

Isolierende kohlenstoffhaltige Deckschichten an Relaiskontakten

Autor(en): **Gerber, T.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri**

Band (Jahr): **37 (1959)**

Heft 8

PDF erstellt am: **10.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-875453>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Isolierende kohlenstoffhaltige Deckschichten an Relaiskontakten

621.316.5

Zusammenfassung. Aus Erfahrungen und Forschungsergebnissen des Auslandes ist bekannt, dass sich unter dem Einfluss von organischen Dämpfen isolierende Deckschichten auf Relaiskontakten bilden können. Eigene Untersuchungen zeigen, dass auf derartig gefährdeten Silberkontakten ein feines, hauptsächlich aus kolloidalem Silber und rußartigen Kohlenstoffverbindungen bestehendes Pulver entsteht. Weitere Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften dieses Kontaktpulvers ergeben, dass einzig die organische Komponente für die grossen Kontaktwiderstände verantwortlich ist.

Résumé. On sait, par les expériences faites et les résultats obtenus à l'étranger, que des couches isolantes peuvent se former sur les contacts de relais sous l'influence de vapeurs organiques. Nos expériences montrent que sur des contacts en argent se forme une fine poudre composée principalement d'argent sous forme colloïdale et de combinaisons fuligineuses du carbone. D'autres essais portant sur les propriétés électriques de cette poudre révèlent que seuls les composants organiques provoquent des résistances de contact élevées.

I. Der Stand der Forschung über den Einfluss organischer Dämpfe auf Relaiskontakte

1. Einleitung

Seit mehreren Jahren ist bekannt, dass elektrische Kontakte, die in einer durch organische Dämpfe verunreinigten Atmosphäre arbeiten, unter Umständen sehr bald extrem grosse Kontaktwiderstände erreichen können. An den Kontakten finden dabei chemische Vorgänge statt, die über die Gasphase ablaufen. Die gasförmigen Reaktionspartner stammen in der Praxis meistens von Kunststoffen. Dass Korrosionen an metallischen Werkstoffen auftreten können, die in direktem Kontakt mit organischen Isolierstoffen stehen, ist ebenfalls eine längst bekannte Tatsache [1, 2]. Die Vorgänge, die sich dabei abspielen, sind im allgemeinen leicht zu erklären, im Gegensatz zu den erwähnten, über die Gasphase verlaufenden Reaktionen. Das Problem ist deshalb besonders aktuell, weil mit der zunehmenden Anwendung von Kunststoffen, die dank ihren oft ausgezeichneten mechanischen und elektrischen Eigenschaften nicht mehr aus dem Anwendungsgebiet der Nachrichtentechnik wegzudenken sind, die Gefahr der «Verseuchung» der Atmosphäre zunimmt.

In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet hauptsächlich von den Bell-Laboratorien ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt und veröffentlicht worden. Aber auch in Europa wird diesen Kontaktproblemen nachgegangen, nur mit dem Unterschied, dass darüber wenig oder nichts veröffentlicht wird. Es dürfte deshalb von Interesse sein, vorerst einen kurzen Überblick über die im Ausland, hauptsächlich in den USA gemachten Versuche und Erfahrungen zu geben.

2. Forschungsergebnisse der Bell-Laboratorien

Vom Jahre 1954 an häuften sich die aus den Bell-Laboratorien (USA) hervorgegangenen Veröffentlichungen über die Einflüsse von organischen Dämpfen auf Relaiskontakte. Ein erster Hinweis, dass in Telephonzentralen organische Dämpfe vorhanden sein können, die bei genügender Konzentration durch die kleinen Lichtbogen von Palladiumkontakten zersetzt werden, findet sich bei L. H. Germer [3] in einer

Arbeit über die sogenannte Aktivierung elektrischer Kontakte durch organische Dämpfe. Über unangenehme Kontaktphänomene in luftdicht verschlossenen Behältern berichtete ebenfalls im Jahre 1954 R. H. Gumley [4]. Statt der erwarteten höheren Lebensdauer der auf diese Weise scheinbar gut geschützten Kontakte, verhielten sie sich rund 100mal schlechter als vorher. Der Grund lag in organischen Dämpfen, die das nun abgeschlossene Relais ausdünstete. Als besonders empfindlich erwiesen sich wiederum Palladiumkontakte. Zwar wurden auch Silberkontakte schlecht, aber lange nicht im selben Ausmass. Auf den Palladiumkontakten wurde ein schwarzes Pulver festgestellt, bestehend aus fein verteiltem Palladium und Kohlenstoff. Aus Untersuchungen über die Lichtbogenbildung an Relaiskontakten [5] geht hervor, dass solche kohlenstoffhaltige Ablagerungen auch deshalb sehr schädlich sind, weil sie bis zu den kleinsten Potentialen hinab die Entstehung des Kathodenbogens begünstigen, wodurch die Lebensdauer der Kontakte vermindert wird. Ein braunes, ähnlich wie Staub wirkendes isolierendes Pulver kann auf Palladiumkontakten auch bei stromloser Betätigung oder bei elektrisch nur sehr schwacher Belastung entstehen. Nach den Untersuchungen von H. J. Keefer [6] ist dafür, allerdings nur in Gegenwart von organischen Dämpfen, die Kontaktreibung verantwortlich. In diesem Falle wurden die organischen Dämpfe von den im Betrieb warm werdenden Wicklungen abgegeben. Auf Silber- und Goldkontakten wurde kein derartiges Pulver gefunden, weshalb für elektrisch kaum beanspruchte Kontakte eine Vergoldung empfohlen wird.

In einer späteren Veröffentlichung von Keefer und Gumley [7] wurde unter anderem der Einfluss der Spulenteperatur auf die Kontaktstörungen untersucht. Obschon die Ergebnisse nur für ganz bestimmte Verhältnisse gelten und deshalb keinesfalls verallgemeinert werden dürfen, sind die gefundenen Zahlen doch interessant:

Spulenteperatur:	20°	40°	55°	75° C
Störanfälligkeit:	1	10	100	1000

Es handelt sich auch hier um Störungen, die primär durch ausgedünstete organische Dämpfe verursacht wurden.

Zusammenfassende, in den Jahren 1957 und 1958 erschienene Arbeiten von *L. H. Germer* und *J. L. Smith* [8] über «Aktivierung elektrischer Kontakte durch organische Dämpfe» sowie von *H. W. Hermance* und *T. F. Egan* [9] über «Organische Ablagerungen auf Edelmetallkontakten» bestätigten und ergänzten die bisher gewonnenen Erkenntnisse. Es ergab sich, dass das braune Pulver in Gegenwart von Benzoldampf bei gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung hauptsächlich auf folgenden Metallen entsteht: Palladium, Platin, Ruthenium, Tantal, Rhodium, Molybdän und Chrom. Kein derartiges Pulver bildet sich unter anderem bei Silber, Nickel, Kupfer, Wolfram und Vanadium. Die verschiedenen organischen Substanzen unterscheiden sich, wie die nachfolgend gekürzt wiedergegebene Zusammenstellung zeigt, bezüglich ihrer Gefährlichkeit wesentlich voneinander. Sie nimmt in der folgenden Reihenfolge zu, wobei als Mass die beobachtete Pulverbildung dient (gültig für Palladiumkontakte):

keine: Methan, Äthan, Methylalkohol, Formaldehyd, Tetrachlorkohlenstoff u. a.

wenig: Butan, Äthylalkohol, Äthyläther u. a.

mässig: Pentan, Hexan usw., Aldehyde, Ketone, Chlorbenzol, Amine, Anilin, Phenol u. a.

stark: Acetylen, Benzol, Toluol, Xylol, Terpenin u. a.

sehr stark: Acrolein, Styrol, Benzaldehyd.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass offenbar die ungesättigten und ganz besonders die zyklischen Kohlenwasserstoffe gefährlich sind. Weitere Untersuchungen von *Germer* und *Smith* [10] haben bestätigt, dass die schädliche Aktivierung von Edelmetallkontakten hauptsächlich durch organische Substanzen verursacht wird, die chemisch dadurch charakterisiert sind, dass sie Benzolringe mit mindestens einer ungesättigten Bindung enthalten. Überdies konnte nachgewiesen werden, dass die folgenden praktisch sehr wichtigen und deshalb in Telephonzentralen viel verwendeten Materialien zu Kontaktstörungen führen können:

Polyvinylnchlorid wegen der Abgabe von möglicherweise schädlichen Weichmacherdämpfen;

Bakelit, zum Beispiel Spulenkörper, wegen der Ausdünstung von Phenolen bei schlechter Aushärtung;

lackisolierte Drähte, ebenfalls wegen der Ausdünstung organischer Substanzen;

schliesslich sogar Farben, die für den Anstrich von Telephonzentralen verwendet werden.

