

(19)



(11)

**EP 2 831 298 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**08.05.2019 Patentblatt 2019/19**

(51) Int Cl.:  
**C22C 5/06** (2006.01)      **H01B 1/02** (2006.01)  
**H01H 1/02** (2006.01)      **E03C 1/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13715919.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2013/056345**

(22) Anmeldetag: **26.03.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2013/144112 (03.10.2013 Gazette 2013/40)**

(54) **KONTAKTWERKSTOFF**

COMPOSITE MATERIAL

MATIÈRE ACTIVE COMPOSITE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-93/26021**      **WO-A1-2011/086167**  
**DE-A1-102009 059 690**      **DE-C1- 19 607 183**  
**JP-A- 1 312 046**      **JP-B1- S5 019 352**  
**US-A- 4 072 515**

(30) Priorität: **26.03.2012 EP 12161247**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.02.2015 Patentblatt 2015/06**

(73) Patentinhaber: **SAXONIA Technical Materials GmbH**  
**63457 Hanau-Wolfgang (DE)**

(72) Erfinder: **BENDER, Michael**  
**63741 Aschaffenburg (DE)**

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner mbB**  
**Patent- und Rechtsanwälte**  
**An der Frauenkirche 20**  
**01067 Dresden (DE)**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 197531 Thomson Scientific, London, GB; Class L03, AN 1975-51740W XP002703252, -& JP 50 019352 B (SUMITOMO ELECTRIC IND CO) 5. Juli 1975 (1975-07-05)**
- **KITaura MAMORU ET AL: "Characterization of zinc magnesium stannate phosphor fine particles synthesized by electromagnetic wave heating", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, AVS / AIP, Bd. 28, Nr. 2, 30. März 2010 (2010-03-30), Seiten C2C20-C2C25, XP012144039, MELVILLE, NEW YORK, NY, US ISSN: 1071-1023, DOI: 10.1116/1.3273328**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 197531 Thomson Scientific, London, GB; Class L03, AN 1975-51740W XP002703252, -& JP 50 019352 B (SUMITOMO ELECTRIC IND CO) 5 July 1975 (1975-07-05)**
- **SPIEKERMANN P: "LEGIERUNGEN - EIN BESONDERES PATENTRECHTLICHES PROBLEM? - LEGIERUNGSPRUEFUNG IM EUROPÄISCHEN PATENTAMT -", MITTEILUNGEN DER DEUTSCHEN PATENTANWÄLTE, HEYMAN, KOLN, DE, 1 January 1993 (1993-01-01), pages 178-190, XP000961882, ISSN: 0026-6884**

**EP 2 831 298 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

[0001] Für die Herstellung von elektrischen Kontakten in Niederspannungsschaltgeräten haben sich Silber/Metall- und Silber/Metalloxid-Verbundwerkstoffe bewährt. Als Silber/Metall-Verbundwerkstoff wird am häufigsten Silber/Nickel eingesetzt, dessen Hauptanwendungsgebiet bei niedrigeren Strömen liegt.

[0002] Bestimmte Zusätze, wie  $WO_3$  oder  $MoO_3$ , haben sich bei Schaltgeräten, die hohen thermischen Belastungen standhalten müssen, bewährt. Besonders gut bewährte sich  $AgSnO_2$  mit diesen Zusätzen in Schaltgeräten mit Nennströmen von mehr als 100 A und unter sogenannter AC4-Belastung. Bei geringeren Schaltströmen ist allerdings die Lebensdauer dieser Werkstoffe relativ kurz.

[0003] Der  $AgSnO_2WO_3/MoO_3$ -Werkstoff wird pulvermetallurgisch über die Strangpresstechnik hergestellt. Die pulvermetallurgische Herstellung hat den Vorteil, dass Zusätze beliebiger Art und Menge verwendet werden können. Damit kann der Werkstoff gezielt auf bestimmte Eigenschaften hin, wie z.B. Verschweisskraft oder Erwärmung, optimiert werden. Zudem erlaubt die Kombination von Pulvermetallurgie mit der Strangpresstechnik eine besonders hohe Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung der Kontaktstücke. Ein innerlich oxidiertes  $AgSnO_2/In_2O_3$ -Werkstoff findet ebenfalls Verwendung. Dieser Werkstoff, beschrieben in DE-OS 24 28 147, enthält neben 5-10 %  $SnO_2$  noch 1-6 %  $In_2O_3$ . Eine gezielte Änderung der Konzentrationen der Oxidzusätze, um bestimmte Schalteigenschaften zu beeinflussen, ist häufig aufgrund der Oxidationskinetik nicht immer möglich.

[0004] In der DE-OS 27 54 335 wird ein Kontaktwerkstoff beschrieben, der neben Silber 1,6 bis 6,5  $Bi_2O_3$  und 0,1 bis 7,5  $SnO_2$  enthält. Dieser Werkstoff kann sowohl über die innere Oxidation als auch pulvermetallurgisch hergestellt werden. Derart hohe  $Bi_2O_3$ -Gehalte führen aber zu einer Versprödung, so dass der Werkstoff nur über Einzelsintern, nicht aber über die wirtschaftlichere Strangpresstechnik hergestellt werden kann. Aus der US 4,680,162 ist ein innerlich oxidiertes  $AgSnO_2$ -Werkstoff bekannt, der bei Zinngehalten von mehr als 4,5 % Zusätze an 0,1-5 Indium und 0,01-5 Wismut enthalten kann. Das Metallegierungspulver wird kompaktiert und anschließend innerlich oxidiert. Durch diese Zusätze werden die bei innerlicher Oxidation üblichen inhomogenen Oxidausscheidungen unterbunden. Optimale Kontakteigenschaften zeigt dieser Werkstoff jedoch nicht.

