

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 388 259**  
**A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90400631.9

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

(22) Date de dépôt: 09.03.90

(30) Priorité: 10.03.89 FR 8903182

(43) Date de publication de la demande:  
19.09.90 Bulletin 90/38(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE ES GB IT LI LU NL SE(71) Demandeur: COMPTOIR LYON-ALEMAND -  
LOUYOT  
13 rue de Montmorency  
F-75139 Paris Cédex 03(FR)(72) Inventeur: Guerlet, Jean-Paul  
11, rue Paul Bert  
F-75011 Paris(FR)  
Inventeur: Weber, Dan  
5, Avenue Fontaine Frémin  
F-95590 Presles(FR)  
Inventeur: Coupez, Sophie  
35, rue Notre-Dame-de-Nazareth  
F-75003 Paris(FR)  
Inventeur: Lambert, Claude  
14, Rue de la Butte aux Bergers  
F-95470 Saint-Witz(FR)(74) Mandataire: Portal, Gérard et al  
Cabinet Beau de Loménie 55, rue  
d'Amsterdam  
F-75008 Paris(FR)

(54) Nouveaux matériaux à base d'argent et d'oxyde d'étain pour la réalisation de contacts électriques, contacts électriques ainsi réalisés.

(57) La présente invention concerne de nouveaux matériaux à base d'argent et d'oxyde d'étain, pour la réalisation de contacts électriques ainsi que les contacts électriques ainsi réalisés.

Selon l'invention, ces matériaux comprennent de 9 à 13 % en poids d'oxyde d'étain et 0,02 à 5 % en poids d'oxyde de tellure ; la teneur cumulée en poids d'oxydes métalliques, à l'exclusion de l'oxyde de tellure, étant au plus égale à 15 %, le solde étant de l'argent.

Application. Fabrication d'appareillages électriques.

EP 0 388 259 A1

**Nouveaux matériaux à base d'argent et d'oxyde d'étain pour la réalisation de contacts électriques ; contacts électriques ainsi réalisés.**

La présente invention a pour objet de nouveaux matériaux à base d'argent et d'oxyde d'étain pour la réalisation de contacts électriques.

Pendant de nombreuses années, les matériaux les plus largement utilisés dans les appareillages électriques basse tension étaient essentiellement constitués d'argent et d'oxyde de cadmium. Ces matériaux étaient généralement obtenus par oxydation interne, mais également par métallurgie des poudres.

Cependant, en raison des problèmes d'environnement liés à la toxicité du cadmium, on s'est orienté vers la recherche de nouveaux matériaux en remplaçant l'oxyde de cadmium par d'autres oxydes non polluants pour l'environnement.

C'est ainsi que l'on a découvert que les matériaux à base d'argent et d'oxyde d'étain constituent des matériaux de remplacement intéressants. En effet, la mise en oeuvre de tels matériaux permet de supprimer les problèmes de pollution de l'environnement et les contacts électriques réalisés à l'aide de tels matériaux présentent une résistance à l'érosion par l'arc électrique très nettement améliorée par rapport aux matériaux classiques en argent-oxyde de cadmium. Il en résulte une augmentation sensible de la durée de vie des appareillages comportant de tels contacts.

La meilleure stabilité thermique de l'oxyde d'étain, relativement à celle de l'oxyde de cadmium, explique ce bon comportement vis-à-vis de l'érosion par l'arc électrique.

Cependant, les contacts réalisés à l'aide de matériaux à base d'argent et d'oxyde d'étain présentent sur le plan de leurs performances électriques deux inconvénients majeurs :

- d'une part, on constate après quelques milliers de commutations la formation d'une couche d'oxyde en surface qui provoque l'accroissement de la résistance de contact jusqu'à des valeurs trop élevées conduisant à des échauffements importants susceptibles d'endommager l'appareil ;
- d'autre part, les forces nécessaires pour rompre les points de soudure entre les contacts après passage du courant sont nettement plus élevées que dans le cas des matériaux à base d'argent et d'oxyde de cadmium.

De nombreuses recherches ont donc été effectuées pour résoudre ces inconvénients, et l'on a proposé en particulier l'adjonction d'oxydes additionnels aux matériaux à base d'argent et d'oxyde d'étain.