Eine eingeleitete Aktivierung schreitet, je nach den Bedingungen, entweder weiter oder erreicht mit der Zeit einen Gleichgewichtszustand, bei dem Bildung und Abbau der kohlenstoffhaltigen Schichten gleich stark sind. Bei aktivierten Kontakten ist übrigens die normale Materialwanderung behindert, da das verdampfte Metall in der Deckschicht abgefangen wird.

Schliesslich sei noch auf eine interessante Einzelheit hingewiesen: Kontakte können auch künstlich aktiviert werden, indem man Kohlenstoffpartikelchen darauf bringt. *Germer* [11] hat dabei in Laboratoriumsversuchen festgestellt, dass zum Beispiel in Gegenwart von Terpentinämpfen die derart eingeleitete Aktivierung weitergeht.

3. Kontaktprobleme in Deutschland und Frankreich

Wohl eine der ersten derartigen Erscheinungen an Relaiskontakten, die infolge von schädlichen, in der Atmosphäre vorhandenen Bestandteilen zu Kontaktstörungen führte, wurde in Deutschland von *A. Keil* [12] im Jahre 1952 beobachtet. Es handelte sich um eine spezifische Korrosionserscheinung an Wolframkontakten, bei der sich die Kontaktflächen mit einem nichtleitenden Belag bedeckt hatten. Durch Laboratoriumsversuche wurde nachgewiesen, dass diese Erscheinung auf die Anwesenheit phenolhaltiger Isolierstoffe, zum Beispiel Hartpapiere und Hartgewebe, die organische Dämpfe abgeben, zurückzuführen ist. Eine elektrische Beanspruchung des Wolframs war dabei nicht nötig, hingegen genügende Luftfeuchtigkeit.

In einer aus dem Jahre 1958 stammenden Veröffentlichung der Firma *R. Schier* [13] wird darauf hingewiesen, dass sich Wolframkontakte «infolge der in den letzten Jahren veränderten atmosphärischen Verhältnisse durch chemische Nachwirkungen zwischen dem Metall und der Atmosphäre» mit isolierenden Oxydhäutchen überziehen. Im besonderen wurde ebenfalls festgestellt, dass die Schuld bei ungeeigneten, organische Dämpfe abgebenden Isolierstoffen liegt. Geschlossene Gehäuse und Temperaturen oberhalb etwa 80° C sind besonders schädlich.

Ein eher allgemein gehaltener Hinweis findet sich in einem Diskussionsbeitrag von *H. Fischer* zu einem veröffentlichten Vortrag über «Korrosion an Metalloberflächen unter natürlichem und künstlichem Tropenklima» [14]. Er weist auf das für Kontakte schädliche Kleinklima in Geräten hin, falls darin gewisse organische, von Kunststoffen oder Ölen (z. B. Tripfen) abgegebene Dämpfe vorhanden sind. Ein analoger Hinweis in einem vor kurzem erschienenen deutschen Buch über die Fernmessung [15] zeigt, dass solche Kontaktprobleme auf dem besten Wege sind, allgemein bekannt zu werden.

Diese wenigen deutschen Veröffentlichungen, die sich in ihrer Zahl recht bescheiden neben den bekanntgewordenen amerikanischen Untersuchungen ausnehmen, können durch einige persönlich erhaltene Mitteilungen ergänzt werden. In den führenden deutschen Firmen der Fernmeldetechnik und der technisch orientierten Edelmetallindustrie wird diesen sehr aktuellen Problemen mit aller Sorgfalt nachgegangen, nachdem zum Teil unangenehme Überraschungen aufgetreten sind. In einem Fall erlitt eine Firma den Ausfall einer halben Jahresproduktion eines bestimmten Relais. Schuld daran war ein ungeeignetes Isolierband, das kontaktschädigende

Ausdünstungen abgegeben hatte. Andernorts traten Schwierigkeiten mit elektrisch nur sehr schwach belasteten Silber- und Silber-Palladium-Kontakten auf, die in Bakelitgehäusen eingebaut waren. Hier wurde die Lösung nicht in einem anderen Kunststoff, sondern in einem anderen Kontaktmetall, nämlich Gold-Nickel, gefunden. Als für Wolfram besonders schädlich erwiesen sich chlorierte Diphenyle sowie Dibutylphthalat. Auch Silikonöl ist für Kontakte sehr schädlich – eine Erfahrung, die auch in Frankreich gemacht wurde. Man ist bestrebt, solchen Kontaktstörungen im allgemeinen durch sorgfältige Materialauswahl zu begegnen. Verdächtige Kunststoffe und kunststoffisolierte Drähte werden in den Fällen, bei denen es auf absolute Sicherheit ankommt, vor der Verwendung «entdampft», das heisst eine gewisse Zeit bei höherer Temperatur gelagert. Ausserdem werden empfindliche Relais in zunehmendem Masse in luftdichte Behälter eingebaut, wobei natürlich dafür Sorge getragen wird, dass keine schädlichen Isolierstoffe mit eingebaut werden. Als unschädlich scheint sich Teflon zu erweisen.

Aus diesen Angaben geht unmissverständlich hervor, dass Kunststoffeinflüsse auf elektrische Kontakte ein vordringliches Problem bilden. Dies gilt nicht nur für Amerika, sondern ebenso sehr auch für Europa, obschon hier die publizistische Tätigkeit geringer ist.

4. Erfahrungen in der Schweiz

Veröffentlichungen über Kontaktprobleme, im Zusammenhang mit Einflüssen von Kunststoffen oder organischen Dämpfen, sind bisher in der Schweiz nicht erschienen. Dies beweist aber nicht, dass dieses Problem vor unseren Grenzen Halt gemacht hätte. In der Tat beschäftigt man sich in unserem Lande seit einigen Jahren mit diesen Fragen, wobei der Zeitpunkt der ersten Beobachtungen, wie in den Vereinigten Staaten, etwa auf das Jahr 1954 fällt. Während aber in den USA diese Erscheinungen zuerst an den dort hauptsächlich verwendeten Palladiumkontakten beobachtet wurden, sind bei uns ausser den mehrheitlich verwendeten Silberkontakten auch Gold-Silber- und Wolfram-Kontakte unter ungünstigen Verhältnissen störanfällig. Ähnlich wie in Deutschland, bemühen sich die davon berührten Industrien, durch gründliche Prüfungen, regen Erfahrungsaustausch, Zusammenarbeit und durch Ausmerzen der als schädlich erkannten Materialien, dem Übel an der Quelle zu begegnen.

