmentée, mais reste assez faible pour que le comportement électrique soit meilleur qu'avec un matériau de contact de type argent-oxyde de cadmium.

On va décrire ci-dessous, selon un autre aspect essentiel de l'invention, un second procédé de fabrication de pastilles comportant le nouveau matériau de contact décrit plus haut.

Il est à noter que ce procédé de fabrication, contrairement au premier (dans lequel le produit final n'est pas laminable), va permettre de réaliser des contacts sous forme de barreaux. Il permet également de diminuer le nombre d'étapes nécessaires pour la fabrication.

On fait appel selon l'invention à une technique de frittage en phase liquide, qui permet d'augmenter considérablement les vitesses de frittage et la qualité du fritté obtenu.

Plus précisément, on fait en sorte de créer une phase liquide très minoritaire dans le matériau Ag-SnO<sub>2</sub> à fritter. Les grains baignent alors dans un liquide qui autorise des évolutions beaucoup plus rapides, tout en assurant que la forme de la pièce soit conservée.

De façon concrète, la formation d'une phase liquide est obtenue en ajoutant au composite, avant frittage, de l'oxyde de cuivre CuO. Il n'a pas été possible de déterminer si le liquide formé était un mélange Ag-O ou Ag-Cu-O, mais on a néanmoins vérifié que la phase liquide se formait alors sous air à environ 940°C, soit 20°C en-dessous de la température de fusion de l'argent.

De façon préférée, l'oxyde de cuivre est ajouté en une proportion comprise entre 0,1 et 1,0% en poids, par exemple de l'ordre de 0,2%. On observe alors un frittage remarquable des pastilles en les portant à une température comprise entre la température de formation du liquide, soit 940°C, et la température de fusion de l'argent, soit 960°C. On peut choisir par exemple une température de l'ordre de 940 à 950°C. En quelques minutes, la densité réelle du mélange Ag-SnO<sub>2</sub> devient pratiquement égale à sa densité théorique. De plus, malgré la taille de grains initiale relativement fine, on obtient un matériau très malléable, qui permet de simplifier sensiblement les opérations ultérieures, comme par exemple le calibrage des pastilles individuelles ou le laminage de barreaux.

Selon une autre caractéristique préférée, on ajoute l'oxyde de cuivre dans la proportion voulue au cours de la précipitation décrite plus haut en relation avec le procédé d'obtention du matériau de contact. A cet effet, la quantité nécessaire de cuivre est ajoutée sous forme de nitrate de cuivre Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui est mis en solution en même temps que le nitrate d'argent. De façon analogue à ce qui se passe pour l'argent, il se forme lors de la réaction avec la soude de l'hydroxyde de cuivre Cu(OH)<sub>2</sub>, qui se transformera en CuO lors des traitements thermiques de la poudre.

On obtient ainsi une dispersion optimale du CuO dans le mélange, avec en conséquence une répartition régulière du liquide formé dans celui-ci et un effet homogène de liaison des grains lors du frittage.

Il est à noter ici que l'oxyde de cuivre est ajouté en une quantité suffisante pour que le frittage ait lieu en phase liquide, mais que cette quantité est si faible que l'oxyde de cuivre n'a que peu d'influence sur le comportement électrique de la pastille ou du barreau obtenu.

Avec l'amélioration décrite ci-dessus du procédé de fabrication des pastilles, une suite d'étapes avantageuse peut être la suivante :

- compression à 3 t/cm<sup>2</sup>,
- frittage en phase liquide à 940°C,
- calibrage à 12 t/cm<sup>2</sup>.

Si nécessaire, on pourra y ajouter une étape finale de recuit de libération des contraintes de calibrage.

Pour la fabrication de pastilles à partir de barreaux, on peut utiliser la succession d'étapes suivante :

- compression à environ 2 à 3 t/cm<sup>2</sup>,
- frittage en phase liquide à 940°C,
- succession de laminages-recuits pour obtenir la section souhaitée,
- découpe des pastilles.