Ainsi, le document EP-0024349 décrit l'utilisation d'oxyde de tungstène  $WO_3$  comme oxyde additionnel pour améliorer les propriétés d'échauffement et diminuer les valeurs des forces de soudure des matériaux de contact en argent-oxyde d'étain.

Le document EP-0039429 propose en outre l'adjonction d'oxyde de bismuth  $Bi_2O_3$ .

De même, le document EP-0056857 enseigne qu'il est possible de réduire les phénomènes d'échauffement et les valeurs des forces de soudure par addition d'oxyde de molybdène  $MoO_3$  et/ou d'oxyde de germanium  $GeO_2$ .

Cependant, l'addition d'oxyde de molybdène fragilise de façon importante le matériau ainsi obtenu et on observe notamment des phénomènes de fissuration des contacts réalisés à partir de ces matériaux, sous l'action des contraintes thermiques engendrées par l'arc électrique, après quelques milliers de commutations.

Par ailleurs, le prix élevé de l'oxyde de germanium réduit considérablement l'intérêt de son utilisation industrielle.

La présente invention a pour but de résoudre le problème technique consistant en la fourniture d'un nouveau matériau à base d'argent et d'oxyde d'étain permettant la réalisation de contacts électriques présentant un faible échauffement et une valeur réduite des forces de soudure, en conservant toutefois une résistance à l'érosion par l'arc électrique supérieure à celle des matériaux traditionnels en argent-oxyde de cadmium.

La solution, conforme à la présente invention, pour résoudre ce problème technique consiste en un matériau pour la réalisation de contacts électriques constitué par de l'argent, de l'oxyde d'étain et un ou plusieurs autres oxydes métalliques, caractérisé en ce qu'il comprend de 9 à 13 % en poids d'oxyde d'étain, et 0,02 à 5 %, de préférence 0,5 à 2 % en poids d'oxyde de tellure ; la teneur cumulée en poids d'oxydes métalliques, à l'exclusion de l'oxyde de tellure, étant au plus égale à 15 %, le solde étant de l'argent.

Il a été découvert en effet, de façon tout à fait surprenante et inattendue, que l'adjonction d'oxyde de tellure à des matériaux argent-oxyde d'étain contenant de 9 à 13% en poids d'oxyde d'étain permettait d'obtenir des matériaux présentant des forces de soudure réduites de façon importante, et qui conservent une résistance à l'érosion par l'arc électrique satisfaisante. L'invention est donc basée sur cette découverte.

Les matériaux conformes à l'invention peuvent être obtenus par les différentes méthodes connues pour la préparation de matériaux à base d'argent et d'au moins un oxyde métallique. Ces méthodes comprennent en particulier l'oxydation interne, la métallurgie des poudres ou des techniques mixtes comme l'oxydation interne d'alliages sous forme de poudre, suivie d'une élaboration classique par métallurgie des poudres.

On a cependant observé que l'oxydation interne des matériaux à base d'argent et d'étain ne permet pas d'obtenir facilement des matériaux contenant plus de 6 % en poids d'oxyde d'étain. En effet, la vitesse de diffusion de l'étain dans l'argent étant supérieure à la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'argent, il se forme, lors du traitement d'oxydation, une couche d'oxyde d'étain en surface, ce qui n'est pas le but recherché.

On peut cependant préparer les alliages conformes à l'invention

- soit en opérant sous une pression d'oxygène de 1 à 5 MPa (soit environ 10 à 50 bars),
- soit en utilisant comme produits de départ des matériaux argent-étain-tellure auxquels sont ajoutés des éléments tels que l'indium ou le bismuth, et pour lesquels l'oxydation interne est possible en utilisant une pression plus faible d'oxygène (par exemple 0,1 MPa).

Il est en outre possible de réaliser les matériaux conformes à l'invention par une technique mixte comme l'oxydation interne d'alliages sous forme de poudre. Dans ce cas, le matériau de départ (qui peut être éventuellement additionné d'indium ou de bismuth) est fondu et transformé pour obtenir une poudre qui est oxydée. Cette poudre oxydée est alors traitée selon une méthode classique de métallurgie des poudres, par compression et frittage. Ce type de méthode est notamment utilisé lorsque la cinétique d'oxydation est lente, ce qui nécessiterait des temps d'oxydation très longs si le matériau était sous forme massive.