Als besonders schädlich erkannt wurden die zyklischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol u. a.), ferner die entsprechenden chlorierten Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Paradichlorbenzol und das als Weichmacher für Polyvinylchlorid anwendbare Clophen sowie Dioktylphthalat und zum Teil auch Tributylphosphat. Von praktischer Bedeutung ist, dass vor gewissen Reinigungsmitteln, wie Bodenwischse und Bodenöl, gewarnt werden muss, da das darin enthaltene Terpentinöl ebenfalls sehr schädlich

ist. Dagegen scheinen die aliphatischen Kohlenwasserstoffe harmlos zu sein.

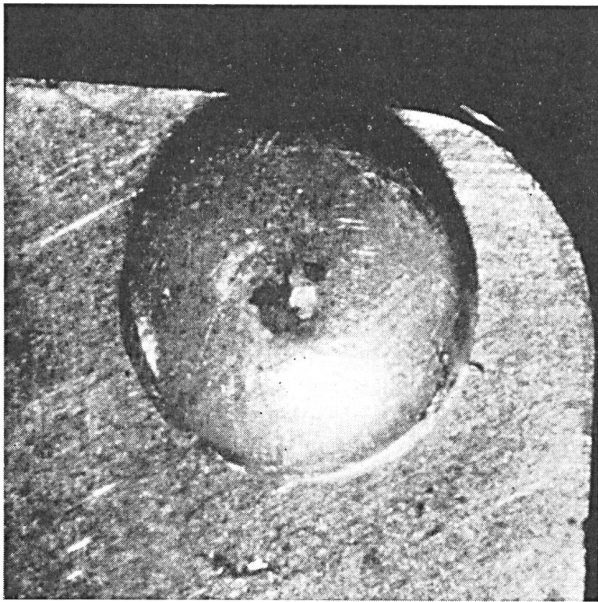
Die blosse Anwesenheit von organischen Dämpfen führt, nach den bisher bekanntgewordenen Ergebnissen, nicht unbedingt zu Kontaktstörungen, obwohl die Kontakte dabei aktiviert sein können. Dank günstigen Umständen und Arbeitsbedingungen arbeiten sie praktisch störungsfrei weiter und fallen deshalb normalerweise auch nicht auf. Immerhin sind temporäre Störungen dadurch möglich, dass einzelne isolierende Partikel, die auf aktivierten Kontakten entstehen, zwischen die eigentlichen Kontaktflächen gelangen. Sie bewirken dadurch einen Unterbruch, der aber in den wenigsten Fällen dauernd anhält. Diese Erscheinung kann weitgehend mit der Wirkung von Staub verglichen werden [6].

Wir schliessen diesen Überblick über den Stand der (hauptsächlich ausländischen) Forschung mit den folgenden Hinweisen: Die hier aufgerollten Probleme sind von Allgemeinbedeutung. Es handelt sich aber, wie die Übereinstimmung der bisher bekanntgewordenen Ergebnisse zeigt, überall um dasselbe spezifische Kontaktproblem. Vom theoretischen Standpunkt aus gesehen geht es um den Einfluss *organischer Dämpfe*, vom praktischen Standpunkt aus um den auf Relaiskontakte ausgeübten Einfluss von *Kunststoffen*.

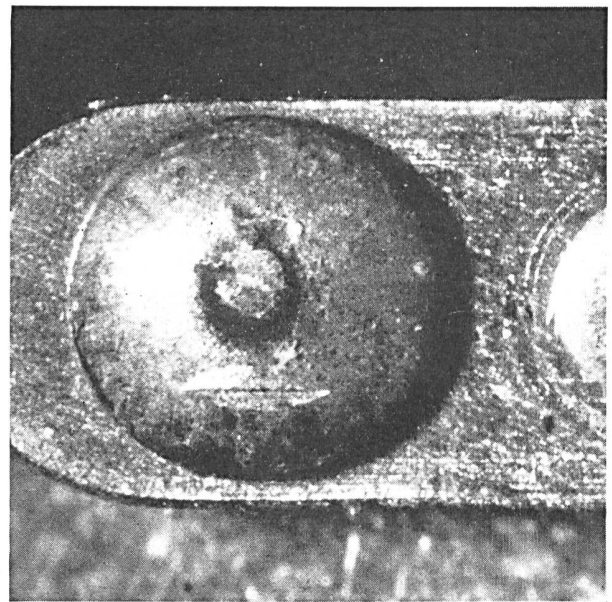
II. Struktur und Chemismus isolierender kohlenstoffhaltiger Deckschichten von Silberkontakten

1. Allgemeines und Versuchsprogramm

Wie im Überblick über den Stand der Forschung gezeigt wurde, besteht im allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen den bisher bekanntgewordenen Ergebnissen über den Einfluss organischer Dämpfe auf Relaiskontakte. Man könnte sich deshalb fragen, ob es nötig sei, auf diesem Gebiet weiterzuarbeiten. Es bestehen jedoch Gründe dafür, dass wir gewisse Untersuchungen durchführten und jetzt darüber berichten. Einmal war es wichtig zu wissen, ob sich die in der Schweiz auftretenden spezifischen Kontaktprobleme in die Reihe der anderswo gemachten Beobachtungen einfügen lassen, da nicht übersehen werden darf, dass viele der zitierten Erkenntnisse aus reinen Laboratoriumsversuchen hervorgegangen sind. Dies betrifft besonders die Untersuchungen der Bell-Laboratorien, bei denen das Hauptgewicht auf die Frage gelegt wurde, welches die *äusseren* chemischen, elektrischen und mechanischen Bedingungen seien, dass die Kontakte aktiviert werden. Zum anderen wurde bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen das Problem anders angegangen; es sollte abgeklärt werden, ob an Kontakten, die *in Betrieb* stehen, Beweise dafür gefunden werden können, dass sie von schädlichen organischen Dämpfen beeinflusst werden. Zu diesem Zweck untersuchten wir die strukturellen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der auf Silberkontakten gefundenen isolierenden Deckschichten, wo-



a



b

Fig. 1. Aktivierte Kontakte aus dem Betrieb mit beginnender Ablagerung von Kontaktpulver. Vergrößerung $25\times$
a und b = zusammengehörendes Kontaktpaar

bei besonders die Frage interessierte, ob darin Komponenten organischen Ursprungs vorhanden seien. Daneben erforschten wir die Eigenschaften der einzelnen Komponenten dieses Materials, das wir nachfolgend stets als «*Kontaktpulver*» bezeichnen. Da dieses Material nicht in beliebigen Mengen zur Verfügung steht (1 mg bedeutet schon viel!), führten wir gewisse vergleichende Untersuchungen an «synthetischem» Kontaktpulver durch.

2. Hinweis auf aktivierte Kontakte

Aktivierte Kontakte, die aber aus bereits erwähnten Gründen keine Störungen verursachen, können gelegentlich sehr leicht durch folgenden Versuch nachgewiesen werden: Schiebt man ein geeignet geformtes dünnes Plättchen aus nicht zu hartem Material zwischen zwei zusammengehörende Kontakte, wobei sie das Plättchen berühren müssen, so weisen sie nach dem Entfernen des Plättchens unter Umständen einen derart hohen Kontaktwiderstand auf, dass sie praktisch isolieren. Derartige Versuche in Telephonzentralen, die sowohl an älteren und neueren Relais mit Molybdän- und Silberkontakten durchgeführt wurden, ergaben Ausfälle von 10...70%, in einem einzelnen Fall sogar bis zu 95%. Dabei hatten sich bis anhin keine irgendwie auffälligen Kontaktstörungen gezeigt. Dies beweist, dass «latent kranke» Kontakte im Sinne der vorhergehenden Ausführungen offenbar nicht so selten sind, wie man gemeinhin vermuten könnte. Zugleich werden damit früher durchgeführte Untersuchungen [16] bestätigt, die zeigten, dass selbst stark abgebaute und verrostete Edelmetallkontakte in Telephonstromkreisen praktisch so lange richtig arbeiten, als darauf Stellen vorhanden sind, die bei mikroskopischer Betrachtung blank erscheinen. Erst wenn auch diese letzten Stel-

len durch Oxidschichten, Schmelzflüsse, Staub oder isolierendes Kontaktpulver überdeckt werden, kommt es bei den in der Telephonie verhältnismässig kleinen Spannungen zu Kontaktunterbrüchen.