[0005] In der Veröffentlichung "Investigation into the Switching behaviour of new Silber-Tin-Oxide Contact materials in Proc. of the 14th Int. Conf. on El. Contacts, Paris, 1988 June 20-24, S. 405-409" wird über das Schaltverhalten pulvermetallurgisch hergestellter elektrischer Kontakte aus Silber-Zinnoxid berichtet, die weitere zwei Oxide aus der Reihe Wismutoxid, Indiumoxid, Kupferoxid, Molybdänoxid oder Wolframoxid enthalten können, wobei über die genaue Zusammensetzung dieser Werkstoffe nichts ausgesagt wird.

[0006] In der US 4,695,330 wird ein spezielles Verfahren zur Herstellung eines innerlich oxidierten Werkstoffes mit 0,5-12 Zinn, 0,5-15 Indium und 0,01-1,5 Wismut beschrieben.

5 [0007] Die pulvermetallurgische Herstellung von Kontaktwerkstoffen auf Silber-Zinnoxid-Basis durch Mischen der Pulver, kaltisostatischem Pressen, Sintern und Strangpressen zu Halbzeug ist beispielsweise aus der DE 43 19 137 und DE 43 31 526 bekannt.

10 [0008] Aus der US 4,141,727 sind Kontaktwerkstoffe aus Silber bekannt, die Wismut-Zinnoxid als Mischoxidpulver enthalten. Weiterhin wird in der DE 29 52 128 das Zinnoxidpulver vor dem Vermischen mit Silberpulver bei 900°C bis 1600° C gegläht.

15 [0009] JP 50-19352 B1 zeigt einen elektrischen Komposit-Kontaktwerkstoff bestehend aus Silber, Cadmiumoxid, Magnesiumoxid enthaltend 0,1 bis 0,3 Gew.-% Magnesium und Zinnoxid enthaltend 2-4Gew.-% metallisches Zinn, wobei ein Teil des Magnesiums und Zinns in Form von  $Mg_2SnO_4$  vorliegt.

20 [0010] Durch ansteigende Anforderungen an die Kontaktwerkstoffe genügen die bekannten Materialien den Anforderungen nicht immer oder für alle Anwendungen.

## 25 Beschreibung

### [0011]

30 1. Elektrischer, cadmiumfreier Kontaktwerkstoff bestehend aus einem Metall und 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% Magnesiumstannat  $Mg_2SnO_4$ , wobei optional zusätzlich wobei zusätzlich Oxide aus der Gruppe bestehend aus Magnesiumoxid, Kupferoxid, Wismutoxid, Telluroxid, Zinnoxid, indiumoxid, Wolframoxid, Molybdänoxid, deren Mischoxide oder deren Kombinationen in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% enthalten sind und wobei das Metall Silber oder eine Silberlegierung ist.

40 2. Kontaktwerkstoff nach Punkt 1, wobei 0,2 bis 60 Vol.-% Magnesiumstannat enthalten sind.

45 3. Kontaktwerkstoff nach Punkt 1 bis 2, wobei mindestens 60 Gew.-% des im Kontaktwerkstoff vorhandenen Magnesiumstannats eine Teilchengröße von 1  $\mu m$  oder mehr aufweist.

50 4. Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 3, wobei das im Kontaktwerkstoff vorhandene Magnesiumstannat ganz oder teilweise eine Teilchengröße von 20 nm bis 1  $\mu m$  aufweist.

55 5. Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 4, wobei das im Kontaktwerkstoff vorhandene Magnesiumstannat ganz oder teilweise eine Teilchengröße von 100 nm bis 900 nm aufweist.

6. Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der

Punkte 1 bis 5, erhältlich durch pulvermetallurgischer Herstellung.

7. Verwendung eines Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 11 zur Herstellung von elektrischen Kontaktstücken.

8. Elektrischer Kontakt enthaltend einen Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 11.

9. Bewegliches Schaltstück eines Schaltgerätes oder elektrisches Schaltgerät, enthaltend einen elektrischen Kontakt nach Punkt 14.

10. Verfahren zur Herstellung eines Kontaktwerkstoffes aus dem Metall und Magnesiumstannat  $Mg_2SnO_4$  durch Vermischen von pulverförmigem Magnesiumstannat  $Mg_2SnO_4$  oder einer Magnesiumstannat-Vorläuferverbindung mit dem mindestens einem Metallpulver und gegebenenfalls den weiteren Oxiden, Pressen der Mischung um einen Preßling zu erhalten und Sintern des Preßlings um einen Sinterling zu erhalten.