Les matériaux conformes à l'invention sont réalisés de préférence par métallurgie des poudres.

D'une façon générale, on effectue un traitement thermique préalable de calcination de l'oxyde d'étain pur, afin d'obtenir un léger frittage de la poudre.

L'oxyde d'étain préfritté est alors broyé finement et mélangé mécaniquement à sec avec de la poudre d'argent et de la poudre d'oxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  et éventuellement de la poudre d'un oxyde métallique additionnel, dans les proportions désirées, de façon à obtenir une dispersion fine et régulière des oxydes dans l'argent.

Le matériau de contact est alors préparé soit par compression et frittage de pièces unitaires, soit par transformation par extrusion ou laminage d'ébauches frittées.

Il est possible de favoriser l'opération de préfrittage préalable de l'oxyde d'étain au moyen d'un activateur, notamment l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ , par exemple en une quantité en poids d'environ 1 % de la quantité en poids d'oxyde d'étain.

Ainsi, selon une caractéristique particulière, les matériaux conformes à l'invention comprennent de 0,06 à 0,2 % en poids d'oxyde de cuivre.

Les matériaux actuellement préférés, pour la réalisation de contacts électriques sont ceux constitués d'argent, d'oxyde d'étain, d'oxyde de tellure et éventuellement d'oxyde de cuivre.

Cependant, des essais ont montré que la présence d'oxydes métalliques additionnels introduits en remplacement d'une partie (jusqu'à 30 % environ) de l'oxyde d'étain, par exemple pour favoriser la préparation de matériaux par oxydation interne (cas de l'oxyde d'indium ou de l'oxyde de bismuth) ou lors de la préparation de matériaux par métallurgie des poudres (cas de l'oxyde d'indium, de l'oxyde de bismuth ou de l'oxyde de zinc) ne modifie pas sensiblement les propriétés des matériaux ne contenant pas de tels oxydes additionnels et présentant les mêmes pourcentages en poids d'argent, d'oxyde de tellure et éventuellement d'oxyde de cuivre.

Par conséquent, et c'est ce qui fait l'originalité de la présente invention, c'est l'utilisation de l'oxyde de tellure comme élément additionnel aux matériaux à base d'argent et d'oxyde d'étain, qui permet d'aboutir aux résultats énoncés dans les buts à atteindre de l'invention.

Selon un second aspect, la présente invention concerne les contacts électriques réalisés à l'aide des matériaux décrits précédemment.

L'invention sera illustrée plus en détail par les exemples suivants donnés à titre non limitatif de la portée de l'invention. Dans ces exemples, tous les pourcentages sont donnés en poids, sauf indication contraire.

#### EXEMPLE 1

Une poudre d'oxyde d'étain de granulométrie inférieure à 1  $\mu\text{m}$  est calcinée pendant 1 h à 1400°C

sous atmosphère neutre de façon à obtenir un léger frittage de l'oxyde d'étain, puis broyée finement. Cette opération de préfrittage appliquée à  $\text{SnO}_2$  a pour but d'améliorer la densification du matériau lors du traitement ultérieur de frittage. L'oxyde d'étain ainsi traité est ensuite mélangé mécaniquement à sec avec une poudre d'argent, de granulométrie comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ , et une poudre d'oxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  dans des proportions, exprimées en pourcentage en poids, de 87 % d'Ag, 12 % de  $\text{SnO}_2$  et 1 % de  $\text{TeO}_2$ . Le mélange de poudres ainsi constitué est alors comprimé unitairement à une densité de 6,7, fritté 1 h à 900°C à l'air et recomprimé sous forte pression à sa densité maximale de façon à obtenir des pastilles d'un diamètre de 8 mm et d'une épaisseur de 2 mm comprenant une sous-couche d'argent susceptible d'être brasée, d'une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$ .

Ces pastilles sont alors brasées sur des supports en cuivre et montées sur un dispositif d'essais permettant de mesurer l'érosion par l'arc électrique à l'ouverture d'un circuit. Ce dispositif pour les courants moyens est alimenté par une tension alternative de 230 V, 50 Hz, et l'intensité d'essai est de 100 A, pour un facteur de puissance égal à 1.