3. Silberkontakte mit isolierenden Deckschichten

Um die Art der Ablagerung von isolierenden Deckschichten zu zeigen, sind in den Figuren 1a, 1b und 2a, 2b je ein Kontaktpaar abgebildet, die im Betrieb effektiv zu Störungen führten. Es sind Silberkontakte aus Zentralen, bei denen der Einfluss von organischen Dämpfen nicht von der Hand zu weisen ist. Die Kontakte der Figur 1, bei denen die Ablagerung noch im Anfangsstadium steht, sind, abgesehen vom Belag, in gutem Zustand (keine Kuppen und Krater). Obschon sie nur schwach aktiviert sind, mussten sie doch ausgewechselt werden, da ihre Widerstände unzulässig gross geworden waren. Aus der Figur 1b, besonders aber aus den Figuren 2a und 2b, ist ersichtlich, dass sich das Pulver ringförmig ablagert. Im Zentrum des Kontaktes 2a erkennt man einen kleinen Krater. Der Kontaktwiderstand des in der Figur 2 abgebildeten Kontaktpaares betrug rund 10 000 Ohm. Man muss sich den Vorgang, der zu diesem ausserordentlich hohen Widerstand führte, etwa folgendermassen vorstellen. Solange sich die zentralen Stellen der Kontakte berühren, ist der Widerstand klein. Das sich ringförmig ablagernde Pulver erreicht jedoch mit der Zeit eine derartige Höhe, dass sich die Metallkalotten der Kontakte nicht mehr berühren. Die Existenz dieses Pulverringes ist aus der Figur 15a, die später noch zu besprechen sein wird, besonders deutlich ersichtlich. Zugleich erkennt man, dass die Schicht aus sehr feinem, lockerem Pulver besteht. Sowohl das Aussehen des Pulvers als auch dessen ringförmige Ab-

lagerung decken sich übrigens mit den Beobachtungen, die in den Bell-Laboratorien gemacht wurden.

4. Gewinnung, Strukturuntersuchungen und Analyse des Kontaktpulvers

Um Einblicke in die Herkunft und die chemische Zusammensetzung dieser pulverförmigen Ablagerungen zu erhalten, führten wir Untersuchungen auf möglichst breiter Basis durch. Dabei stand uns die kleine Menge von zwei Milligramm Kontaktpulver zur Verfügung, das von vielen Hunderten von Silberkontakten sorgfältig abgeschabt worden war. Diese Kontakte hatten seit ihrer Inbetriebnahme keine besondere Behandlung erfahren. Auch handelt es sich nicht um Kontakte mit ausgesprochen grossen Kontaktwiderständen, sondern um Kontakte, die zu keinen merkbaren Störungen Anlass gegeben hatten.

Mit dieser kleinen Pulvermenge führten wir die folgenden Untersuchungen durch:

- a) Mikroskopische Untersuchung
- b) Elektronenmikroskopische Untersuchung, verbunden mit Teilchengrössebestimmungen
- c) Röntgenanalyse, ebenfalls verbunden mit Teilchengrössebestimmungen
- d) Chemische Mikronachweise
- e) Quantitative Mikroanalyse
- f) Elektrische Untersuchungen

Die einzelnen Untersuchungen und die erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend, mit Ausnahme von Punkt f), dem der III. Teil gewidmet ist, besprochen.

a) Mikroskopische Untersuchungen

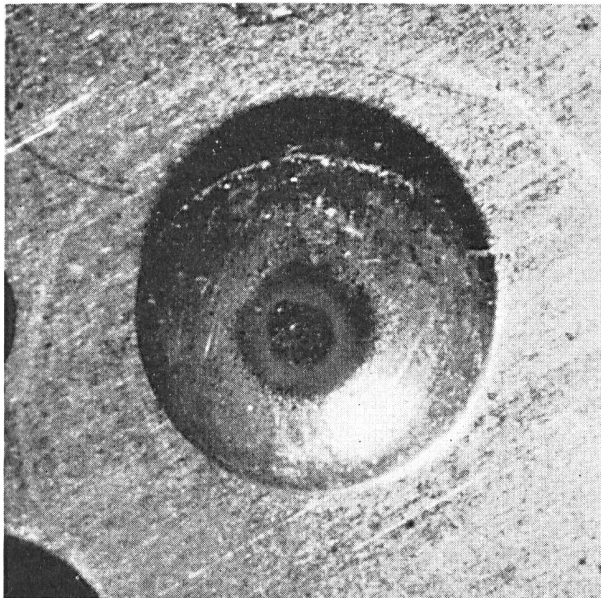
Das in der angegebenen Weise gewonnene Material besteht aus sehr feinem, homogenem und lockerem schwarzem Pulver mit etwas bräunlichem Einschlag.

Einige wenige Fremdkörper, die sich darin befanden, konnten leicht entfernt werden. Das Pulver ist frei von Staub, der im allgemeinen an seinen charakteristischen Formen eindeutig zu erkennen ist. Diese Tatsache ist insofern für die durchgeführten Analysen wichtig, als allfällige organische Komponenten nicht auf Staub zurückzuführen sind.

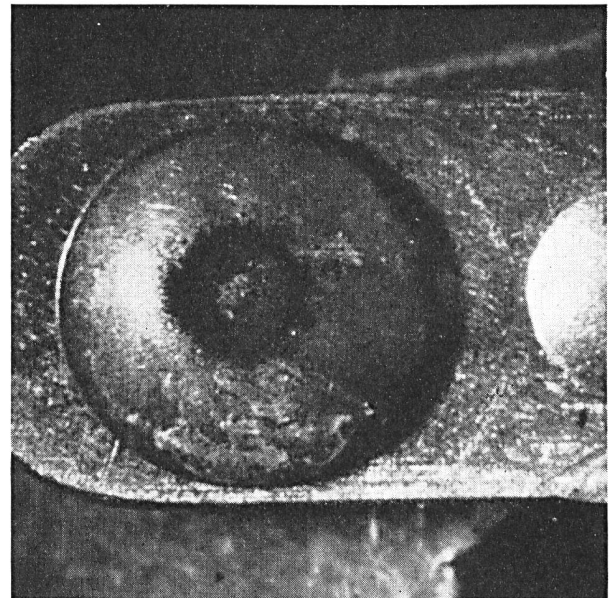
b) Elektronenmikroskopische Untersuchungen

In den Figuren 3a und 3b sind elektronenmikroskopische Aufnahmen des Kontaktpulvers wiedergegeben. Die Figur 3a ist mit ihrer 4000 fachen Vergrösserung eine Übersichtsaufnahme. Die 20 000-fache Vergrösserung der Figur 3b lässt die notwendigen Einzelheiten erkennen. Es zeigt sich, dass das Pulver im wesentlichen aus äusserst feinem Material besteht, welches zu grösseren Flocken aggregiert ist. Die Grösse der kleinsten Primärteilchen (kleinste Einzelteilchen) kann am Rande der Flocken ermittelt werden, wo sie als kleinste Zacken erkennbar sind (zum Beispiel bei der Stelle A). Ihr Durchmesser beträgt 0,01 bis 0,02 μm *. Grössere Primärteilchen finden sich bei der Stelle B; ihr Durchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,1 μm . Die Zusammensetzung der grossen undurchstrahlbaren Klumpen kann nicht ermittelt werden. Es dürfte sich, da im allgemeinen keine scharfen Kanten sichtbar sind, mit ziemlicher Sicherheit um Aggregate der kleinen Teilchen handeln. Schliesslich sind (zum Beispiel bei C) einzelne kleinere durchstrahlbare Flocken vorhanden, von denen vermutet werden darf, dass sie sich auch bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung von den übrigen, nicht durchstrahlbaren Teilchen unterscheiden. Diese Vermutung wird durch später beschriebene Untersuchungen bestätigt.