11. Verfahren nach Punkt 10, wobei der erhaltene Sinterling in einem weiteren Verfahrensschritt umgeformt, insbesondere stranggepreßt, wird,

12. Verfahren nach Punkt 10, wobei der Sinterling ein Kontaktstück ist.

13. Verfahren nach Punkt 10, wobei der Sinterling zusätzlich Kupferoxid enthält.

14. Kontaktwerkstoff, erhältlich nach einem Verfahren der Punkte 10 oder 11.

### Detaillierte Beschreibung

**[0012]** Es war die Aufgabe, einen neuen Metall-Verbundwerkstoff bereit zu stellen, der beim Einsatz als Kontaktmaterial in elektrischen Schaltgeräten gegenüber verbreiteten silberbasierten Silber-Zinnoxid Verbundwerkstoffen ein verbessertes Abbrandverhalten und einen niedrigeren Kontaktwiderstand zeigt. Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Metall-Verbundwerkstoff, welcher mindestens ein Metall und 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% Magnesiumstannat enthält, wobei das Metall Silber oder eine Silberlegierung ist. Magnesiumstannat,  $Mg_2SnO_4$ , ist eine literaturbekannte Verbindung, deren Herstellung beispielsweise beschrieben ist in Materials in Electronics, 16 (2005), Seiten 193 bis 196, Journal of Power Sources 97-98 (2001), Seiten 223-225 oder Ceramics International 27 (2001), Seiten 325 bis 334. Zur Herstellung dieser Verbindung können Magnesiumoxid  $MgO$  und Zinnoxid  $SnO_2$  im entsprechenden molaren Verhältnis (also  $MgO:SnO_2 = 2:1$ ) intensiv vermischt werden

(beispielsweise durch Nass- oder Trockenmahlung), optional getrocknet und dann für etwa 15 bis etwa 25 Stunden bei Temperaturen von etwa  $1200^\circ C$  bis etwa  $1600^\circ C$  kalziniert werden. An die Atmosphäre sind im Allgemeinen keine besonderen Anforderungen zu stellen, so daß an der Luft kalziniert werden kann. Auf diese Weise kann ein Gemisch aus Magnesiumstannat und Magnesiumoxid erhalten wie in Figur 1 dargestellt werden, wobei etwa 4,4% Magnesiumoxid mit etwa 95,6 % Magnesiumstannat vorliegen. Durch Einsetzen eines Überschusses von etwa 10% Magnesiumoxid können bis zu 98 % Magnesiumstannat  $Mg_2SnO_4$  erreicht werden. Die vorliegende Patentanmeldung betrifft auch die Verwendung eines Kontaktwerkstoffes enthaltend mindestens ein Metall und Magnesiumstannat, wobei das Metall Silber oder eine Silberlegierung ist, zur Herstellung von elektrischen Kontaktstücken, sowie elektrische Kontakte enthaltend einen solchen Kontaktwerkstoff wie weiter beschrieben. Als Metall werden Silber oder Silberlegierungen eingesetzt. Gut geeignet sind beispielsweise Silber-Nickel-Legierungen. Silber alleine weist für viele Anwendungszwecke ebenfalls ausgezeichnete Eigenschaften auf. Cadmium ist hingegen nicht enthalten und darf maximal im Bereich unvermeidbarer Verunreinigungen vorhanden sein. Magnesiumstannat kann im Allgemeinen in Mengen von 0,02 bis 60 Vol.%, oder 0,02 Vol.%, insbesondere 0,2 Vol.%, bis 25 Vol.%, (= bis 13 Gew.%), insbesondere 2 Vol.%, bis 25 Vol.%, oder 0,02 Vol.%, insbesondere 0,2 Vol.%, bis 60 Vol.%. (= bis 30 Gew.%), insbesondere 2 Vol.%, bis 60 Vol.%. oder 0,02 Vol.%, insbesondere 0,2 In einer Ausführungsform weisen mindestens 60% des weiteren Oxids, also z.B. des Zinnoxids, Teilchengrößen von  $1 \mu m$  oder mehr auf, was insbesondere bei umformender Weiterverarbeitung wie beispielsweise durch Strangpressen vorteilhaft ist.

**[0013]** In einer Ausführungsform kann das weitere Oxid auch Teilchengrößen von 20 nm bis  $2 \mu m$  oder 50 nm bis kleiner 2000 nm, insbesondere 100 nm bis 1800 nm oder 200 nm bis 900 nm verwendet werden. In diesem Fall weisen vorteilhaft 60 % des weiteren Oxids Teilchengrößen von 100 nm bis 900 nm auf.

**[0014]** Der Kontaktwerkstoff kann durch eine Herstellungsweise ausgewählt aus pulvermetallurgischer Herstellung, innerer Oxidation oder deren Kombinationen erhalten werden.

**[0015]** Bei pulvermetallurgischer Herstellung des Werkstoffes wird durch Mischen eines Pulvers aus dem Metall oder einer Legierung mit Magnesiumstannat  $Mg_2SnO_4$  oder einer Magnesiumstannat-Vorläuferverbindung und gegebenenfalls weiteren Oxiden, kaltisostatischem Pressen des Pulvergemischs, und Sintern bei Temperaturen von etwa  $500^\circ C$  bis etwa  $940^\circ C$  und gegebenenfalls Umformen des gesinterten Materials, etwa durch Strangpressen zu Drähten oder Profilen, der Kontaktwerkstoff erhalten. Als Magnesiumstannat-Vorläuferverbindung können von Magnesiumstannat verschiedene Verbindungen eingesetzt werden, welche unter den Verfahrensbedingungen in Magnesiumstannat und

