

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 440 620 B2**

(12)

**NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**03.06.1998 Patentblatt 1998/23**

(51) Int Cl.6: **H01H 1/02, H01H 11/04**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP89/00316**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**02.03.1994 Patentblatt 1994/09**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 89/09478 (05.10.1989 Gazette 1989/24)**

(21) Anmeldenummer: **89903734.5**

(22) Anmeldetag: **22.03.1989**

(54) **HALBZEUG FÜR ELEKTRISCHE KONTAKTE AUS EINEM VERBUNDWERKSTOFF AUF SILBER-ZINNOXID-BASIS UND PULVERMETALLURGISCHES VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

SEMIFINISHED PRODUCT FOR ELECTRICAL CONTACTS, MADE OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON SILVER AND TIN OXIDE, AND POWDER METALLURGICAL PROCESS FOR PRODUCING IT

PRODUIT SEMI-FINI POUR CONTACTS ELECTRIQUES, CONSTITUE D'UN MATERIAU COMPOSITE A BASE D'ARGENT ET D'OXYDE D'ETAIN, ET PROCEDE DE METALLURGIE DES POUDES POUR SA FABRICATION

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

• **SAEGER, Karl, E.**  
**D-7530 Pforzheim (DE)**

(30) Priorität: **26.03.1988 DE 3810311**

(74) Vertreter: **Twelmeier, Ulrich, Dipl. Phys. et al**  
**porta patentanwälte**  
**Dipl.-Phys. U. Twelmeier**  
**Dr. techn. W. Leitner**  
**Westliche Karl-Friedrich-Str. 29-31**  
**75172 Pforzheim (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.08.1991 Patentblatt 1991/33**

(73) Patentinhaber: **DODUCO GmbH**  
**75181 Pforzheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 182 386**                    **EP-A- 0 219 924**  
**EP-B- 170 812**                    **DE-A- 2 952 128**  
**DE-A- 3 212 005**                **JP-B-85 056 408**  
**US-A- 4 680 162**

(72) Erfinder:  
• **MAYER, Ursula**  
**D-7530 Pforzheim (DE)**  
• **MICHAL, Roland**  
**D-7530 Pforzheim (DE)**

**EP 0 440 620 B2**

## Beschreibung

### Technisches Gebiet:

Die Erfindung betrifft ein Halbzeug für elektrische Kontakte aus einem Verbundwerkstoff auf Silber-Zinnoxid-Basis und ein pulvermetallurgisches Verfahren zu seiner Herstellung.

### Stand der Technik:

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen bzw. von einem Halbzeug mit den im Oberbegriff des Anspruchs 12 angegebenen Merkmalen.

Kontaktwerkstoffe auf der Basis Silber-Zinnoxid haben gegenwärtig die beste Aussicht, die bewährten, aber wegen der Giftigkeit des Kadmiums in Verruf geratenen Kontaktwerkstoffe auf der Basis von Silber-Kadmiumoxid zu ersetzen. Die große Bedeutung, die Kontaktstücke aus Silber-Kadmiumoxid in Niederspannungsschaltgeräten, insbesondere in Motorschützen erlangt haben, ist darauf zurückzuführen, dass sie hohe Lebensdauer, geringe Verschweißneigung, gleichbleibend niedrigen Kontaktübergangswiderstand (und damit eine geringe Kontakterwärmung), gute Lichtbogenlöschung und gute Verarbeitbarkeit optimal miteinander verbinden. Heute bekannte Kontaktstücke auf der Basis von Silber-Zinnoxid liegen den Kontaktstücken aus Silber-Kadmiumoxid in der Kombination ihrer Eigenschaften am nächsten, erreichen jedoch noch nicht solche günstigen Eigenschaften in allen vorstehend genannten Punkten zugleich.

Es ist bekannt (DE-26 59 012 B2), dass eine möglichst feine Verteilung der Metalloxide in der Silbermatrix zu günstigen Kontakteigenschaften führt. Silber-Kadmiumoxiwerkstoffe werden deshalb häufig durch innere Oxidation einer Silber-Kadmium-Legierung hergestellt. Halbzeuge aus Silber-Zinnoxid lassen sich jedoch im allgemeinen nicht durch innere Oxidation eines entsprechenden Werkstücks aus einer Silber-Zinn-Legierung herstellen, da eine vollständige Oxidation des im Innern des Werkstücks befindlichen Zinns durch die Ausbildung von Passivschichten behindert wird, so dass die Oxidation praktisch auf eine Oberflächenschicht beschränkt ist. Durch Zusatz weiterer oxidierbarer Metalle, namentlich Indium oder Wismut, kann die Ausbildung einer passivierenden Schicht weitgehend unterdrückt werden (DE-A 29 08 923). Aus derartigen Werkstoffen gebildete Kontaktstücke können Kontaktstücken aus Silber-Kadmiumoxid in der Lebensdauer unter AC3- und AC4-Prüfbedingungen (festgelegt in der IEC-Norm 158-1) überlegen sein, zeigen jedoch eine stärkere Kontakterwärmung im Schaltgerät, was die Lebensdauer der Schaltgeräte beeinträchtigen kann. Ausserdem können die innerlich oxidierten Kontaktstücke nachträglich nicht mehr verformt werden.