* 1 μm = 10^{-6} m = 10 000 Å

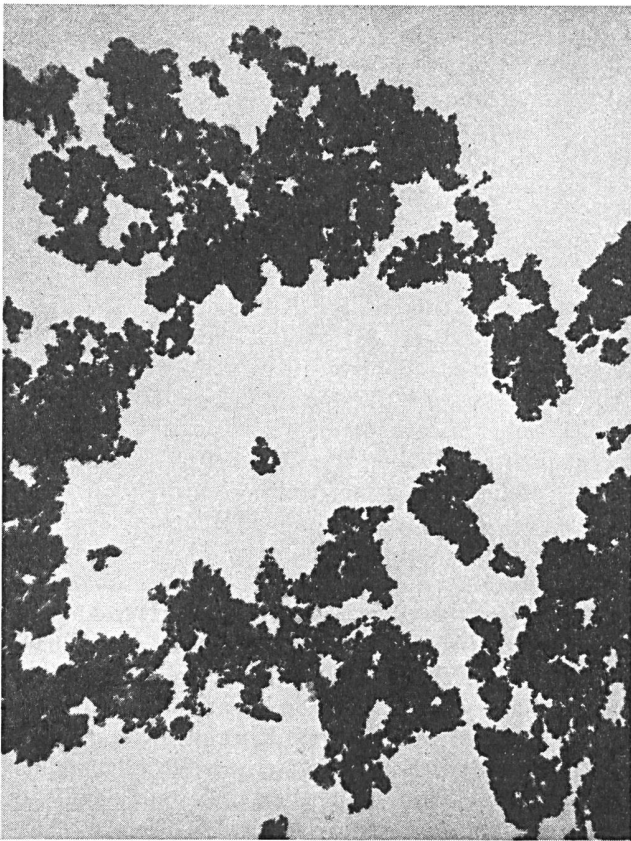


a

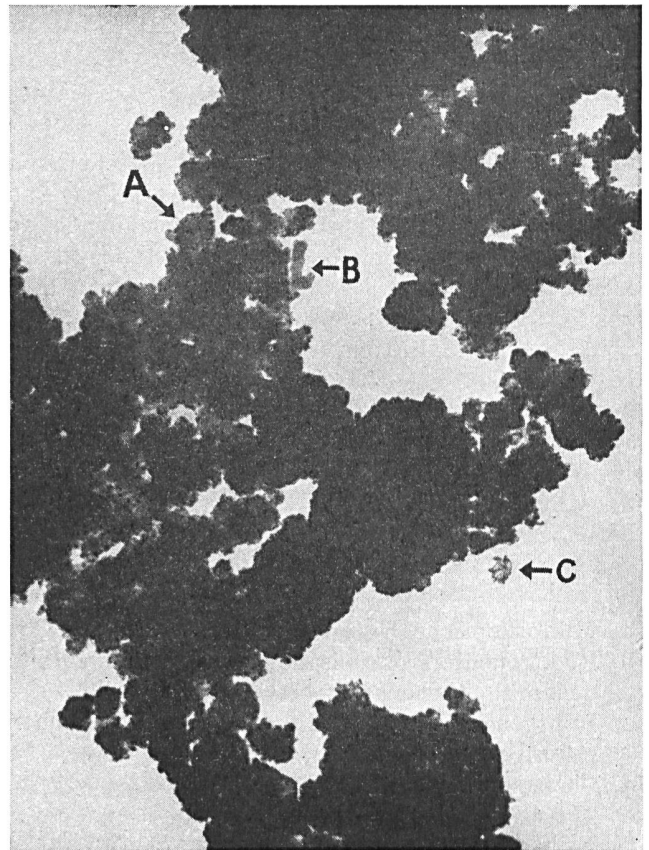


b

Fig. 2. Aktivierter Kontakte aus dem Betrieb mit starker ringförmiger Ablagerung von Kontaktpulver. Kontaktwiderstand $\approx 10\ 000\ \Omega$. Vergrösserung 25 \times . a und b = zusammengehörendes Kontaktpaar



a



b

Fig. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Kontaktpulvers.
a) Vergrößerung 4000 \times ; b) Vergrößerung 20 000 \times (1 mm auf dem Bild entsprechen 0,05 μm)

c) Röntgenanalyse

Die Methoden der röntgenographischen Feinstrukturuntersuchungen ermöglichen, weiteren Einblick in die Natur des Kontaktpulvers zu erhalten. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die in dieser Zeitschrift erschienene Veröffentlichung von H. Mauch [17]. Die Anwendung dieser Analysenmethode drängte sich für die Untersuchung des Kontaktpulvers geradezu auf, da hierbei mit kleinsten Substanzmengen gearbeitet werden kann. Ferner liegt das zu untersuchende Material bereits als Pulver vor, es kann somit ohne weitere Vorbehandlung untersucht werden. Figur 4a zeigt das mit Hilfe des Guinier-Verfahrens erhaltene Röntgendiagramm [18]. Darunter sind zum Vergleich drei Diagramme (Figuren 4b, c, d) von reinen Silberpulvern, die im folgenden mit Ag I, Ag II und Ag III bezeichnet werden, wiedergegeben sowie das Diagramm von Silberchlorid (AgCl). Man erkennt, dass die stark geschwärtzten Hauptlinien der vier oberen Diagramme koinzidieren; das Kontaktpulver besteht also grösstenteils aus metallischem Silber. Aus dem Vergleich der Figuren 4a und 4e ergibt sich zudem, dass beim Kontaktpulver noch ganz schwach die stärksten Reflexe von Silberchlorid zu erkennen sind. Der Gehalt an AgCl kann auf etwa 2...5% geschätzt werden.

Wie die elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergeben haben, sind die kleinsten Teilchen des

Kontaktpulvers etwa 0,01 μm , die grössten bis zu 0,1 μm gross. Dies macht sich in den Röntgendiagrammen durch Linienverbreiterungen bemerkbar. In der *Tabelle I* sind die in diesem Zusammenhang interessierenden Halbwert- und Basisbreiten der intensivsten Linien zusammengestellt. Diese Daten wurden aus dem mikrophotometrisch ermittelten Schwärzungsverlauf und der daraus graphisch erhaltenen «Glockenkurve» bestimmt. Beim Kontaktpulver entspricht ihre Halbwertbreite etwa der Teilchengrösse von 0,1 μm . Auffällig stark ist aber die Basis verbreitert, da das Verhältnis Basis : Halbwertbreite den Wert 8 erreicht. Dieser Wert ist eindeutig grösser als bei den zum Vergleich herangezogenen Silberpulvern, woraus folgt, dass im Kontaktpulver feinere Anteile vorhanden sind, deren Korngrösse zwischen 0,01 und 0,1 μm liegt.