Dans ces conditions, l'érosion obtenue après 20 000 manoeuvres du dispositif d'essais, à la fréquence d'une manoeuvre par seconde, est de 13,2 mg. Un matériau de référence constitué d'argent-oxyde de cadmium obtenu par oxydation interne, donne, dans les mêmes conditions, une érosion de 50 mg.

A l'aide de ce même dispositif on a mesuré l'échauffement du support du contact fixe.

Le matériau de l'exemple 1, lorsque l'équilibre thermique du dispositif d'essais est atteint, provoque un échauffement du support de contact de 50°C, alors que le matériau de référence provoque un échauffement d'environ 53°C. Cet échauffement est fonction de l'effet Joule provoqué par le passage du courant lorsque les contacts sont fermés et aussi de l'énergie dissipée par les arcs électriques à l'ouverture. Ces résultats montrent par conséquent que le matériau conforme à l'invention est comparable au matériau de référence, relativement aux propriétés d'échauffement.

## EXEMPLE 2

En suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 on a réalisé différents matériaux dont les compositions sont les suivantes :

Ag 87,8 % /  $\text{SnO}_2$  12 % /  $\text{TeO}_2$  0,2 %

Ag 87,5 % /  $\text{SnO}_2$  12 % /  $\text{TeO}_2$  0,5 %

Ag 87 % /  $\text{SnO}_2$  12 % /  $\text{TeO}_2$  1 %

Ag 86 % /  $\text{SnO}_2$  12 % /  $\text{TeO}_2$  2 %

Ces matériaux sont préparés sous forme de pastilles d'un diamètre de 5 mm, et d'une épaisseur de 2 mm, comprenant une sous-couche d'argent susceptible d'être brasée, d'épaisseur 300  $\mu\text{m}$ . Ces pastilles sont alors brasées sur des supports en cuivre et montées sur un dispositif d'essais permettant la mesure de l'érosion par l'arc électrique, la mesure des forces de soudure et la mesure de l'échauffement des pièces de contact. Les contacts d'essais provoquent l'ouverture et la fermeture d'un circuit électrique alimenté par une tension alternative de 230 V, 50 Hz et parcouru par une intensité de 200 A, le circuit de charge étant constitué de résistances pures. Les résultats présentés sont déduits des valeurs mesurées à chaque manoeuvre de l'essai. On calcule à cet effet la valeur moyenne, la valeur maximale et le pourcentage de manoeuvres ayant produit une force de soudure supérieure à 15 N.

Dans le présent exemple, le matériau de référence est un matériau Ag- $\text{SnO}_2$  contenant en masse 12 % de  $\text{SnO}_2$ . Il est comparé aux quatre matériaux de l'exemple 2 qui contiennent respectivement des teneurs croissantes allant de 0,2 % à 2 % en oxyde de tellure.

Les résultats qui sont regroupés au tableau I montrent de façon tout à fait surprenante que les matériaux dopés à l'oxyde de tellure préparés selon l'invention présentent des forces de soudure notablement inférieures, c'est-à-dire environ 2 à 3 fois plus faibles que celles qui sont obtenues avec le matériau de référence non dopé. Les résultats montrent également que la fréquence des manoeuvres de l'essai pour lesquelles la force de soudure est supérieure à 15 N peut être jusqu'à 10 fois plus faible pour les matériaux dopés à l'oxyde de tellure selon l'invention que pour le matériau de référence qui ne contient pas de dopant.

Les résultats montrent encore que la tenue à l'érosion par l'arc électrique est légèrement moins bonne pour les matériaux dopés à l'oxyde de tellure selon l'invention, que celle d'un matériau de référence non dopé. Ceci n'est cependant pas un inconvénient, car on a pu observer sur des coupes micrographiques effectuées sur les pièces de contact après essais que l'érosion des matériaux selon l'invention ne s'accompagne pas de l'apparition de fissures dans la matrice métallique comme cela se produit avec le matériau de référence non dopé ou même avec les matériaux dopés de l'art antérieur.