On a indiqué dans le tableau I ci-après les performances comparées de deux pastilles de contact obtenues conformément aux deux procédés de fabrication décrits ci-dessus (échantillons 1 et 2) avec deux pastilles de contact réalisées avec des matériaux de contact de l'art antérieur, à savoir un matériau argent-oxyde de cadmium à 12% et un matériau argent-oxyde d'étain-oxyde de tungstène du commerce (échantillons A et B).

Les pastilles présentaient toutes les mêmes dimensions.

Dans un premier essai (Essai 100A), l'ouverture du contact a été effectuée sous un courant de 100 A efficaces et la fermeture sous un courant de 600 A efficaces, avec un rebond prédéterminé identique pour tous les échantillons.

Après chaque fermeture, on a mesuré la force nécessaire pour ouvrir les contacts (force de soudure dynamique), la résistance de contact et trois fois en cours d'essai, on a déterminé l'érosion des contacts, déterminée en termes de perte de poids à chaque fermeture/ouverture, par pesée.

Dans l'essai 1000 A, la fermeture des contacts a été effectuée sous 1000 A efficaces, et l'ouverture sous courant nul. Les mêmes mesures ont été effectuées.

On constate que, pour chaque type de mesure, les pastilles réalisées conformément à l'invention sont su-

périeures à au moins l'une des pastilles de l'art antérieur, cette supériorité étant la plus marquée pour l'essai 1000 A.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU I

Echantillon	Matière (% en poids)	Essai 100 A		Essai 1000 A		Résistance de contact de contact mohms
		Taux * d'érosion.	Forces de soudure à 99,99% N	Taux * d'érosion	Forces de soudure à 95% N	
1	Ag-SnO <sub>2</sub> 12%	9	12	6	32	0,38
2	Ag-SnO <sub>2</sub> 12% - CuO 0,2%	11	12	9	25	0,34
A	Ag-CdO 12%	26	12	62	67	0,13
B	Ag-SnO <sub>2</sub> - WO <sub>3</sub> disponible commerciale- ment	10	10	172	26	0,43

\* taux d'érosion en µg par opération fermeture/ouverture pour un couple de contacts.

## Revendications

- 5     **1.** Procédé de préparation d'un matériau de contact constitué par de l'argent et de l'oxyde d'étain, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
  - préparer une solution aqueuse contenant du nitrate d'argent dissout et des particules d'oxyde d'étain en suspension, la taille desdites particules, mesurée en termes de surface spécifique selon la méthode BET, étant comprise entre environ 2 et 6 m<sup>2</sup>/g,
  - 10    - faire précipiter le nitrate d'argent en hydroxyde d'argent par addition rapide d'une base forte et brassage, l'hydroxyde d'argent, instable, se transformant progressivement en oxyde d'argent,
  - éliminer les ions en solution, puis l'eau, pour obtenir un produit sec,
  - chauffer le produit sec à une température d'environ 200 à 500°C pour réduire l'oxyde d'argent en argent métal.
- 15     **2.** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le matériau de contact final, l'argent est présent en une proportion de l'ordre de 84 à 92% en poids, le reste étant de l'oxyde d'étain.
- 20     **3.** Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la base forte est de la soude concentrée.
- 25     **4.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape de chauffage du produit sec est effectuée à une température et une durée telles qu'elle conduit à une agglomération de l'argent et de l'oxyde d'étain.
- 30     **5.** Procédé de fabrication d'un élément de contact tel qu'une pastille incorporant le matériau préparé par le procédé selon l'une des revendications 1 à 4, ainsi qu'une sous-couche mince d'argent pur, caractérisé en ce qu'on soumet le matériau et la sous-couche aux opérations suivantes :
  - compression à environ 3t/cm<sup>2</sup>;
  - frittage pendant 30 à 40 mn à une température de l'ordre de 840°C;
  - 30    - premier calibrage à environ 10 t/cm<sup>2</sup>;
  - premier recuit pendant environ 30 mn à environ 900°C;
  - second calibrage à environ 12 t/cm<sup>2</sup>; et
  - second recuit pendant environ 30 mn à environ 940°C.
- 35     **6.** Procédé de fabrication d'un élément de contact tel qu'une pastille ou un barreau incorporant le matériau préparé par le procédé selon l'une des revendications 1 à 4 ainsi qu'une sous-couche mince d'argent pur, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
  - ajouter au matériau préparé une faible proportion d'oxyde de cuivre,
  - 40    - comprimer le matériau obtenu avec ladite sous-couche pour mettre en forme ledit élément, et chauffer ledit élément à une température comprise entre 940 et 960°C, pour conduire à la formation d'une phase liquide minoritaire dans laquelle l'élément est fritté.
- 45     **7.** Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'oxyde de cuivre est ajouté au matériau préparé par addition de nitrate de cuivre dans la solution aqueuse, qui, lors de l'étape de précipitation, précipite en hydroxyde de cuivre, lequel est ensuite transformé en oxyde de cuivre.
- 50     **8.** Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que l'oxyde de cuivre est présent dans le matériau préparé en une proportion de l'ordre de 0,1 à 1,0% en poids.
- 55     **9.** Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, pour la fabrication de pastilles, caractérisé en ce qu'il comprend une étape ultérieure de calibrage par compression.
- 10.** Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend une étape finale de recuit de libération des contraintes.
- 11.** Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, pour la fabrication de barreaux à partir desquels des pastilles peuvent être découpées, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une succession d'étapes de laminage et de recuit.