Es ist auch bekannt, Kontaktwerkstoffe aus Silber-

Zinnoxid auf pulvermetallurgischem Wege herzustellen, nämlich durch Mischen eines Silberpulvers mit einem Zinnoxidpulver, Bilden von Silber-Zinnoxidrohlingen durch Pressen und Sintern der Pulvermischung, und Umformen der Rohlinge durch Strangpressen oder durch Strangpressen und Walzen. Verglichen mit einem Silber-Kadmiumoxid-Kontaktwerkstoff kann ein solcher pulvermetallurgisch hergestellter Werkstoff, wenn er zusätzlich noch kleine Mengen Wolframoxid oder Molybdänoxid enthält, in der Kontakterwärmung ungefähr gleich gut und in der AC4-Lebensdauerprüfung besser abschneiden, in der AC3-Lebensdauerprüfung schneidet er jedoch schlechter ab. Das Umformen der Rohlinge durch Walzen oder Strangpressen ist aber schwierig, weil die Zinnoxidteilchen im Silber-Zinnoxid-Verbundwerkstoff dessen plastische Verformung ausserordentlich behindern. Erschwerend kommt hinzu, dass die Verarbeitbarkeit des Silber-Zinnoxids um so schwieriger wird, je feiner das Zinnoxid im Werkstoff dispergiert ist, denn desto wirkungsvoller behindern die Zinnoxid-Teilchen beim mechanischen Umformen des Verbundwerkstoffes dessen plastische Verformung. Um der schlechten Verarbeitbarkeit zu begegnen, ist deshalb in der DE-A 29 52 128 vorgeschlagen, das Zinnoxidpulver vor dem Vermischen mit dem Silberpulver bei 900° C bis 1600° C zu glühen, wodurch die Zinnoxidpulverteilchen vergrößert werden und so die spätere mechanische Umformung des Verbundwerkstoffes weniger behindern. Die bessere Verarbeitbarkeit wird jedoch erkauft mit einer teilweisen Verschlechterung der Schalteigenschaften der Kontaktstücke, weil das Zinnoxid nicht mehr so fein im Verbundwerkstoff verteilt ist wie ehemals.

Halbzeuge für elektrische Kontakte, die aus einem pulvermetallurgisch hergestellten Verbundwerkstoff auf der Basis von Silber-Zinnoxid mit einem Zusatz wenigstens eines weiteren Metalloxids (Molybdänoxid, Wolframoxid, Wismuttitanat) und eines karbidischen Bestandteils (Wolframkarbid und/oder Molybdänkarbid) bestehen, sind aus der DE-32 32 627 C2 bekannt.

Aus der EP 0 170 812 A2 ist es bekannt, aus Silber, Zinn, Wismut und Kupfer eine AgSnBiCu-Legierung zu erschmelzen, durch Druckverdüsen der Schmelze ein Legierungspulver herzustellen, dieses innerlich zu oxidieren und daraus durch Pressen und Sintern Kontaktstücke zu formen. Verglichen mit Kontaktstücken aus Silber-Kadmiumoxid zeigen diese Kontaktstücke ungefähr eine gleich starke Erwärmung und haben eine längere Lebensdauer in der AC3-Prüfung, jedoch eine kürzere Lebensdauer in der AC4-Prüfung.

Aus der DE-29 29 630 A1 ist es bekannt, ein Silber-Zinnoxid-Verbundpulver nach einem pyrolytischen Verfahren herzustellen und aus diesem Verbundpulver durch Pressen und Sintern Kontaktstücke zu formen. Verglichen mit Kontaktstücken aus Silber-Kadmiumoxid-Kontaktstücken zeigen diese Kontaktstücke zwar eine längere Lebensdauer, aber eine stärkere Kontakterwärmung und eine schlechtere Verarbeitbarkeit. Entsprechendes gilt für das aus der DE 32 12 005 A1 be-

kannte, pulvermetallurgisch aus einem Silberzinnoxid-verbundpulver hergestellte Kontaktstück mit einem oxidfreien Rücken aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung. Aus derselben DE 29 29 630 A1 ist es ferner bekannt, im Verbundpulver zusätzlich Wolframoxid oder Molybdänoxid einzulagern. Dadurch kann zwar die Kontakterwärmung verringert werden, gleichzeitig sinkt jedoch die Lebensdauer in der AC3-Prüfung.

Aus der DE-B-26 59 012 ist ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung eines Kontaktwerkstoffs aus Silber mit zwei eingelagerten unterschiedlichen Metalloxiden bekannt, bei welchem zwei Silber-Metalloxid-Verbundpulver gemischt, gepreßt und gesintert werden, von denen das eine Verbundpulver nur das eine Metalloxid und das andere Verbundpulver nur das andere Metalloxid enthält.

#### Darstellung der Erfindung:

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Halbzeug für elektrische Kontakte auf der Basis Silber-Zinnoxid zur Verfügung zu stellen, welches sich trotz eines Gehalts an sehr kleinen Zinnoxidteilchen gut durch Strangpressen und Walzen verarbeiten läßt und gleichzeitig hinsichtlich Lebensdauer, Verschweißneigung und Kontakterwärmung gleich gut oder besser ist als es Halbzeuge auf Silber-Kadmiumoxidbasis sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den im Anspruch 1 angegebenen Merkmalen sowie durch ein Halbzeug mit den im Anspruch 12 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Das erfindungsgemäß hergestellte Halbzeug besteht aus einem Verbundwerkstoff, welcher sich durch eine besondere Grobstruktur in Kombination mit einer besonderen Feinstruktur auszeichnet. Die Grobstruktur ist dadurch gegeben, dass im Verbundwerkstoff oxidreiche Bereiche, in denen alles Metalloxid oder der weit überwiegende Anteil der Metalloxidkomponente konzentriert ist, abwechseln mit oxidarmen Bereichen, die nur einen kleinen Anteil der Metalloxidkomponente enthalten oder sogar oxidfrei sind. Die oxidarmen Bereiche enthalten allenfalls einen geringen Metalloxidanteil fein verteilt in einer aus dem Material der ersten Komponente gebildeten Matrix. Die oxidreichen Bereiche enthalten den Löwenanteil der Metalloxidkomponente (und zwar in einer Konzentration, die weitaus höher liegt als die übliche durchschnittliche Metalloxidkonzentration in einem Kontaktwerkstoff auf Silber-Zinnoxid-Basis) und den Rest des Materials der ersten Komponente nach Art eines Durchdringungs- oder eines Einlagerungsverbundwerkstoffs fein ineinander verteilt. Diese Bereiche sind hervorgegangen aus oxidarmen und oxidreichen Pulvern, die gemischt, gepreßt und ggfs. gesintert wurden. Die Größe der oxidarmen und der oxidreichen Bereiche, die die Grobstruktur des Verbundwerkstoffs bestimmen, hängt deshalb von der Größe der Pulverteil-