EXEMPLE 3

On effectue un traitement thermique à 1150°C pendant une heure à l'air, d'un mélange comprenant 99 % en poids de poudre de SnO<sub>2</sub> et 1 % en poids de poudre d'oxyde de cuivre Cu<sub>2</sub>O. L'oxyde de cuivre est bien connu pour être un des activateurs de frittage les plus efficaces de l'oxyde d'étain. L'addition d'oxyde de cuivre permet donc d'abaisser considérablement la température du traitement de préfrittage de l'oxyde d'étain pur. De nombreux résultats ont été publiés à ce sujet, par exemple, dans des communications scientifiques telles que :

- W. RIEGER, Application of Tin Oxide in Glass Melting, International Conference : Properties and uses of inorganic tin chemicals, Bruxelles, 1986.
- G.B SHAW, Properties of Tin Oxide Electrodes for Glass Industry, International Conference : Properties and use of inorganic tin chemicals, Bruxelles 1986.
- D. WEBER, C. LAMBERT, B. LE BOUGUENEC, J.P. GUERLET, Influence of Additives on Sintering and Electrical behaviour of silver/Tin Oxide materials, Electric contacts, Paris 1988.

Le mélange SnO<sub>2</sub> - CuO est ainsi préfritté puis broyé finement et mélangé mécaniquement avec de la poudre d'argent et de la poudre d'oxyde de tellure TeO<sub>2</sub> dans des proportions, exprimées en pourcentage en poids, de 86 % d'Ag, 12 % de mélange SnO<sub>2</sub> - CuO et 2 % de TeO<sub>2</sub>. Le matériau est alors préparé sous forme de pastilles de contact selon le mode de compression et frittage décrit dans l'exemple 1.

Ces pastilles, de diamètre 8 mm et d'épaisseur 2 mm, sont alors brasées sur des supports en cuivre et montées sur un dispositif d'essais permettant la simulation du fonctionnement d'un contacteur. Ce dispositif d'essais fonctionne selon les recommandations du fascicule de documentation NF C 63-101 "Essais de matériaux de contact pour appareillage de commande à basse tension" et il permet de caractériser les matériaux dans des conditions similaires à celles de la catégorie d'emploi AC3 des contacteurs définies dans la norme NF C 63-110 éditée par l'Union Technique de l'Electricité. L'intensité nominale est de 100 A, c'est-à-dire que les contacts testés sont soumis à une intensité de 600 A à la fermeture et de 100 A à l'ouverture.

Dans les tableaux 2, 3 et 4 qui présentent les résultats des essais électriques, ces grandeurs sont désignées par In pour l'intensité nominale et Ikn pour l'intensité à la fermeture.

Un essai consiste à effectuer 10000 manoeuvres dans ces conditions, à la fréquence d'une manoeuvre toutes les 2 secondes. Le dispositif permet de mesurer l'érosion, l'échauffement, la résistance de contact et les forces de soudure. En ce qui concerne les forces de soudure, les résultats utiles sont déduits des valeurs mesurées à chacune des 10000 manoeuvres : on calcule ainsi la valeur moyenne, la valeur maximale et le pourcentage de manoeuvres ayant produit une force de soudure supérieure à 15 N.

Un matériau de comparaison Ag-SnO<sub>2</sub> 88/12 est élaboré en suivant le même procédé.

On a regroupé au tableau 2 les résultats de ces expérimentations.

Le matériau de l'exemple a également été testé sur le dispositif ci-dessus, mais avec une intensité nominale de 25 A, soit une surintensité à la fermeture des contacts de 150 A. Les contacts ont subi, pour cet essai, 10000 manoeuvres, à raison d'une manoeuvre toutes les secondes. Les résultats sont indiqués dans le tableau 3.

EXEMPLE 4

En suivant le protocole expérimental décrit dans l'exemple 3, on a réalisé un matériau dont la composition, exprimée en % en poids est de 87 % d'argent, 12 % d'oxyde d'étain dopé à 1 % d'oxyde de cuivre, et 1 % d'oxyde de tellure.

Ce matériau est alors testé sur le dispositif de l'exemple 3, dans les deux mêmes conditions d'intensité que pour l'exemple 3.

les résultats obtenus sous une intensité nominale de 100 A sont indiqués au tableau 2, tandis que les résultats obtenus sous une intensité de 25 A sont indiqués au tableau 3.