Beim Silberpräparat Ag I sind die Linien des Diagramms nicht vollständig gleichmässig geschwärtzt, sondern zeigen bereits eine beginnende Auflösung in einzelne Reflexionspunkte (in der Figur 4b nicht mehr erkennbar). Dieses Silberpulver ist somit eindeutig grobkörniger als das Kontaktpulver. Dagegen sind die Präparate Ag II und Ag III, wie aus den Linienverbreiterungen (Halbwertbreiten) hervorgeht, feinkörniger, besonders das letzte. Die entsprechenden Werte sind ebenfalls in der *Tabelle I* zusammengestellt.

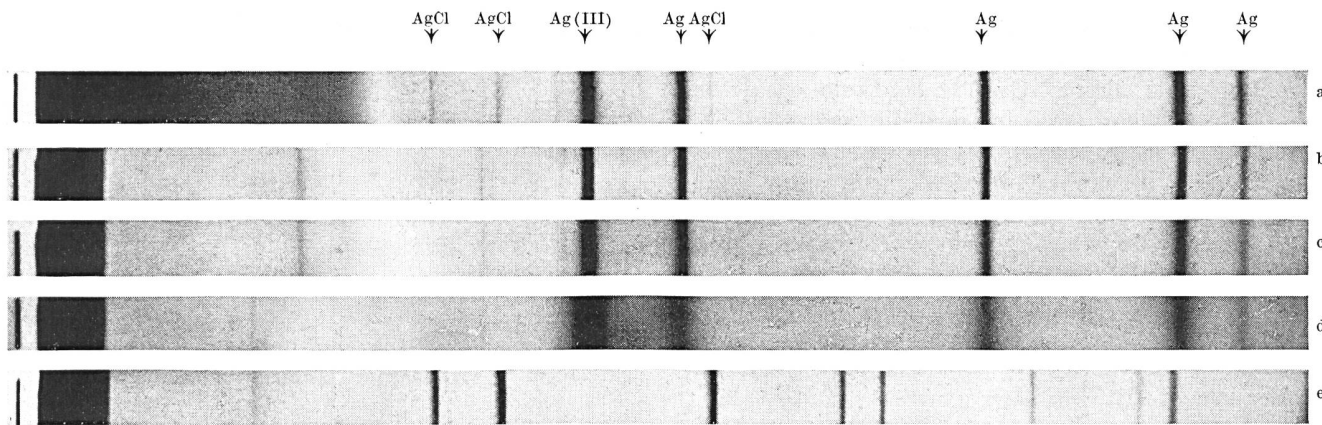


Fig. 4. Röntgenaufnahmen (Guinier-Diagramme)

a = Kontaktpulver; b = Silberpräparat Ag I; c = Silberpräparat Ag II; d = Silberpräparat Ag III; e = Silberchlorid (AgCl)

Im Zusammenhang mit der Korngrösse des Kontaktpulvers wurde auch die Kristallitgrösse der Silberkontakte, von denen das Pulver gewonnen wurde, röntgenographisch ermittelt [19]. Es ergaben sich Kristallitgrössen von 0,1 bis 1 μm . Die kleinsten Kristallite besitzen somit etwa die gleiche Grössenordnung wie die Korngrösse des Kontaktpulvers.

d) Chemische Mikronachweise

Das im Kontaktpulver mit Hilfe der Röntgenanalyse festgestellte Silberchlorid konnte auch direkt nachgewiesen werden [18]. Dazu wurde eine kleine Menge Kontaktpulver mit konzentriertem Ammoniak extrahiert. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks bildeten sich mikroskopisch kleine, stark lichtbrechende oktaedrische Kristalle von Diamminsilberchlorid, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$. Damit ist ebenfalls eindeutig der Nachweis dafür erbracht, dass im Kontaktpulver ausser dem den Hauptanteil ausmachenden metallischen Silber noch Silberchlorid enthalten ist.

Es blieb nun noch abzuklären, ob auch Kohlenstoff, der auf die Zersetzung organischer Dämpfe hinweisen würde, nachgewiesen werden könne. Ein diesbezüglicher, ebenfalls als chemischer Mikronachweis durchgeführter Vorversuch bestätigte dies.

Löst man nämlich das Kontaktpulver in starker Salpetersäure chemisch auf, so bleibt ein beträchtlicher Anteil eines unlöslichen schwarzen Niederschlages zurück. Die mikroskopische Betrachtung zeigt, dass er aus sehr feinen, anscheinend amorphen Teilchen besteht, die zu Flocken zusammengelagert sind. Die Tatsache, dass sie säureunlöslich sind, ist ein sehr starkes Indiz dafür, dass es sich um Kohlenstoff oder um eine kohlenstoffreiche Verbindung handelt.

Die positiven Ergebnisse dieser Mikronachweise legten den Weg frei zur letzten chemischen Untersuchung, der quantitativen Mikroanalyse, die den eindeutigen Nachweis erbringen kann, ob im Kontaktpulver Kohlenstoff oder sogar Kohlenstoffverbindungen enthalten sind. Falls letzteres zutrifft, so ist damit bewiesen, dass in unseren Telefonzentralen tatsächlich organische Dämpfe vorhanden sind, und zwar in derartigen Konzentrationen, dass sie als wesentliche Komponenten der die Kontakte umgebenden Atmosphäre betrachtet werden müssen.

e) Quantitative Mikroanalyse

Für die Mikroanalyse, die nach dem üblichen Verbrennungsverfahren durchgeführt wurde, stand

Röntgenographisch ermittelte Daten von Kontakt- und Silberpulvern

Tabelle I

Bezeichnung des Präparates	Herkunft	Färbung	Photometrische Ausmessung der 111-Linie			Korngrösse (Grössenordnung) μm	Figur
			Halbwertbreite mm	Basisbreite mm	Verhältnis Basis: Halbwertbreite		
-	Kontaktpulver	schwarz mit bräunlichem Einschlag	0,62	5,0	8	$\leq 0,1$	4a
Ag I	handelsübliches feines Silberpulver	hellgrau	0,58	3,5	6	≤ 1	4b
Ag II	gefälltes Silberpulver	praktisch farblos	0,98	5,5	5,5	$< 0,1$	4c
Ag III	kolloides Silber (Kollargol)	braunschwarz	3,10	14	4	$< 0,01$	4d

knapp 1 mg Kontaktpulver zur Verfügung. Normalerweise werden dafür mindestens 3 mg Substanz benötigt. Aus diesem Grunde sind die erhaltenen Ergebnisse, allerdings nur was die *zahlenmässigen* Angaben betrifft, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Es ist deshalb empfehlenswert, die Ergebnisse in erster Linie qualitativ zu betrachten und die quantitativen Angaben bloss als bereichernde, immerhin wertvolle Hinweise entgegenezunehmen.

Die *Analysenergebnisse* sind:

Rückstand:	71,7 %
Kohlenstoff:	8,6 %
Wasserstoff:	≈ 1 % (nur Grössenordnung!)
Sauerstoff:	} nicht bestimmt
Chlor:	
Wasser:	adsorbiertes Wasser im Pulver vorhanden, jedoch nicht quantitativ bestimmt

Der auffällig grosse Rückstand ist, nach den bisher durchgeführten Untersuchungen, hauptsächlich als Silber anzusehen. Die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung beträgt trotz der kleinen Einwaage etwa $\pm 10\%$ des ermittelten Gehaltes. Unsicher ist der Anteil des Wasserstoffes, so dass nur die Grössenordnung angegeben werden kann. Das Verhältnis der Kohlenstoff- zu den Wasserstoffatomen, das sogenannte Atomverhältnis, das ebenfalls nur grössenordnungsmässig betrachtet werden soll, beträgt: C:H \approx 1:1. Dies ist ein für organische Substanzen überdurchschnittlich hoher Wasserstoffgehalt, der darauf hinweist, dass das Kontaktpulver aus einer unvollständigen Verbrennung von starkgesättigten Kohlenwasserstoffen entsteht, wobei rußartige Substanzen oder Crackprodukte anfallen. Die damit verbundenen Fragen werden uns im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften des Kontaktpulvers noch beschäftigen.