chen ab. Die Feinstruktur des Verbundwerkstoffs ist gegeben durch eine feindisperse Oxidverteilung in den die Grobstruktur bildenden oxidreichen Bereichen des Verbundwerkstoffs, gegebenenfalls auch in den oxidarmen Bereichen, soweit in diesen Metalloxide vorliegen. Am besten ist die gesamte Metalloxidkomponente in dem verwendeten Verbundpulver konzentriert, so dass das andere Pulver, welches den überwiegenden Teil des Silbers oder der hauptsächlich Silber enthaltenden Legierung (erste Komponente) enthält, ganz oxidfrei ist. In diesem Fall wechseln im Verbundwerkstoff Bereiche, in denen die Metalloxidkomponente konzentriert ist, mit Bereichen ab, die völlig frei von der Metalloxidkomponente sind. Das hat den Vorteil, dass die Bereiche, die die Metalloxidkomponente, insbesondere das Zinnoxid, enthalten, voneinander weitgehend durch eine oxidfreie Matrix getrennt sind (sie "schwimmen" gleichsam in einer oxidfreien Matrix), so dass sie die plastische Verformung beim Walzen oder Strangpressen des Halbzeuges viel weniger behindern als im Falle von mehr oder weniger gleichmäßig über den gesamten Werkstoff verteilten Metalloxiden. Demgegenüber zeichnet sich das erfindungsgemäße Halbzeug durch eine verbesserte Verformbarkeit aus. Diese wird jedoch nicht erkauft durch eine erhöhte Verschweißneigung oder durch eine verringerte Lebensdauer oder durch einen erhöhten elektrischen Kontaktübergangswiderstand.

Dieses überraschend günstige Verhalten des erfindungsgemäß hergestellten Kontaktwerkstoffs hat seine Ursache vermutlich darin, dass sich der Kontaktwerkstoff von bekannten Kontaktwerkstoffen auf Silber-Zinnoxid-Basis nicht durch einen veränderten Gesamtoxidgehalt auszeichnet, sondern dadurch, dass dieser Gesamtoxidgehalt auf neuartige Weise im Werkstoff verteilt worden ist, nämlich so, dass Bereiche mit hoher Metalloxidkonzentration im Material der ersten Komponente abwechseln mit Bereichen geringer oder verschwindender Metalloxidkonzentration im Material der ersten Komponente, wobei wegen der pulvermetallurgischen Herstellung die Größe dieser Bereiche von der Größe der Pulverteilchen abhängt, aus denen der Verbundwerkstoff hergestellt wird. In den Bereichen des Verbundwerkstoffes, in denen die Metalloxidkomponente vorliegt, soll sie erfindungsgemäß in sehr feiner Verteilung vorliegen. Der Gesamtgehalt der Metalloxidkomponente im Halbzeug kann und soll im üblichen Rahmen zwischen 5 und 25 Gew.-% liegen.

Wenn auch bevorzugt wird, die gesamte Metalloxidkomponente in dem einen Verbundpulver zu konzentrieren mit der Folge, dass man im Halbzeug Bereiche hat, die von Metalloxiden völlig frei sind und deshalb die Verformbarkeit des Halbzeugs besonders gut wird, ist es doch möglich, einen geringen Metalloxidanteil in dem zweiten Pulver unterzubringen, welches den größten Teil des Silbers bzw. der Silberlegierung enthält; in diesem zweiten Pulver, bei dem es sich um ein Verbundpulver oder um eine Pulvermischung handeln kann, sollte der Gehalt des Zinnoxids und der ggfs. vorgesehenen

weiteren Oxide zusammengenommen 3 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht dieses zweiten Pulvers) nicht überschreiten. Dieser Anteil könnte einzeln zugegeben werden oder auch als Verbundpulver.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass aus erfindungsgemäßem Halbzeug hergestellte Kontaktstücke gegenüber auf herkömmliche Weise hergestellten Kontaktstücken gleicher Zusammensetzung einen geringeren elektrischen Kontaktübergangswiderstand aufweisen und damit eine geringere Kontakterwärmung zeigen, was ein weiterer wesentlicher Vorteil der Erfindung ist. Vermutlich hängt das damit zusammen, dass sich bei erfindungsgemäßen Kontaktstücken das Zinnoxid weniger stark an der kontaktgebenden Oberfläche anreichert, wobei der nur bereichsweise hohe, feindispers verteilte, Zinnoxidgehalt für das Schaltverhalten günstig ist, z.B. eine nur geringe Verschweißneigung zur Folge hat.

Ausserdem hat sich gezeigt, dass aus erfindungsgemäßem Halbzeug hergestellte Kontakte einen geringeren Abbrand erleiden als auf herkömmliche Weise hergestellte Kontaktstücke gleicher Zusammensetzung. Die Lebensdauer auf der Grundlage der AC3- und AC4-Prüfungen ist höher als bei vergleichbaren AgCdO-Kontakten.

Auch das ist ein Vorteil der Erfindung.