gegebenenfalls weiteren Zersetzungsprodukten zerfallen. Die weiteren Zersetzungsprodukte müssen entweder bei den Verfahrensbedingungen flüchtig sein oder Stoffe sein, deren Anwesenheit die Eigenschaften des erhaltenen Produktes nicht stören, idealerweise Stoffe, deren Anwesenheit erwünscht ist, wie das verwendete Metall oder ein weiteres Oxid, aus der Gruppe bestehend aus Magnesiumoxid, Kupferoxid, Wismutoxid, Telluroxid, Zinnoxid, Indiumoxid, Wolframoxid, Molybdänoxid oder deren Kombinationen, deren Mischoxide oder Kombinationen daraus. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkoholate des Zinns und Magnesiums, wie beispielsweise Hexakis[ $\mu$ -(2-methyl-2-propanolato)]bis[(2-methyl-2-propanolato)Zinn]di-Magnesium, CAS-Nr. 139731-82-1.

**[0016]** Es ist sinnvoll, wenn das verwendete Magnesiumstannat bzw. die Magnesiumstannat-Vorläuferverbindung und/oder weitere Oxide bereits vor dem Vermischen mit dem Pulver aus dem Metall oder einer Legierung, wie z.B. Silberpulver, die gewünschte Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung aufweist, oder zu mehr als 60 Gew.% bereits vor dem Vermischen mit dem Pulver aus dem Metall oder einer Legierung, wie in einer Ausführungsform weisen mindestens 60% des weiteren Oxids, also z.B. des Zinnoxids, Teilchengrößen von 1  $\mu$ m oder mehr auf, was insbesondere bei umformender Weiterverarbeitung wie beispielsweise durch Strangpressen vorteilhaft ist.

**[0017]** In einer Ausführungsform kann das weitere Oxid auch Teilchengrößen von 20 nm bis 2  $\mu$ m oder 50 nm bis kleiner 2000 nm, insbesondere 100 nm bis 1800 nm oder 200 nm bis 900 nm verwendet werden. In diesem Fall weisen vorteilhaft 60 % des weiteren Oxids Teilchengrößen von 100 nm bis 900 nm auf.

**[0018]** Der Kontaktwerkstoff kann durch eine Herstellungsweise ausgewählt aus pulvermetallurgischer Herstellung, innerer Oxidation oder deren Kombinationen erhalten werden.

**[0019]** Bei pulvermetallurgischer Herstellung des Werkstoffs wird durch Mischen eines Pulvers aus dem Metall oder einer Legierung mit Magnesiumstannat  $Mg_2SnO_4$  oder einer Magnesiumstannat-Vorläuferverbindung und gegebenenfalls weiteren Oxiden, kaltisostatischem Pressen des Pulvergemischs, und Sintern bei Temperaturen von etwa 500°C bis etwa 940°C und gegebenenfalls Umformen des gesinterten Materials, etwa durch Strangpressen zu Drähten oder Profilen, der Kontaktwerkstoff erhalten. Als Magnesiumstannat-Vorläuferverbindung können von Magnesiumstannat verschiedene Verbindungen eingesetzt werden, welche unter den Verfahrensbedingungen in Magnesiumstannat und gegebenenfalls weiteren Zersetzungsprodukten zerfallen. Die weiteren Zersetzungsprodukte müssen entweder bei den Verfahrensbedingungen flüchtig sein oder Stoffe sein, deren Anwesenheit die Eigenschaften des erhaltenen Produktes nicht stören, idealerweise Stoffe, deren Anwesenheit erwünscht ist, wie das verwendete Metall oder ein weiteres Oxid, aus der Gruppe bestehend

aus Magnesiumoxid, Kupferoxid, Wismutoxid, Telluroxid, Zinnoxid, Indiumoxid, Wolframoxid, Molybdänoxid oder deren Kombinationen, deren Mischoxide oder Kombinationen daraus. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkoholate des Zinns und Magnesiums, wie beispielsweise Hexakis[ $\mu$ -(2-methyl-2-propanolato)]bis[(2-methyl-2-propanolato)Zinn]di-Magnesium, CAS-Nr. 139731-82-1.

**[0020]** Es ist sinnvoll, wenn das verwendete Magnesiumstannat bzw. die Magnesiumstannat-Vorläuferverbindung und/oder weitere Oxide bereits vor dem Vermischen mit dem Pulver aus dem Metall oder einer Legierung, wie z.B. Silberpulver, die gewünschte Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung aufweist, oder zu mehr als 60 Gew.% bereits vor dem Vermischen mit dem Pulver aus dem Metall oder einer Legierung, wie z.B. Silberpulver, eine Teilchengröße von mehr als 1  $\mu$ m aufweisen. Hierbei kann zu feines Magnesiumstannat oder auch andere Oxide durch eine Wärmebehandlung vergrößert werden in dem z.B. bei Temperaturen von etwa 700°C bis etwa 1400°C gegläht wird, bis mehr als 60 Gew.% des Magnesiumstannats bzw. der weiteren Oxide eine Teilchengröße von mehr als 1  $\mu$ m aufweisen. Die Verwendung dieser vergrößerten Oxidpulver liefert nach dem Sintern der Presslinge einen Werkstoff, der duktiler ist als Werkstoffe mit geringeren Oxidteilchengrößen und kann daher leichter verformt werden, was bei weiterer umformender Behandlung vorteilhaft sein kann, wie zum Beispiel Strangpressen. Beim Einzelsintern von Kontakten können wie oben beschrieben auch Magnesiumstannat ( $Mg_2SnO_4$ ) Pulver mit kleineren Teilchengrößen verwendet werden, wobei in diesem Fall Additive, wie Sinteraktivatoren vorteilhaft sind, zum Beispiel Kupferoxid  $CuO$ , nanoskaliges Silberpulver oder andere Nanomaterialien. In diesem Fall kann natürlich auch Magnesiumstannat verwendet werden, bei welchem 60 Gew.% bereits vor dem Vermischen mit dem Metallpulver eine Teilchengröße von mindestens 1  $\mu$ m aufweisen, aber auch Magnesiumstannat ( $Mg_2SnO_4$ ), bei welchem 60 % des Magnesiumstannats Teilchengrößen von 50 nm bis weniger als 1000 nm, insbesondere 60 % des Magnesiumstannats Teilchengrößen von 100 nm bis 900 nm aufweist.