5. Zusammenfassung über das Kontaktpulver

Fügt man die bisher erhaltenen Teilergebnisse zusammen, so ergibt sich daraus ein ziemlich vollständiges Bild über die Teilchengrössen und die chemische Zusammensetzung des Kontaktpulvers. Als Hauptergebnis kann zusammengefasst werden, dass im untersuchten Kontaktpulver tatsächlich Kohlenstoff und sogar Kohlenstoffverbindungen vorhanden sind. Es ist dies ein Ergebnis, das sich grundsätzlich mit den von den Bell-Laboratorien gefundenen Ergebnissen deckt. Hier wie dort ergibt sich somit, dass erstens die in Betrieb stehenden Kontakte organische Dämpfe zu zersetzen vermögen, und zweitens, dass in unseren Telephonzentralen solche Dämpfe in derartiger Konzentration vorhanden sind, dass dieser Vorgang einsetzen und weitergehen kann. Schliesslich ergibt sich eindeutig, dass sich Silberkontakte grundsätzlich gleich wie Palladiumkontakte verhalten; analog des im «brown powder» hauptsächlich vorhandenen Palladiums findet sich im Kontaktpulver der Silberkontakte feines Silber-

pulver, in beiden Fällen vermisch mit kohlenstoffhaltigem Material organischer Herkunft.

Um den Überblick über die verschiedenen Einzelergebnisse zu erleichtern, sind die Eigenschaften des Kontaktpulvers in der *Tabelle II* zusammengestellt. Der spezifische Pulverwiderstand ist der Vollständigkeit halber bereits hier angegeben, obschon die diesbezüglichen Untersuchungen zum anschliessenden III. Teil gehören.

III. Elektrische Eigenschaften des Kontaktpulvers und seiner Komponenten

Nachdem die chemische Zusammensetzung des Kontaktpulvers bekannt ist, stellt sich die Frage, ob eine der Komponenten allein für die schlechte Leitfähigkeit verantwortlich sei und, falls dies zutreffen sollte, welche. Ferner ist interessant zu wissen, ob «synthetische», aus den Komponenten nachgebildete Pulvermischungen ähnliche elektrische Eigenschaften wie das Kontaktpulver aufweisen.

Die hier durchzuführenden Untersuchungen betreffen somit elektrische Widerstände von Pulvern. Darüber bestehen verschiedene Veröffentlichungen meist allgemeiner Art [20, 21, 22, 23], aus denen einige hier interessierende Ergebnisse entnommen sind.

1. Theoretische Grundlagen über Pulverwiderstände

Die elektrischen Widerstände von Metallpulvern sind, wie aus einer qualitativen Betrachtung nicht anders zu erwarten ist, zum Teil bedeutend grösser als die Widerstände der entsprechenden kompakten Metalle. So beträgt beim bereits grossen Druck von 2500 kg/cm² die Verhältniszahl des Pulverwiderstandes zum Widerstand des kompakten Metalls für Silber etwa 7, wobei die Teilchendurchmesser, die auch eine Rolle spielen, etwa 10 μ m betragen. Bei Graphit ist der entsprechende Wert etwa 3. Für die Druckabhängigkeit des spezifischen Pulverwiderstandes ρ_p sind im wesentlichen zwei mehr oder weniger empirische Gesetze gefunden worden. Für grosse Drücke gilt angenähert das sogenannte \sqrt{p} -Gesetz

$$\frac{1}{\rho_p} = a \sqrt{\frac{p}{H}} + b \quad (1)$$

für kleine Drücke das Reziprokgesetz

$$\frac{1}{\rho_p} = c \frac{p}{H} + d \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

ρ_p = spezifischer Pulverwiderstand

p = Druck

H = Härte des kompakten Metalls

a, b, c, d : Konstanten, wobei b und d klein sind.

Das \sqrt{p} -Gesetz gilt seiner Herleitung nach nur für plastische Deformationen, also bei grossen Drücken, und für den Fall, dass im Vergleich zur gesamten Berührungsfläche nur kleine metallisch blanke und somit elektrisch gut leitende Stellen vorhanden sind. Sein Gültigkeitsbereich liegt bei Drück-

Physikalische und chemische Eigenschaften des Kontaktpulvers
Tabelle II

Merkmal	Ergebnis	Methode
Erscheinungsform:	sehr feines, homogenes und lockeres Pulver	Mikroskopisch
Farbe:	schwarz mit dunkelbraunem Einschlag	Visuell und mikroskopisch
Korngrösse:		
Primärteilchen	0,01...0,02 μm	Elektronenmikroskopie und Röntgen
grössere Teilchen	0,05...0,1 μm	
Bestandteile des Kontaktpulvers:		
Silber	70...75 %	Röntgen- und Mikroanalyse
Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen	10 %	Mikronachweis und Mikroanalyse
Silberchlorid		
adsorbiertes Wasser und anderes	10 % (=Rest)	Mikroanalyse
Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Komponente:		
Kohlenstoff	80 %	Mikroanalyse
Wasserstoff	10 %	
Sauerstoff u. a.	10 %	
Atomverhältnisse:	C:H \approx 1:1 C:O \approx 1:0,1	Bemerkung: H-Gehalt vermutlich geringer
Bruttoformel (angenähert):	$(\text{C}_1\text{H}_1\text{O}_{0,1})_n$	
Elektrischer Pulverwiderstand:	$\rho \approx 1000 \Omega \text{ cm}$	s. III. Teil

ken über etwa 10 kg/cm^2 . Das Reziprogesetz gilt demgegenüber nur für den Fall elastischer Deformationen, also bei relativ kleinen Drücken. Es berücksichtigt die Tatsache, dass mit steigendem Druck die stromleitenden Berührungsflächen stärker ansteigen als die nur die Kontaktlast tragenden Berührungsflächen. Diese Erscheinung ist auf die nicht sauberen Oberflächen der einzelnen Metallkörner zurückzuführen. Da die Fremdschichten bei zunehmendem Druck ebenfalls zunehmend zerstört werden, ergibt sich somit die stärkere Abhängigkeit zwischen ρ_P und p als beim \sqrt{p} -Gesetz.

Holm [24] hat die beiden Gesetze (1) und (2) zusammengefasst:

$$\frac{1}{\rho_P} = \text{const} \left(\frac{p}{H} \right)^\varepsilon + f(p) \quad (3)$$

mit $\frac{1}{2} < \varepsilon < 1$

Der Beitrag der Funktion $f(p)$ ist klein. Für unsere später durchzuführenden Berechnungen genügt das \sqrt{p} -Gesetz (1).