Um zu der erfindungsgemäßen Werkstoffstruktur mit den oxidarmen und oxidreichen Bereichen zu kommen, muss der überwiegende Teil der Metalloxidkomponente in dem Verbundpulver konzentriert und eingebunden werden. Nur der relativ kleine Metalloxidanteil, der gegebenenfalls noch in den oxidarmen Bereichen des Verbundwerkstoffs enthalten sein kann, kann z.B. in Form eines reinen Oxidpulvers mit dem Pulver aus der ersten Komponente des Werkstoffs vermischt werden. Dabei wird es bevorzugt, dass in den oxidarmen Bereichen dieselben Oxide vorliegen, wie in den oxidreichen Bereichen. Die im Rahmen der zweiten Komponente gegebenenfalls noch vorhandenen Metallkarbide (vor allem Wolframkarbid und/oder Molybdänkarbid) und die in der ersten Komponente nicht gelösten Metalle (vor allem Wolfram und/oder Molybdän) können der Pulvermischung in Form gesonderter Pulver zugegeben werden; sie sind geeignet, im Schaltbetrieb die Benetzung des Zinnoxids mit Silber zu fördern und dadurch den Kontaktübergangswiderstand zu erniedrigen.

Das Verbundpulver wird dadurch hergestellt, dass man eine wässrige Lösung von Salzen der Metalle der ersten Komponente und von Zinn in einer heißen, oxidierenden Atmosphäre versprüht und so die Salze pyrolytisch zersetzt. Das auch als Sprühpyrolyse bezeichnete Verfahren ist z.B. in der US-A 3 510 291, in der EP-0 012 202 A1 sowie in der DE-29 29 630C2 beschrieben. Dabei werden für das Verbundpulver vorgesehene Metalle in einer Flüssigkeit gelöst und die Lösung in einem heißen Reaktor oder in eine Flamme hinein zerstäubt, so dass das Lösungsmittel schlagartig verdampft. Die dabei entstehenden Feststoffpartikel rea-

gieren mit dem Sauerstoff in der oxidierenden Atmosphäre in der Flamme bzw. im Reaktor bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur der gelösten Metalle, wobei Pulverteilchen entstehen, in denen die Metalle der ersten Komponente, also das Silber oder die Silberlegierung, und die Metalloxidkomponente, also im wesentlichen das Zinnoxid, in sehr feiner Verteilung aneinander gebunden vorliegen. In dem durch die Sprühpyrolyse erzeugten Verbundpulver liegen die Metalloxidteilchen zumeist in Größen zwischen 0,1 µm und 1 µm (Durchmesser) vor, was für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft ist. Das Vorhandensein derartiger feiner Metalloxidteilchen begünstigt das Ausbilden der erwünschten Eigenschaften der Kontaktstücke (niedriger Abbrand, geringe Verschweißneigung, gleichbleibend geringer Kontaktübergangswiderstand) insbesondere, wenn diese Oxidkomponente im Verbund mit einem elektrisch gut leitenden Material (erste Komponente) vorliegt, was erfindungsgemäß der Fall ist.

Die Verwendung sprühpyrolytisch hergestellter Verbundpulver ist auch deshalb vorteilhaft, weil durch die Sprühpyrolyse insbesondere Pulverteilchen entstehen, die eine kugelige oder kartoffelförmige Gestalt haben, die das Entstehen eines verformbaren Halbzeuges begünstigt, weil sich die kugeligen bzw. kartoffelförmigen Partikel einer plastischen Verformung des Kontaktwerkstoffs weniger widersetzen als unregelmäßig gezackte Pulverteilchen.

Die gegebenenfalls zusätzlich zum Zinnoxid vorgesehenen oxidischen und karbidischen Bestandteile bewirken teils eine Erniedrigung der Kontaktstellentemperatur im Schaltbetrieb und teils eine Verlängerung der Lebensdauer der Kontaktstücke nicht nur bei kleiner und mittlerer Strombelastung, sondern auch im Schwerlastbereich. Molybdänkarbid und Wolframkarbid wirken schon in geringen Mengen. Die zusätzlichen Karbide und Oxide sollten einen Anteil von 6 Gew.-% am Kontaktwerkstoff nicht überschreiten, damit dieser nicht zu hart wird.

Vorteilhaft kann auch ein Zusatz von Nickel zum Verbundwerkstoff sein, welches in Silber nicht löslich ist und entweder als sehr feines Pulver mit dem aus Silber bzw. einer Silberlegierung gebildeten Pulver vermischt wird oder aber ebenfalls als sprühpyrolytisch hergestelltes Silber-Nickelpulver eingebracht wird.

#### Wege zur Ausführung der Erfindung:

##### **1. Beispiel**

Ein Silber-Zinnoxid-Verbundpulver mit 32 Gew.-% Zinnoxid wird hergestellt durch Versprühen einer wässrigen Lösung von Silbernitrat und Zinn-II-Chlorid in einem auf ca. 950°C aufgeheizten Reaktor mit sauerstoffhaltiger Atmosphäre, wobei ein Silber-Zinnoxid-Verbundpulver ausfällt, in dessen Pulverteilchen das Zinnoxid in sehr feiner Verteilung vorliegt. Anschließend werden 75 Gew.-% Teile eines Silberpulvers mit einer Teil-

chengröße kleiner als 40 µm mit 25 Gew.-Teilen des Silber-Zinnoxid, Verbundpulvers eine Stunde lang trocken gemischt, anschließend isostatisch zu Blöcken von ca. 50 kg Gewicht gepreßt und danach bei einer Temperatur von 830° C 1,5 Stunden lang gesintert. Der so gebildete Block wird in den Rezipienten einer Strangpresse gelegt und unter Querschnittsverminderung zu einem Strang mit einem Querschnitt von 10 x 75 mm<sup>2</sup> heiß, bei einer Temperatur von ca. 850° C, stranggepreßt, anschließend mit einem 1,5 mm dicken Feinsilberblech warmwalzplattiert, warm auf seine Enddicke von 2mm herabgewalzt und nach üblichen Verfahren zu Kontaktplättchen weiterverarbeitet. Der Silber-Zinnoxid-Verbundwerkstoff in den Kontaktplättchen hat einen Zinnoxidgehalt von 8 Gew.-%.