**[0021]** Bei der Herstellung durch innere Oxidation wird beispielsweise eine Legierung aus Silber mit unedlen Metallen pyrometallurgisch hergestellt und oft in reinem Sauerstoff unter Überdruck wärmebehandelt, so daß ein Kontaktwerkstoff entsteht. Derartige Verfahren sind literaturbekannt und beispielsweise beschrieben in EP 1505164 und EP 0508055.

**[0022]** Bei der Herstellung durch innere Oxidation in Kombination mit pulvermetallurgischer Herstellung kann beispielsweise als Pulver aus dem Metall oder einer Legierung ein Metallpulver eingesetzt werden, welches z.B. weitere Oxide enthält, welche durch innere Oxidation erzeugt wurden, wie zum Beispiel Silber mit einem Gehalt an Zinnoxid. Die weitere Verarbeitung verläuft dann pulvermetallurgisch, also durch Zufügen von Magnesiums-

tannat und/oder weiteren Oxiden und/oder Metallpulver, anschließend Pressen, Sintern und gegebenenfalls Umformung, wie z.B. Strangpressen.

**[0023]** In einer Ausführungsform enthält der Kontaktwerkstoff insbesondere Silber und Magnesiumstannat und darüber hinaus lediglich übliche Verunreinigungen. In einer Ausführungsform enthält der Kontaktwerkstoff Magnesiumstannat in einer Menge von 0,2 bis 20 Gew.-% und ad 100 Gew.-% Silber sowie übliche Verunreinigungen.

**[0024]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält der Kontaktwerkstoff Magnesiumstannat, welches zu mindestens 60% eine Teilchengröße von 1 µm oder mehr aufweist, in einer Menge von 0,2 bis 20 Gew.-% und ad 100 Gew.-% Silber sowie übliche Verunreinigungen.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von Magnesiumstannat

**[0025]** 13,03 g SnO<sub>2</sub> und 6,97 g MgO wurden eingewogen und 2 x 5 Minuten bei 250 U/min nass vermahlen (Fritsch Pulverisette 5, 2 mm ZrO<sub>2</sub>-Kugeln, trockenes Isopropanol). Das Pulvergemisch wird im Trockenschrank (Temperatur) getrocknet und anschließend mit einem Mörser zerkleinert.

**[0026]** Die zerkleinerte Pulvermischung wird bei 1400°C 20 Stunden an Luft kalzinieren und anschließend bis zu einer Partikelgröße (d<sub>50</sub>) von 2 µm gemahlen (Fritsch Pulverisette 5, 2 mm ZrO<sub>2</sub>-Kugeln, trockenes Isopropanol). Durch Röntgenbeugung am Reaktionsprodukt und Rietveld-Verfeinerung wurde festgestellt, daß das entstandene Produkt zu 95,6 % aus Dimagnesiumstannat (Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) und zu 4,4 % aus Cassiterit (SnO<sub>2</sub>) besteht.

Herstellung des Kontaktwerkstoffs enthaltend Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>

**[0027]** 914,4 g Silberpulver (Umicore, verdüstes Silberpulver, auf <42 µm abgeseibt) werden mit 17,07 Volumenprozent Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Pulver (85,6 g) in einem Mischaggregat (MTI-Mischer 8 Min., 1000 U/min) gemischt. Die Pulvermischung wird in eine plastische zylinderförmige Form gefüllt und bei einem Druck von 800 bar kalisostatisch zu einem Bolzen gepresst. Dieser Bolzen wird 2 h bei 820 °C gesintert und anschließend stranggepresst.

Vergleichsbeispiel 2: Herstellung des Kontaktwerkstoffs enthaltend SnO<sub>2</sub>

**[0028]** 880 g Silberpulver (gleiches Silberpulver wie in Beispiel 1) werden mit 120 g entsprechend 17,07 Vol.-% SnO<sub>2</sub>-Pulver in einem Mischaggregat (MTI-Mischer, 8 Min., 1000 U/min) gemischt. Die Pulvermischung wird in

eine plastische zylinderförmige Form gefüllt und bei einem Druck von 800 bar kalisostatisch zu einem Bolzen gepresst. Dieser Bolzen wird 2 h bei 820 °C gesintert und anschließend stranggepresst.