EXEMPLE 5

Le matériau de l'exemple 1 : Ag 87 %, SnO<sub>2</sub> 12 %, TeO<sub>2</sub> 1 % a été testé dans les conditions définies dans l'exemple 4.

Dans les tableaux 2 et 3, les matériaux préparés selon l'invention sont comparés à un matériau en Ag-SnO<sub>2</sub> contenant 12 % en poids de SnO<sub>2</sub>, dans les deux conditions d'intensité définies précédemment. On

constate que les matériaux dopés à l'oxyde de tellure présentent des forces de soudure pouvant être de 2 à 3 fois plus faibles, en valeur moyenne et en valeur maximale, que pour le matériau de comparaison Ag-SnO<sub>2</sub> 88/12, ne contenant pas d'oxyde de tellure.

Pour l'essai effectué sous une intensité nominale de 100 A, le nombre de manoeuvres ayant produit une force supérieure à 15 N peut être jusqu'à 5 fois plus faible pour les matériaux dopés à l'oxyde de tellure que pour le matériau de référence.

Les résultats montrent également que, sur le dispositif d'essai envisagé, la résistance à l'érosion par l'arc électrique des matériaux selon l'invention est équivalente à celle du matériau de référence.

Des résultats de même nature ont été obtenus avec des matériaux analogues à ceux des exemples 1 à 4 obtenus en substituant un ou plusieurs oxydes tels que l'oxyde d'indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de zinc, à une partie de l'oxyde d'étain.

Des essais complémentaires ont permis de déterminer que les matériaux répondant aux objectifs fixés sont ceux comprenant au moins environ 6 % en poids d'oxyde d'étain et 0,02 à 5 % en poids d'oxyde de tellure et dont la teneur cumulée en poids d'oxydes métalliques, à l'exclusion de l'oxyde de tellure, est au plus égale à 15 %.

#### EXEMPLE 6

On effectue un traitement thermique à 1150°C pendant 1 heure à l'air d'un mélange comprenant 99 % en poids de poudre de SnO<sub>2</sub> et 1 % en poids de poudre d'oxyde de cuivre.

Le mélange SnO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O ainsi préfritté est alors broyé finement de façon à obtenir une poudre de granulométrie de l'ordre de 3 µm. Cette poudre est alors mélangée mécaniquement à sec avec de la poudre d'argent et de la poudre d'oxyde de tellure TeO<sub>2</sub>, dans des proportions, exprimées en pourcentage en poids, de 88 % d'argent, 10 % d'oxyde d'étain dopé à l'oxyde de cuivre, et 2 % d'oxyde de tellure, de façon à obtenir une répartition fine des oxydes dans la matrice argent.

Le matériau de composition Ag 88 %/SnO<sub>2</sub> 9,89 %/CuO 0,11 %/TeO<sub>2</sub> 2 % est alors préparé sous forme de pastilles de contact de diamètre 8 mm et d'épaisseur 2 mm comprenant une sous-couche d'argent brasable, selon le procédé de compression et frittage décrit dans l'exemple 1.

Le matériau de l'exemple a été testé sur le dispositif décrit dans l'exemple 3, mais avec une intensité nominale de 175 A, soit une surintensité à la fermeture des contacts de 1050 A. Les contacts ont subi, pour cet essai 10.000 manoeuvres à raison d'une manoeuvre toutes les 3 secondes, et l'on compare à un matériau Ag SnO<sub>2</sub> comprenant 12 % d'oxyde d'étain, testé dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 4.

On constate que le matériau de l'exemple présente des forces de soudure très nettement plus faibles que le matériau de référence non dopé : la valeur moyenne des forces de soudure sur 10.000 manoeuvres est 4 fois plus faible, tandis que le nombre de manoeuvres ayant produit une force de soudure supérieure à 15 N est 9 fois plus faible pour le matériau de l'exemple préparé selon l'invention que pour le matériau de référence.

Les résultats montrent également que, dans les conditions d'essai envisagées, la résistance à l'érosion par l'arc électrique et l'échauffement sont équivalents, pour le matériau de référence et pour le matériau de l'exemple.