## 2. Beispiel

Das zweite Beispiel wird dahingehend abgewandelt, dass der Pulvermischung noch 0,5 Gew.-% Wolframoxid (Teilchengröße kleiner als 10 µm) und 0,3 Gew.-% Wolframkarbid (Teilchengröße kleiner als 2,5 µm) zugegeben werden. Im übrigen wird wie im ersten Beispiel verfahren. Die Zugabe des Wolframoxids und Wolframkarbids führt zu einer Absenkung der Kontaktstellentemperatur und zu einer verlängerten Lebensdauer von aus dem Halbzeug hergestellten elektrischen Kontaktstücken.

## 3. Beispiel

Ein Silber-Zinnoxid-Wolframoxid-Verbundpulver mit 20 Gew.-% Zinnoxid und 0,5 Gew.-% Wolframoxid wird hergestellt durch Versprühen einer wässrigen Lösung von Silbernitrat, Zinn-II-Chlorid und Wolfram-II-Chlorid in einem auf ca. 950 °C aufgeheizten Reaktor mit sauerstoffhaltiger Atmosphäre, wobei ein Silber-Zinnoxid-Wolframoxid-Verbundpulver ausfällt, in dessen Pulverteilchen das Zinnoxid und das Wolframoxid in sehr feiner Verteilung vorliegen. Anschließend werden 50 Gew.-Teile eines Silberpulvers mit einer Teilchengröße kleiner als 40 µm mit 50 Gew.-Teilen des Silber-Zinnoxid-Wolframoxid-Verbundpulvers eine Stunde lang trocken gemischt und wie im 1. Beispiel zu Kontaktplättchen weiterverarbeitet.

## 4. Beispiel

Ein Silber-Zinnoxid-Verbundpulver mit 30 Gew.-% Zinnoxid wird hergestellt wie im 2. Beispiel. Ein Silber-Nickel-Verbundpulver mit 2 Gew.-% Nickel wird hergestellt durch Versprühen einer wässrigen Lösung von Silbernitrat und Nickel-II-Chlorid in einem auf ca. 950 °C aufgeheizten Reaktor mit Schutzgasatmosphäre (z.B. Argon), wobei ein Silber-Nickel-Verbundpulver ausfällt, in dessen Pulverteilchen das Nickel in sehr feiner Verteilung vorliegt.

Anschließend werden 50 Gew.-Teile des Silber-

Zinnoxid-Verbundpulvers und 50 Gew.-Teile des Silber-Nickel-Verbundpulvers eine Stunde lang trocken gemischt und wie im ersten Beispiel zu Kontaktplättchen weiterverarbeitet.

## 5. Beispiel

Das 4. Beispiel kann dahingehend abgewandelt werden, dass anstelle eines Silber-Nickel-Verbundpulvers ein Silber-Pulver und ein Carbonyl-Nickel-Pulver mit dem Silber-Zinnoxid-Verbundpulver gemischt werden. Im übrigen wird wie im 4. Beispiel verfahren.

### Beschreibung der Zeichnung:

Die beigefügte Figur zeigt schematisch den Gefügebautbau eines gemäß dem zweiten Beispiel hergestellten Verbundwerkstoffs, in welchem Silber-Zinnoxidbereiche 1, die zumeist kleiner als 50 µm sind, in einer Silbermatrix liegen, die aus den oxidfreien Silberpulverteilchen hervorgegangen ist.

### Gewerbliche Anwendbarkeit:

Erfindungsgemäß hergestellte Halbzeuge eignen sich besonders für Kontaktstücke in Niederspannungsschaltgeräten, z.B. in Motorschützen.

## 30 Patentansprüche

1. Pulvermetallurgisches Verfahren zum Herstellen eines Halbzeugs auf Silber-Zinnoxid-Basis für elektrische Kontakte aus einem Verbundwerkstoff bestehend aus 60 bis 95 Gew.-% einer **ersten Komponente** mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, nämlich aus Silber oder einer hauptsächlich Silber enthaltenden Legierung,

und zum Rest aus einer in der ersten Komponente nicht löslichen, die Verschweißneigung und den Abbrand der Kontakte herabsetzenden **zweiten Komponente**, welche aus, bezogen auf das Gewicht des des Verbundwerkstoffes, 3 bis 25 Gew.-% Zinnoxid, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalloxide, zusammen mit dem Zinnoxid nachfolgend als Metalloxidkomponente bezeichnet, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Metallkarbide und aus 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer zusätzlicher in der ersten Komponente nicht löslicher Metalle besteht, wobei das Zinnoxid in der zweiten Komponente überwiegt und die Metalloxidkomponente einen durchschnittlichen Anteil von 25 Gew.-% am Verbundwerkstoff nicht übersteigt, durch Mischen eines Verbundpulvers, welches dadurch hergestellt wird, dass man eine Lö-