## Claims

1. A method of preparing a contact material constituted by silver and tin oxide, the method being characterized in that it comprises the steps consisting in:
  - 5 preparing an aqueous solution containing dissolved silver nitrate and tin oxide particles in suspension, with the size of said particles measured in terms of specific surface area using the BET method lying between about 2 m<sup>2</sup>/g and 6 m<sup>2</sup>/g;
  - causing silver nitrate to precipitate in silver hydroxide by rapidly adding a strong base and stirring, with silver hydroxide being unstable and transforming progressively into silver oxide;
  - 10 eliminating the ions from the solution and then the water in order to obtain a dry product; and
  - heating the dry product to a temperature of about 200°C to 500°C in order to reduce the silver oxide to metallic silver.
2. A method according to claim 1, characterized in that the copper tation of silver in the final contact material is about 84% to 92% by weight, with the remainder being tin oxide.
3. A method according to claim 1 or 2, characterized in that the strong base is concentrated sodium hydroxide.
4. A method according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the step of heating the dry product is performed at a temperature and for a duration such as to cause the silver and the tin oxide to agglomerate.
5. A method of manufacturing a contact element such as a pellet incorporating the material prepared by the method according to any one of claims 1 to 4, together with a thin underlayer of pure silver, the method being characterized in that the material and the underlayer are subjected to the following operations:
  - 25 compression at about 3 t/cm<sup>2</sup>;
  - sintering for 30 min to 40 min at a temperature of about 840 ° C;
  - first calibration at about 10 t/cm<sup>2</sup>;
  - first annealing for about 30 min at about 900°C;
  - 30 second calibration at about 12 t/cm<sup>2</sup>; and
  - second annealing for about 30 min at about 940°C.
6. A method of manufacturing a contact element such as a pellet or a bar incorporating the material prepared by the method according to any one of claims 1 to 4, together with a thin underlayer of pure silver, the method being characterized in that it comprises the steps consisting in:
  - 35 adding a low concentration of copper oxide to the prepared material; and
  - compressing the resulting material together with said underlayer in order to form said element, and heating the said element to a temperature lying between 940°C and 960°C, thereby giving rise to a minority liquid phase in which the element is sintered.
7. A method according to claim 6, characterized in that the copper oxide is added to the prepared material by adding copper nitrate to the aqueous solution, such that during the precipitation step, copper hydroxide is precipitated which is subsequently transformed into copper oxide.
8. A method according to claim 6 or 7, characterized in that the copper oxide is present in the prepared material at a copper tation of about 0.1% to 1.0% by weight.
9. A method according to any one of claims 5 to 8, for manufacturing pellets, characterized in that it includes a subsequent step of calibration by compression.
10. A method according to claim 9, characterized in that it includes a final annealing step for releasing stresses.
11. A method according to any one of claims 5 to 8, for manufacturing bars from which pellets can be cut off, the method being characterized in that it further includes at least one suspension of rolling and annealing steps.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines aus Silber und Zinnoxid bestehenden Kontaktwerkstoffes, dadurch gekennzeichnet,  
 5 daß folgende Verfahrensschritte vorgesehen sind, welche darin bestehen,