L'ensemble des résultats des exemples 1 à 6 donnés ci-dessus et des essais complémentaires qui ont été réalisés, montrent très nettement que l'utilisation de l'oxyde de tellure comme élément additionnel aux matériaux à base d'argent et d'oxyde d'étain permet d'aboutir aux résultats énoncés dans les buts à atteindre de l'invention.

Ces résultats sont également atteints lorsqu'une partie de l'oxyde d'étain est remplacée par un oxyde métallique de substitution tel que l'oxyde d'indium, l'oxyde de bismuth et l'oxyde de zinc. Dans tous les cas, la teneur cumulée en poids, d'oxydes métalliques, à l'exclusion de l'oxyde de tellure, doit être au moins d'environ 10 %, et de préférence de 12 %.

Enfin, il a été constaté, notamment à partir des résultats de l'exemple 6 que l'état de finesse de l'oxyde d'étain et son état de dispersion dans l'argent sont des facteurs influençant très favorablement le comportement du matériau.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un matériau pour contacts électriques tel que défini précédemment, par oxydation interne ou par métallurgie des poudres ou encore par des techniques mixtes comme par exemple, l'oxydation interne d'alliages sous forme de poudre suivie d'une élaboration classique par métallurgie des poudres.

L'invention vise également un procédé de préparation de contacts électriques, caractérisé en ce que

ces contacts sont réalisés à l'aide d'un matériau tel que défini précédemment.

TABLEAU 1

5	ESSAIS ELECTRIQUES 200 A					
	DIMENSIONS DES CONTACTS : $\varnothing$ 5 mm, Epaisseur 2 mm					
	MATERIAU	Erosion $\mu\text{g/manoeuvre}$	Forces de soudure			Echauffement °C
10			Valeur moyenne N	Valeur maximale N	% de forces > à 15 N	
15	Ag SnO <sub>2</sub> 88/12	1,64	2,87	51,7	3,47	6
	Ag 87,8 %/SnO <sub>2</sub> 12 %/TeO <sub>2</sub> 0,2 %	4,3	1,58	38,2	0,81	9,65
	Ag 87,5 %/SnO <sub>2</sub> 12 %/TeO <sub>2</sub> 0,5 %	4,2	1,62	32,4	0,91	9,12
	Ag 87 %/SnO <sub>2</sub> 12 %/TeO <sub>2</sub> 1 %	4	1,10	28,1	0,39	9,95
	Ag 86 %/SnO <sub>2</sub> 12 %/TeO <sub>2</sub> 2 %	2,81	1,1	23,03	0,35	10,74

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU 2

ESSAIS ELECTRIQUES - $I_n = 100\text{ A}$						
$K_{In} = 600\text{ A}$						
DIMENSIONS DES CONTACTS : $\phi\ 8\text{ mm}$ , Epaisseur 2 mm						
MATERIAU	Erosion après 10000 Manoeuvres en mg	Forces de soudure, en N			Rc moyenne en mQ	Echauffement °C
		Moyenne	Valeur Maximale	% de forces > à 15N		
Ag SnO <sub>2</sub> 88/12	262 mg	2,2	62,3	1,88	2,6	38,5
Ag 87 % SnO <sub>2</sub> 12 % TeO <sub>2</sub> 1 %	204 mg	2,04	52,6	0,75	0,55	32,2
Ag 86 %/SnO <sub>2</sub> 11,87 % CuO 0,13 % TeO <sub>2</sub> 2 %	302 mg	1,93	29,2	0,34	1,34	36,5
Ag 87 %/SnO <sub>2</sub> 11,87 % CuO 0,13 %/TeO <sub>2</sub> 1 %	274 mg	2,10	46,2	0,46	0,95	31,4