- sung von Salzen der Metalle der ersten Komponente und eines Salzes von Zinn in eine heiße, oxidierende Atmosphäre sprüht, in welcher die Salze pyrolytisch zersetzt werden, und welches weniger als die Hälfte der ersten Komponente und 60 bis 100 %, bezogen auf die Metalloxidkomponente, der Metalloxidkomponente enthält,  
mit einem oder mehreren Pulvern, welche den Rest der ersten Komponente und der zweiten Komponente enthalten, und  
Pressen der Pulvermischung zur Bildung von Formkörpern aus dem Verbundwerkstoff.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Formkörper nachfolgend gesintert werden. 5
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Formkörper nachfolgend durch Prägen, Strangpressen oder durch Strangpressen und Walzen umgeformt werden. 10
  4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gesamte Metalloxidkomponente in dem Verbundpulver untergebracht wird. 15
  5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die gesamte zweite Komponente in dem Verbundpulver untergebracht wird. 20
  6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weiteren Metalloxide in Pulverform mit dem Pulver der ersten Komponente und dem Verbundpulver der zweiten Komponente vermischt werden. 25
  7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metallkarbide in Pulverform mit dem Pulver der ersten Komponente und dem Verbundpulver der zweiten Komponente vermischt werden. 30
  8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weiteren Metalle der zweiten Komponente in Pulverform mit dem Pulver der ersten Komponente und dem Verbundpulver der zweiten Komponente vermischt werden. 35
  9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung auch Salze der weiteren oxidierbaren Metalle enthält. 40
  10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung Salze aller für die zweite Komponente vorgesehenen oxidierbaren Metalle enthält. 45
  11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des Verbundpulvers an der Pulvermischung höchstens 45 Vol.-% beträgt. 50
  12. Durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestelltes Halbzeug auf Silber-Zinnoxid-Basis für elektrische Kontakte aus einem Verbundwerkstoff bestehend aus 60 bis 95 Gew.-% einer ersten Komponente mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, nämlich aus Silber oder einer hauptsächlich Silber enthaltenden Legierung, und aus 40 bis 5 Gew.-% einer in der ersten Komponente verteilten, aber darin nicht löslichen, die Verschweißneigung und den Abbrand herabsetzenden **zweiten Komponente**, welche, bezogen auf das Gewicht des Verbundwerkstoffs, 3 bis 25 Gew.-% Zinnoxid, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalloxide, zusammen mit dem Zinnoxid nachfolgend als Metalloxidkomponente bezeichnet, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Metallkarbide und 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer zusätzlicher, in der ersten Komponente nicht löslicher Metall enthält, wobei das Zinnoxid in der zweiten Komponente überwiegt und die Metalloxidkomponente einen durchschnittlichen Anteil von 25 Gew.-% am Verbundwerkstoff nicht übersteigt, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Gefüge des Verbundwerkstoffs **oxidarme** Bereiche, die 0 bis 20 % des durchschnittlichen Anteils der Metalloxidkomponente fein verteilt in einer aus dem Material der ersten Komponente gebildeten Matrix enthalten, mit **oxidreichen** Bereichen abwechseln, die das 1,5 bis 6 -fache des durchschnittlichen über das Halbzeug gemittelten Anteils der Metalloxidkomponente und den Rest der ersten Komponente fein ineinander verteilt enthalten, wobei die oxidarmen und die oxidreichen Bereiche statistisch gleichmäßig im Verbundwerkstoff verteilt sind und die oxidarmen Bereiche die oxidreichen Bereiche zu einem großen Teil umgeben. 55
  13. Halbzeug nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die oxidarmen Bereiche mindestens 40 Vol.-% des Verbundwerkstoffs und die oxidreichen Bereiche den Rest ausmachen.
  14. Halbzeug nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die oxidarmen Bereiche mindestens 55 Vol.-% des Verbundwerkstoffs ausmachen.
  15. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung der Metalloxidkomponente in den oxidarmen Bereichen dieselbe ist wie in den oxidreichen Bereichen.
  16. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **da-**

**durch gekennzeichnet**, dass die gesamte Metall-oxidkomponente in den oxidreichen Bereichen konzentriert ist.

17. Halbzeug nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet** dass die gesamte zweite Komponente in den oxidreichen Bereichen konzentriert ist.
18. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 17 **dadurch gekennzeichnet**, dass die oxidreichen Bereiche kleiner als  $500 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3$  sind.
19. Halbzeug nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die oxidreichen Bereiche kleiner als  $35 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$  sind.
20. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Komponente aus Feinsilber besteht.
21. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Komponente eine Legierung von Silber mit 0,1 bis 10 Gew.-% Kupfer ist.
22. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Komponente eine Legierung von Silber mit 0,1 bis 10 Gew.-% Palladium ist.
23. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zweite Komponente 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Masse des gesamten Verbundwerkstoffs, eines hochschmelzenden Metalls enthält.
24. Halbzeug nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass das hochschmelzende Metall Wolfram oder Molybdän ist.
25. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in der zweiten Komponente vorhandenen weiteren Metalloxide aus der Wolframoxid, Molybdänoxid, Vanadiumoxid, Wismutoxid, Wismuttitanat und Kupferoxid enthaltenden Gruppe ausgewählt sind.
26. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallkarbid in der zweiten Komponente aus der Wolframkarbid und Molybdänkarbid enthaltenden Gruppe ausgewählt ist.
27. Halbzeug nach einem der Ansprüche 12 bis 26, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verbundwerkstoff bis zu 10 Gew.-% Nickel enthält.
28. Halbzeug nach Anspruch 27, **dadurch gekenn-**

**zeichnet**, dass der Verbundwerkstoff weniger als 1 Gew.-% Nickel enthält.

## 5 Claims

1. A powder-metallurgical process of producing a semi-finished product made of silver and tin oxide for use in electric contacts, consisting of a composite material which consists of 60 to 95 % by weight of a first component having a high electric conductivity, namely, silver or an alloy mainly consisting of silver,

15 whereas the remainder consists of a second component, which is insoluble in the first component and decreases the tendency to exhibit contact welding and the contact burn-off and consists based on the weight of the composite material of 3 to 25 % by weight tin oxide, 0 to 10 % by weight of one or more further metal oxides which together with the tin oxide will be described hereinafter as the metal oxide component, 0 to 10 % by weight of one or more metal carbides and 0 to 10 % by weight of one or more further metals, which are insoluble in the first component,

20 wherein the tin oxide predominates in the second component and the average content of the metal oxide component is not in excess of 25 % by weight of the composite material, wherein

25 a composite powder which is produced in that a solution of salts of metals of the first component and of a salt of tin is sprayed into a hot oxidizing atmosphere, in which the salts are pyrolytically decomposed, and which contains less than one-half of the first component and 60 to 100 % based on the metal oxide component of the metal oxide component

30 is mixed with one or more powders which contain the remainder of the first component and of the second component and

35 the powder mixture is compacted to form shaped pieces consisting of the composite material.