  - eine gelöstes Silbernitrat sowie Partikel aus Zinnoxid enthaltende wässrige Lösung herzustellen, wobei die Größe dieser Partikel, bei Messung nach der BET-Methode im Verhältnis zur spezifischen Oberfläche, etwa zwischen 2 und 6 m<sup>2</sup>/g liegt,
  - das Silbernitrat durch schnelle Zuführung einer starken Base und Rühren als Silberhydroxid niederschlagen, wobei das Silberhydroxid, welches instabil ist, zunehmend in Silberoxid übergeht,
  - die in Lösung befindlichen Ionen und sodann das Wasser zu entfernen, um ein trockenes Produkt zu erhalten,
  - das trockene Produkt auf eine Temperatur von etwa 200°C bis 500°C zu erhitzen, um das Silberoxid zu metallischem Silber zu reduzieren.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im fertigen Kontaktwerkstoff das Silber in einem Anteil in der Größenordnung von 84 bis 92 Gewichtsprozent vorliegt und der Rest Zinnoxid ist.
- 20 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die starke Base konzentriertes Natron ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensschritt des Erhitzens des trockenen Produktes bei einer solchen Temperatur und während einer solchen Zeitdauer erfolgt, daß dieser Verfahrensschritt zu einer Agglomeration des Silbers und des Zinnoxides führt.
- 25 5. Verfahren zur Herstellung eines Kontaktelementes, beispielsweise eines Plättchens, welches den nach einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellten Werkstoff enthält und eine dünne Unterlage aus reinem Silber besitzt,  
 30 dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff und die Unterlage in folgender Weise behandelt werden:
  - Pressen bei ungefähr 3 t/cm<sup>2</sup>,
  - Sintern während einer Zeit von 30 bis 40 min. bei einer Temperatur in der Größenordnung von 840°C,
  - erstmaliges Kalibrieren bei ungefähr 10 t/cm<sup>2</sup>,
  - erstmaliges Glühen während ungefähr 30 min. bei ungefähr 900°C,
  - zweites Kalibrieren bei ungefähr 12 t/cm<sup>2</sup> und
  - zweites Glühen während ungefähr 30 min. bei ungefähr 940°C.
- 35 6. Verfahren zur Herstellung eines Kontaktelementes, beispielsweise eines Plättchens oder eines Stabes, welches den nach einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellten Werkstoff enthält sowie eine dünne Unterlage aus reinem Silber besitzt,  
 40 dadurch gekennzeichnet, daß folgende Verfahrensschritte vorgesehen sind, welche darin bestehen,
  - dem hergestellten Werkstoff eine geringe Menge von Kupferoxid zuzufügen,
  - den erhaltenen Werkstoff mit der genannten Unterlage zu pressen, um das genannte Element in Form zu bringen, und das genannte Element auf eine Temperatur zwischen 940°C und 960°C zu erhitzen, um zu der Bildung einer flüssigen Minoritätsphase zu gelangen, in der das Element gesintert wird.
- 45 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupferoxid dem hergestellten Werkstoff beigegeben wird, indem in die wässrige Lösung Kupfernitrat eingebracht wird, welches, bei dem Verfahrensschritt der Niederschlagbildung, als Kupferhydroxid niederschlägt, welches danach in Kupferoxid umgewandelt wird.
- 50 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupferoxid im hergestellten Material einen Anteil in der Größenordnung von 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent aufweist.
- 55 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8 zur Herstellung von Plättchen,

dadurch gekennzeichnet, daß ein weiterer Verfahrensschritt zum Kalibrieren durch Pressen vorgesehen ist.

5     **10.** Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß ein abschließender Glühprozeß zur Beseitigung von Verspannungen vorgesehen ist.

10    **11.** Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8  
zur Herstellung von Stäben, von denen sich Plättchen abschneiden lassen,  
dadurch gekennzeichnet, daß darüber hinaus zumindest einmal ein Verfahrensschritt zum Laminieren sowie ein Verfahrensschritt zum Glühen aufeinanderfolgen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55