TABLEAU 3

ESSAIS ELECTRIQUES $I_n = 25\text{ A}$						
$KI_n = 150\text{ A}$						
DIMENSIONS DES CONTACTS : $\varnothing 8\text{ mm}$ , Epaisseur 2 mm						
MATERIAU	Erosion moyenne en $\mu\text{g/manoeuvres}$	Forces de soudure, en N			Rc moyenne en mQ	Echauffement moyen $^{\circ}\text{C}$
		Moyenne	Valeur Maximale	% de forces $> \text{à } 15\text{N}$		
Ag SnO <sub>2</sub> 88/12	2,00	0,35	14,17	-	1,34	14,40
Ag 87 % SnO <sub>2</sub> 12 % TeO <sub>2</sub> 1 %	1,55	0,11	12,2	-	1,79	15,34
Ag 87 % SnO <sub>2</sub> 11,87 % CuO 0,13 % TeO <sub>2</sub> 1 %	2,31	0,15	6,69	-	2,38	13,10
Ag 86 % SnO <sub>2</sub> 11,87 % CuO 0,13 % TeO <sub>2</sub> 2 %	1,79	0,15	4,19	-	3,99	17,04

TABLEAU 4

ESSAIS ELECTRIQUES $I_n = 175 \text{ A}$						
$KI_n = 1050 \text{ A}$						
DIMENSIONS DES CONTACTS : $\varnothing 8 \text{ mm}$ , Epaisseur 2 mm						
MATERIAU	Erosion après 1000 manoeuvres en mg	Forces de soudure, en N			Rc moyenne en mQ	Echauffement maximal en °C
		Moyenne	Valeur Maximale	Moy/max *		
Ag SnO <sub>2</sub> 88/12	587,9	8,67	62,8	60,7	1,08	47,2
Ag 88 %/SnO <sub>2</sub> 9,89 %/CuO 0,11 %/TeO <sub>2</sub> 2 %	609,1	2,17	53,86	32,5	2,62	51,2

\* moy/max : moyenne des forces de collage maximales enregistrées par tranches de 500 manoeuvres.

## Revendications

5

1. Matériau pour contacts électriques, constitué par de l'argent, de l'oxyde d'étain et un ou plusieurs autres oxydes métalliques, caractérisé en ce qu'il comprend de 9 à 13 % en poids d'oxyde d'étain et 0,02 à 5 % en poids d'oxyde de tellure ; la teneur cumulée en poids d'oxydes métalliques, à l'exclusion de l'oxyde de tellure, étant au plus égale à 15 %, le solde étant de l'argent.

10

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,5 à 2 % et de préférence 1 % en poids d'oxyde de tellure.

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend 12 % en poids d'oxyde d'étain.

15

4. Matériau selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,06 à 0,2 % en poids d'oxyde de cuivre CuO.

5. Matériau selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement, exprimé en poids, de 87 % d'argent, 12 % d'oxyde d'étain et 1 % d'oxyde de tellure.

20

6. Matériau selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement, exprimé en poids, de 87 % d'argent, 12 % d'oxyde d'étain lui-même dopé à 1 % d'oxyde du cuivre, et 1 % d'oxyde de tellure.

7. Matériau selon l'une des revendications 1, 2, 4, caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement, exprimé en poids, de 88 % d'argent, 9,89 % d'oxyde d'étain, 0,11 % d'oxyde de cuivre et 2 % d'oxyde de tellure.

25

8. Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est obtenu par oxydation interne ou par la métallurgie des poudres ou par des techniques mixtes comme par exemple l'oxydation interne d'alliage sous forme de poudre, suivie d'une élaboration classique par métallurgie des poudres.

9. Contacts électriques, caractérisés en ce qu'ils sont réalisés à l'aide d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 8.

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 0631

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (E-76)(1047); & JP-A-51121795 (NIPPON TUNGSTEN K.K.) 26.10.1976 ---	1,2,4,9	H 01 H 1/02
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 123 (C-344)(2180), 8 Mai 1986; & JP-A-60248844 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 09.12.1985 ---	1,2,8	
A	DE-B-2 746 972 (NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS) * revendication 1; tableaux 1,3 * ---	1,4,6	
A	FR-A-2 511 041 (COMPTOIR LYON-ALEMAND-LOUYOT) * page 1, lignes 14-22; page 2, lignes 34-37 * ---	1-9	
A	FR-A-2 527 637 (CHUGAI DENKI KOGYO K.K.) * page 1, lignes 13-23; page 2, lignes 1-9 * ---	1,8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	US-A-4 680 162 (AKIRA SHIBATA) * abregé * -----	1,3	H 01 H 1/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 02-06-1990	Examineur DIOU J.M.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			