2. A process according to claim 1, characterized in that the shaped bodies are subsequently sintered.

40 3. A process according to claim 1 or 2, characterized in that the shaped bodies are subsequently deformed by coining extruding or by extruding followed by rolling.

4. A process according to claim 1, characterized in that the entire metal oxide component is incorporated in the composite powder.
5. A process according to claim 4, characterized in that the entire second component is incorporated in the composite powder.
6. A process according to claim 1 or 4, characterized in that the further metal oxides in pulverulent form are mixed with the powder of the first component and with the composite powder of the second component.
7. A process according to claim 1 or 4, characterized in that the metal carbides in pulverulent form are mixed with the powder of the first component and with the composite powder of the second component.
8. A process according to claim 1 or 4, characterized in that the further metals of the second component in pulverulent form are mixed with the powder of the first component and with the composite powder of the second component.
9. A process according to claim 1, characterized in that the solution contains also salts of the further oxidizable metals.
10. A process according to claim 9, characterized in that the solution contains salts of all oxidizable metals which are intended for the second component.
11. A process according to any of the preceding claims, characterized in that the composite powder is not in excess of 45 % by volume of the powder mixture.
12. A semi-finished product produced by a process according to claim 1, which is made of silver and tin oxide and intended for use in the manufacture of electric contacts, consisting of a composite material that consists of 60 to 95 % by weight of a first component having a high electrical conductivity, namely of silver or an alloy which mainly contains silver, and 40 to 5 % by weight of a second component, which is distributed but insoluble in the first component and reduces the tendency to exhibit contact welding and burn-off and which based on the weight of the composite material contains 3 to 25 % by weight of tin oxide, 0 to 10 % by weight of one or more further metal oxides which together with the tin oxide will be described hereinafter as the metal oxide component, 0 to 10 by weight of one or more metal carbides and 0 to 10 % by weight of one or more further metals, which are insoluble in the first component, wherein the tin oxide predominates in the second component and the average content of the metal oxide component is not in excess of 25 % by weight of the composite material, characterized in that the structure of the composite material comprises low-oxide regions, in which the content of the metal oxide component is 0 to 20 % of its average content and is present in a fine distribution in a matrix consisting of the material of the first component, in alternation with high-oxide regions comprising the metal oxide component in an amount of 1.5 to 6 times its average content as averaged over the semi-finished product and the remainder of the first component finely distributed one into another, wherein the low-oxide regions and the high-oxide regions are present in the composite material in a statistically uniform distribution and a substantial part of the high-oxide regions is surrounded by the low-oxide regions.
13. A semi-finished product according to claim 12, characterized in that the low-oxide regions occupy at least 40 % by volume of the composite material and the high-oxide regions occupy the remainder of the volume of the composite material.
14. A semi-finished product according to claim 13, characterized in that the low-oxide regions occupy at least 55 % by volume of the composite material.
15. A semi-finished product according to any of claims 12 to 14, characterized in that the metal oxide component has the same composition in the low-oxide regions and in the high-oxide regions.
16. A semi-finished product according to any of claims 12 to 14, characterized in that the entire metal oxide component is concentrated in the high-oxide regions.
17. A semi-finished product according to claim 16, characterized in that the entire second component is concentrated in the high-oxide regions.
18. A semi-finished product according to any of claims 12 to 17, characterized in that the high-oxide regions are smaller than  $500 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ .
19. A semi-finished product according to claim 18, characterized in that the high-oxide regions are smaller than  $35 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ .
20. A semi-finished product according to any of claims 12 to 19, characterized in that the first component consists of fine silver.
21. A semi-finished product according to any of claims 12 to 19, characterized in that the first component is an alloy of silver and 0.1 to 10 % by weight of

copper.

22. A semi-finished product according to any of claims 12 to 19, characterized in that the first component is an alloy of silver and 0.1 to 10 % by weight of palladium. 5
23. A semi-finished product according to any of claims 12 to 21, characterized in that the second component contains a refractory metal in an amount of 0.1 to 10 % by weight of the entire composite material. 10
24. A semi-finished product according to claim 23, characterized in that the refractory metal is tungsten or molybdenum. 15
25. A semi-finished product according to any of claims 12 to 24, characterized in that the further metal oxides contained in the second component are selected from the group consisting of tungsten oxide, molybdenum oxide, vanadium oxide, bismuth oxide, bismuth titanate, and copper oxide. 20
26. A semi-finished product according to any of claims 12 to 25, characterized in that the metal carbide contained in the second component is selected from the group comprising tungsten carbide and molybdenum carbide. 25
27. A semi-finished product according to any of claims 12 to 26, characterized in that the composite material contains up to 10 % by weight of nickel. 30
28. A semi-finished product according to claim 27, characterized in that the composite material contains less than 1 % by weight of nickel. 35

### Revendications

1. Procédé métallurgique de fabrication d'un semi-produit à base de poudre d'argent et d'oxyde d'étain pour contacts électriques, le produit composite comprenant 60 à 95 % en poids d'un premier composant à haute conductivité électrique composé soit d'argent, soit d'un alliage comprenant principalement de l'argent, 45
- le reste comprenant un deuxième composant non soluble dans le premier réduisant la tendance au soudage et à l'usure des contacts par combustion, ledit deuxième composant comprenant, par rapport au poids total de la matière composite, 3 à 25 % en poids d'oxyde d'étain, 0 à 10 % en poids d'un ou de plusieurs autres oxydes métalliques, ledit deuxième composant étant désigné ci-dessous, avec l'oxyde d'étain, par composant d'oxyde métallique, 50