**[0029]** Es wurden mit Proben beider Kontaktwerkstoffe Zugversuche gemäß EN ISO 6892-1 durchgeführt und die Bruchdehnung bei beiden Kontaktwerkstoffen zu 27% bestimmt.

**[0030]** Aus den hergestellten Kontaktwerkstoffen werden nach dem Strangpressen Kontaktstücke gefertigt (5 mm Draht, Halbzeug, wird aufgelötet und abgedreht, dann geschaltet) und mit diesen Kontaktstücken Schaltversuche in einem Ausschalter mit 500 Schaltungen, einer Stromstärke von 350 A und Blasfeld: 30 mT/kA durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Figuren 2 und 3 dargestellt.

**[0031]** Figur 2 zeigt für beide Kontaktwerkstoffe, die einen Oxidgehalt von je 17,07 Volumenprozent aufweisen, den Abbrand in mg pro Schaltvorgang. Die jeweils untere Säule zeigt die Veränderung am festen Kontakt, die obere Säule am beweglichen Kontakt. Es ist erkennbar, daß der auf Magnesiumstannat (Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) und Silber basierende Kontaktwerkstoff verbesserte Abbrandeigenschaften zeigt.

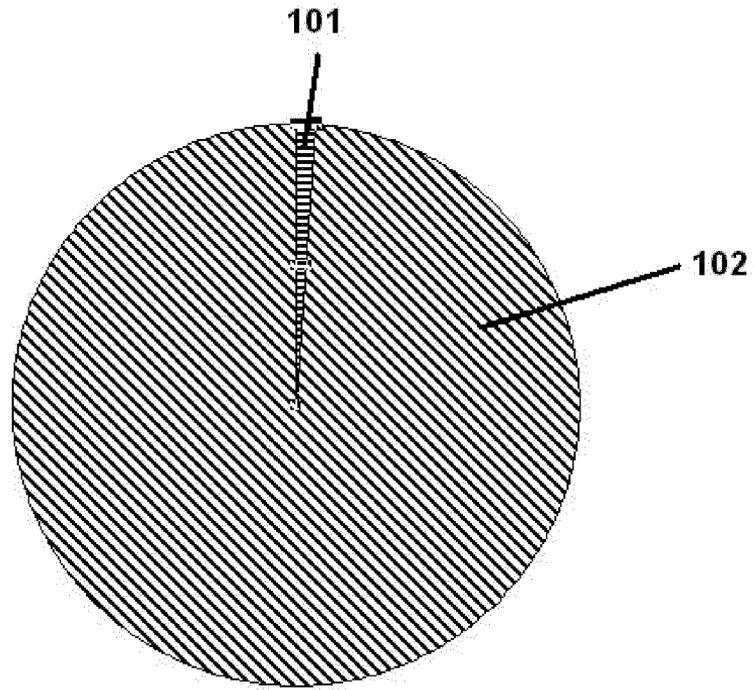
**[0032]** Figur 3 zeigt für beide Kontaktwerkstoffe die Kontaktwiderstände in mOhm, die als Mittelwerte (jeweils rechte Säule) und als 99%-Werte angegeben sind. Es ist ersichtlich, daß die Mittelwerte vergleichbar, die 99%-Werte jedoch bei dem auf Magnesiumstannat (Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) und Silber basierenden Kontaktwerkstoff deutlich niedriger und damit gegenüber dem Silber-Zinnoxid-Werkstoff erheblich verbessert sind.

### 35 Patentansprüche

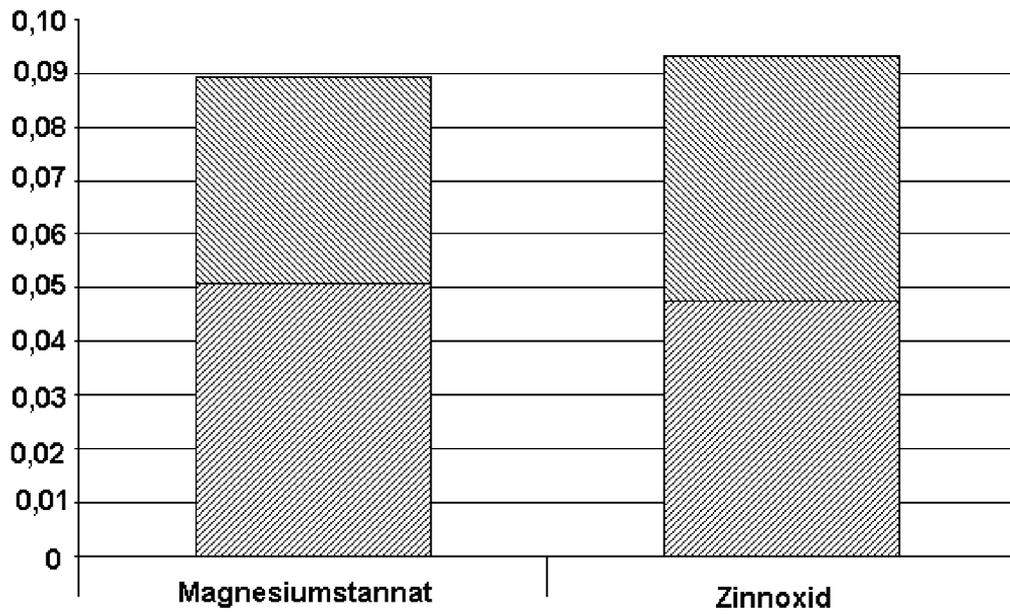
1. Elektrischer, cadmiumfreier Kontaktwerkstoff bestehend aus einem Metall und 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% Magnesiumstannat Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, sowie optional zusätzlich Oxide aus der Gruppe bestehend aus Magnesiumoxid, Kupferoxid, Wismutoxid, Telluroxid, Zinnoxid, Indiumoxid, Wolframoxid, Molybdänoxid, deren Mischoxide oder deren Kombinationen in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, wobei das Metall Silber oder eine Silberlegierung ist.
2. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 1, wobei 0,2 bis 60 Volumenprozent Magnesiumstannat enthalten sind.
3. Kontaktwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei mindestens 60 Gew.-% des im Kontaktwerkstoff vorhandenen Magnesiumstannats eine Teilchengröße von 1 µm oder mehr aufweist.
4. Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei das im Kontaktwerkstoff vorhandene Magnesiumstannat ganz oder teilweise eine Teilchengröße von 20 nm bis 1 µm aufweist.

5. Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei im Kontaktwerkstoff 60 % des Magnesiumstannats eine Teilchengröße von 100 nm bis 900 nm aufweist.
6. Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, erhältlich durch pulvermetallurgische Herstellung.
7. Verwendung eines Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von elektrischen Kontaktstücken.
8. Elektrischer Kontakt enthaltend einen Kontaktwerkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
9. Bewegliches Schaltstück eines Schaltgerätes oder elektrisches Schaltgerät, enthaltend einen elektrischen Kontakt nach Anspruch 8.
10. Verfahren zur Herstellung eines Kontaktwerkstoffes aus dem Metall und Magnesiumstannat  $Mg_2SnO_4$  nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 durch Vermischen von pulverförmigem Magnesiumstannat  $Mg_2SnO_4$  oder einer Magnesiumstannat-Vorläuferverbindung mit dem Metallpulver und gegebenenfalls den weiteren Oxiden. Pressen der Mischung um einen Pressling zu erhalten und Sintern des Preßlings um einen Sinterling zu erhalten.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der erhaltene Sinterling in einem weiteren Verfahrensschritt umgeformt, insbesondere stranggepreßt, wird,
12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der Sinterling ein Kontaktstück ist.
13. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der Sinterling zusätzlich Kupferoxid enthält.
14. Kontaktwerkstoff, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 10 oder 11.
- Claims**
1. Electrical, cadmium-free contact material consisting of a metal and 5% by weight to 60% by weight of magnesium stannate  $Mg_2SnO_4$  and optionally additionally oxides from the group consisting of magnesium oxide, copper oxide, bismuth oxide, tellurium oxide, tin oxide, indium oxide, tungsten oxide, molybdenum oxide, mixed oxides thereof or combinations thereof in amounts of 0.5% by weight to 30% by weight, wherein the metal is silver or a silver alloy.
2. Contact material according to Claim 1, wherein 0.2
- to 60 percent by volume of magnesium stannate is present.
3. Contact material according to either of Claims 1 and 2, wherein at least 60% by weight of the magnesium stannate present in the contact material has a particle size of 1  $\mu m$  or more.
4. Contact material according to one or more of Claims 1 to 3, wherein all or some of the magnesium stannate present in the contact material has a particle size of 20 nm to 1  $\mu m$ .
5. Contact material according to one or more of Claims 1 to 4, wherein 60% of the magnesium stannate in the contact material has a particle size of 100 nm to 900 nm.
6. Contact material according to one or more of Claims 1 to 5, obtainable by powder metallurgy production.
7. Use of a contact material according to one or more of Claims 1 to 5 for production of electrical contact parts.
8. Electrical contact comprising a contact material according to one or more of Claims 1 to 5.
9. Moving switch part of a switch device or electrical switch device, comprising an electrical contact according to Claim 8.
10. Process for producing a contact material from the metal and magnesium stannate  $Mg_2SnO_4$  according to one or more of Claims 1 to 5 by mixing pulverulent magnesium stannate  $Mg_2SnO_4$  or a magnesium stannate precursor compound with the metal powder and optionally the further oxides, pressing the mixture in order to obtain a compact and sintering the compact to obtain a sintered body.
11. Process according to Claim 10, wherein the sintered body obtained is formed, especially extruded, in a further process step.
12. Process according to Claim 10, wherein the sintered body is a contact part.
13. Process according to Claim 10, wherein the sintered body additionally comprises copper oxide.
14. Contact material obtainable by a process according to either of Claims 10 and 11.
- Revendications**
1. Matériau de contact électrique sans cadmium, con-