0 à 10 % en poids d'un ou de plusieurs carbures métalliques et 0 à 10 % en poids d'un ou de plusieurs métaux complémentaires, non solubles dans le premier composant, l'oxyde d'étain étant prédominant dans le deuxième composant et le composant d'oxyde métallique ne dépassant pas un pourcentage moyen de 25 % en poids de la matière composite, le procédé selon la présente invention consistant en le mélange d'une poudre composite, obtenue par pulvérisation d'une solution de sels des métaux du premier composant et d'un sel d'étain dans une atmosphère chaude, oxydante, dans laquelle lesdits sels sont décomposés pyrolytiquement, et comprenant moins de la moitié du premier composant et 60 à 100 % du composant d'oxyde métallique, par rapport au poids total de la matière composite, une ou plusieurs poudres comprenant le reste du premier composant et du deuxième composant ; et en une compression du mélange de poudres pour constituer des corps moulés en matière composite.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les corps moulés sont frittés ultérieurement.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les corps moulés sont transformés, ultérieurement, par estampage, par extrusion ou par extrusion et laminage.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la totalité du composant d'oxyde métallique est incorporée à la poudre composite.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la totalité du deuxième composant est incorporée à la poudre composite. 40
6. Procédé selon la revendication 1 ou 4, caractérisé en ce que les autres oxydes métalliques sous forme de poudre sont mélangés avec la poudre du premier composant et avec la poudre composite du deuxième composant. 45
7. Procédé selon la revendication 1 ou 4, caractérisé en ce que les carbures métalliques sous forme de poudre sont mélangés à la poudre du premier composant et à la poudre composite du deuxième composant. 50
8. Procédé selon la revendication 1 ou 4, caractérisé en ce que les autres métaux du deuxième composant sont mélangés, sous forme de poudre, à la poudre du premier composant et à la poudre com- 55

posite du deuxième composant.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution comprend également des sels d'autres métaux oxydables.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution comprend des sels de tous les métaux oxydables prévus pour le deuxième composant.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la part de la poudre composite dans le mélange de poudre est au maximum de 45 % en volume.

12. Semi-produit obtenu par mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, à base d'argent et d'oxyde d'étain pour contacts électriques fabriqué en un produit composite, comprenant entre 60 et 95 % en poids d'un premier composant à haute conductivité électrique, constitué soit d'argent, soit d'un alliage comprenant principalement de l'argent, et 25 à 40 % en poids d'un deuxième composant incorporé au premier composant mais non soluble dans ce dernier et réduisant la tendance au soudage et à l'usure par combustion, ledit deuxième composant comprenant, par rapport au poids de la matière composite, 3 à 25 % en poids d'oxyde d'étain, 0 à 10 % en poids d'un ou de plusieurs autres oxydes métalliques, désignés ci-dessous, avec l'oxyde d'étain, par composant d'oxyde métallique, 0 à 10 % en poids d'un ou de plusieurs carbures métalliques et 0 à 10 % en poids d'un ou de plusieurs métaux complémentaires non solubles dans le premier composant,

l'oxyde d'étain étant prédominant dans le deuxième composant et le composant d'oxyde métallique ne dépassant pas une teneur moyenne de 25 % en poids de la matière composite,

caractérisé en ce que des zones pauvres en oxyde, ayant une teneur moyennne de 0 à 20 % du composant d'oxyde métallique finement divisé dans une matrice constituée du matériau du premier composant, varient avec des zones riches en oxyde comprenant à 1,5 à 6 fois la teneur moyenne du composant d'oxyde métallique réparti sur l'ensemble du semi-produit et sur le reste du premier composant,

les zones pauvres en oxyde et les zones riches en oxyde étant divisées, de manière statistiquement régulière, dans la matière composite, les zones pauvres en oxyde entourant, dans la plupart des cas, des zones riches en oxyde.

13. Semi-produit selon la revendication 12, caractérisé en ce que les zones pauvres en oxyde constituent au moins 40 % en volume, de la matière composite

et en ce que les zones riches en oxyde constituent le reste.

5 14. Semi-produit selon la revendication 13, caractérisé en ce que les zones pauvres en oxyde constituent au moins 55 % vol. de la matière composite.

10 15. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que la composition du composant d'oxyde métallique est la même dans les zones pauvres en oxyde que dans les zones riches en oxyde.

15 16. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que la totalité du composant d'oxyde métallique est concentrée dans les zones riches en oxyde.

20 17. Semi-produit selon la revendication 16, caractérisé en ce que la totalité du deuxième composant est concentrée dans les zones riches en oxyde.

25 18. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que les zones riches en oxyde sont inférieures à  $500 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ .

30 19. Semi-produit selon la revendication 18, caractérisé en ce que les zones riches en oxyde sont inférieures à  $35 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ .

35 20. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisé en ce que le premier composant est de l'argent pur.

40 21. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisé en ce que le premier composant est un alliage d'argent, comprenant 0,1 à 10 % en poids de cuivre.

45 22. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisé en ce que le premier composant est un alliage d'argent, comprenant 0,1 à 10 % en poids de palladium.

50 23. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que le deuxième composant comprend 0,1 à 10 % en poids, par rapport à la masse de la matière composite globale, d'un métal ayant un point de fusion élevé.

55 24. Semi-produit selon la revendication 23, caractérisé en ce que le métal ayant un point de fusion élevé est le tungstène ou le molybdène.

25. Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 24, caractérisé en ce que les oxydes métalliques complémentaires du deuxième composant sont choisis parmi l'oxyde de tungstène, l'oxy-

de de molybdène, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de bismuth, le titanate de bismuth et l'oxyde de cuivre.

- 26.** Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 25, caractérisé en ce que le carbure métallique du deuxième composant est soit le carbure de tungstène, soit le carbure de molybdène. 5
- 27.** Semi-produit selon l'une quelconque des revendications 12 à 26, caractérisé en ce que la matière composite comprend jusqu'à 10 % en poids de nickel. 10
- 28.** Semi-produit selon la revendication 27, caractérisé en ce que la matière composite comprend moins de 1 % en poids de nickel. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