- sistant en un métal et en 5 % en poids à 60 % en poids de stannate de magnésium  $Mg_2SnO_4$ , ainsi qu'en option et en outre en oxydes du groupe consistant en l'oxyde de magnésium, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de bismuth, l'oxyde de tellure, l'oxyde d'étain, l'oxyde d'indium, l'oxyde de tungstène, l'oxyde de molybdène, les mélanges de ceux-ci ou les combinaisons de ceux-ci en des quantités de 0,5 % en poids à 30 % en poids, le métal étant l'argent ou un alliage d'argent.
2. Matériau de contact selon la revendication 1, qui contient 0,2 à 60 pourcents en volume de stannate de magnésium.
3. Matériau de contact selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel au moins 60 % en poids du stannate de magnésium présent dans le matériau de contact présente une granulométrie de 1  $\mu m$  ou plus.
4. Matériau de contact selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans lequel le stannate de magnésium présent dans le matériau de contact présente en totalité ou en partie une granulométrie de 20 nm à 1  $\mu m$ .
5. Matériau de contact selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, 60 % du stannate de magnésium présentant dans le matériau de contact une granulométrie de 100 nm à 900 nm.
6. Matériau de contact selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, pouvant être obtenu par fabrication par métallurgie des poudres.
7. Utilisation d'un matériau de contact selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5 pour la fabrication de pièces de contact électriques.
8. Contact électrique contenant un matériau de contact selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5.
9. Pièce de contact mobile d'un appareil de connexion ou appareil de connexion électrique, contenant un contact électrique selon la revendication 8.
10. Procédé de fabrication d'un matériau de contact à partir d'un métal et de stannate de magnésium  $Mg_2SnO_4$  selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5 par mélange de stannate de magnésium pulvérulent  $Mg_2SnO_4$  ou d'un composé précurseur de stannate de magnésium à la poudre métallique et éventuellement aux oxydes supplémentaires, pressage du mélange pour obtenir un comprimé, et frittage du comprimé pour obtenir un produit fritté.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel, dans une étape supplémentaire du procédé, on soumet la pièce frittée obtenue à un formage, en particulier à une extrusion.
12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel la pièce frittée est une pièce de contact.
13. Procédé selon la revendication 10, dans lequel la pièce frittée contient en outre de l'oxyde de cuivre.
14. Pièce de contact, pouvant être obtenue par un procédé selon la revendication 10 ou 11.



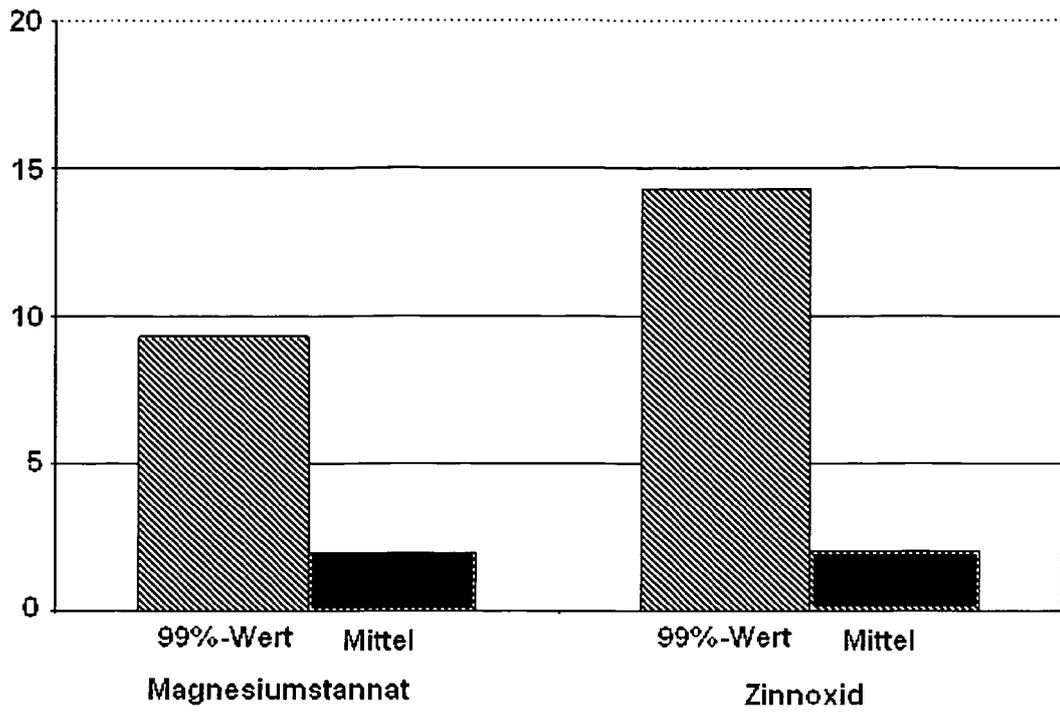
Figur 1



 Abbrand beweglicher Kontakt, mg / n

 Abbrand Festkontakt, mg / n

Figur 2



Figur 3

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE OS2428147 A [0003]
- DE OS2754335 A [0004]
- US 4680162 A [0004]
- US 4695330 A [0006]
- DE 4319137 [0007]
- DE 4331526 [0007]
- US 4141727 A [0008]
- DE 2952128 [0008]
- JP 50019352 B [0009]
- EP 1505164 A [0021]
- EP 0508055 A [0021]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- Investigation into the Switching behaviour of new Silver-Tin-Oxide Contact materials. *Proc. of the 14th Int. Conf. on El. Contacts*, 20. Juni 1988, 405-409 [0005]
- *Materials in Electronics*, 2005, vol. 16, 193-196 [0012]
- *Journal of Power Sources*, 2001, vol. 97-98, 223-225 [0012]
- *Ceramics International*, 2001, vol. 27, 325-334 [0012]