Ein weiterer Faktor, der den elektrischen Widerstand gepresster Pulver beeinflusst, ist die Korngrösse. Die theoretische Behandlung dieses Einflusses stösst, wie sogleich gezeigt wird, auf Schwierigkeiten, weil bei zunehmendem Druck die störenden Fremdschichten der Pulverkörner zerreißen und weil die Körner zum Teil zerspringen, womit die Zahl der Kontaktstellen zunimmt. Dieses Verhalten ist mathematisch nicht erfassbar. Auch scheinen bei feinen Pulvern und grossen Drücken die einzelnen Kontaktflächen so gross zu sein, dass sie mit den Körnerdurchmessern vergleichbar sind. Deshalb ist die folgende Berechnung des spezifischen Pulverwiderstandes, die sich auf die Engewiderstände benachbarter Körner stützt, zumindest unsicher. Wir führen folgende Symbole ein:

- a = Radius der kreisförmigen Berührungsfläche zweier Körner
- r = Radius der (kugelförmigen) Körner
- F = Kontaktlast, auf ein einzelnes Korn bezogen
- R_E = Engewiderstand eines Kornes
- ρ = spezifischer Widerstand des kompakten Metalls
- p = Druck
- k = Materialkonstante (Festigkeitseigenschaften)

Der Radius der Berührungsfläche kann im Falle von elastischen Deformationen nach der bekannten, von Hertz abgeleiteten Formel berechnet werden:

$$a = k \sqrt[3]{\frac{3}{4} r F}$$

Der Kontaktwiderstand, als Engewiderstand zwischen zwei Körnern berechnet, beträgt:

$$R_E = \frac{\rho}{2a} = \frac{\rho}{2k} \sqrt[3]{\frac{4}{3 r F}}$$

Der spezifische Pulverwiderstand ρ_P wird als Widerstand eines Einheitswürfels berechnet. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Körner lagenweise geschichtet und gegeneinander nicht verschoben sind, besteht eine Lage aus

$$n = \frac{1}{4r^2}$$

Körnern. Im Einheitswürfel sind

$$m = \frac{1}{r}$$

derartige Lagen vorhanden. Ersetzt man noch die auf ein einzelnes Korn ausgeübte Kontaktlast F durch den auf die Pulversäule wirkenden Druck p , so erhält man für den spezifischen Pulverwiderstand ρ_P :

$$\rho_P = \frac{m}{n} R_E = \frac{2\rho}{k} (3p)^{-\frac{1}{3}} \quad (4)$$

Gemäss dieser Beziehung wäre also der Pulverwiderstand unabhängig von der Korngrösse. Die experimentellen Ergebnisse stimmen aber damit nicht überein, auch nicht mit einer von Holm zur

Herleitung der Gleichung (3) benützten Beziehung, die, für unsere Zwecke etwas umgeformt, lautet:

$$\rho_P = \rho_0 - \frac{k'}{r} \quad (5)$$

Dabei ist ρ_0 der spezifische Widerstand eines bestimmten Pulvers bei konstantem Druck. Nach der Beziehung (5) müsste der Pulverwiderstand bei abnehmender Korngrösse abnehmen. Tatsache ist aber (*Holm* [24] und *Kantorowicz* [22] weisen darauf hin), dass der Widerstand mit abnehmender Korngrösse zunimmt. Dies erscheint plausibel, weil die Zahl der hintereinandergeschalteten Stromübergangsstellen bei kleinen Korngrössen zunimmt. Für unsere Zwecke und in Übereinstimmung mit durchgeführten Untersuchungen an Silberpulvern verschiedener Feinheit werden wir für gewisse Überschlagsrechnungen folgende Beziehung benutzen:

$$\rho_P \sim \frac{1}{r} \quad (6)$$

2. Kontaktwiderstände von künstlich mit Kontaktpulver verschlechterten Kontakten

Zur Durchführung von elektrischen Messungen am Kontaktpulver stand nur eine sehr geringe Menge dieses Materials zur Verfügung [25]. Sein elektrischer Widerstand konnte nur so bestimmt werden, dass man damit gute Kontakte künstlich verschlechterte. Zu diesem Zweck wurden kleine Mengen des Kontaktpulvers zwischen Kontakte gegeben und der dabei entstehende Kontaktwiderstand gemessen. Da das gesammelte Kontaktpulver nicht von Kontakten mit auffällig grossen Kontaktwiderständen stammt, war es besonders interessant, seine Wirkung auf vordem gute Kontakte zu untersuchen.

Für die hier beschriebenen sowie die später durchgeführten Untersuchungen benützten wir eine eigens zu diesem Zweck hergestellte Kontaktwaage, die in *Figur 5* abgebildet ist. Sie ermöglicht, die zu untersuchenden Kontakte leicht einzuspannen und auszuwechseln sowie gegeneinander zu verschieben, das heisst zu zentrieren. Genau definierte Kontaktlasten werden durch Gewichte erzeugt, die auf den am Waagebalken sichtbaren Teller gelegt werden. Die Stromzuführungen sind derart, dass sich die effektiven Kontaktwiderstände ermitteln lassen, ohne dass Zulichtungs- und Übergangswiderstände mitgemessen

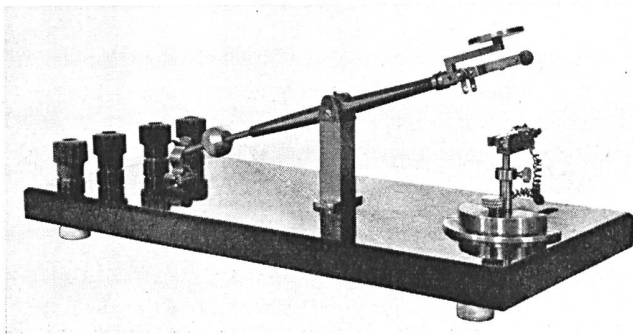


Fig. 5. Kontaktwaage

werden. Zu diesem Zweck ist jeder der beiden Kontakte derart zwischen vergoldeten Backen eingespannt, dass daran getrennte Strom- und Spannungsanschlüsse entstehen. Mit einem geeigneten Milliohmometer, das auf einer Strom- und Spannungsmessung beruht [16], können, falls nötig, selbst kleine Kontaktwiderstände genau gemessen werden.

Zur Untersuchung des Kontaktpulvers wurde die Kontaktwaage mit neuen Silberkontakten ausgerüstet, die mit den Kontakten, von denen das Kontaktpulver gewonnen wurde, in allen Teilen übereinstimmen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der *Tabelle III* zusammengestellt. Die Mittelwerte sind

Kontaktwiderstände von künstlich mit Kontaktpulver verschlechterten Kontakten

Tabelle III

Kontaktlast	Kontaktwiderstände		
	Mittelwert	Streuung	
		Minimum	Maximum
5 g	40 000 Ω	10 000 Ω	150 000 Ω
10 g	6 000 Ω	1 500 Ω	20 000 Ω
20 g	1 000 Ω	250 Ω	3 000 Ω

als geometrische Mittel berechnet worden. Die Ergebnisse zeigen, dass das Kontaktpulver bei der üblichen Kontaktlast von 20 g ohne weiteres Übergangswiderstände von einigen hundert Ohm bewirkt. Es sind dies Kontaktwiderstände, die dieselbe Grössenordnung aufweisen wie diejenigen von schlechten, mit isolierenden Fremdschichten behafteten Kontakten aus dem Betrieb. Falls weitere ungünstige Momente dazukommen, so wird verständlich, dass die Kontaktwiderstände unter Umständen die Grössenordnung von einigen tausend Ohm erreichen können. Als ungünstige Einflüsse im praktischen Betrieb kommen unter anderem in Frage: kleine Kontaktdrücke; geringe mechanische Selbstreinigung der Kontakte; günstige Bedingungen für die Entstehung und die Ablagerung von isolierendem kohlenstoffhaltigem Pulver, wobei der Gehalt der Atmosphäre an organischen Dämpfen und die an den Kontakten durch die elektrischen und zeitlichen Erscheinungen gesteuerten chemischen Vorgänge von besonderem Einfluss sein dürften.

Man erkennt aus diesen Darlegungen, dass das Kontaktpulver praktisch ein elektrischer Isolator ist, dessen weitere Erforschung und künstliche Nachbildung von besonderem Interesse sind. Zugleich bestätigen diese Messungen, dass primär nicht etwa Formänderungen an den Kontakten (Krater, Kuppen als Folge von Materialwanderung und -Abbrand) für die hier zur Diskussion stehenden grossen Kontaktwiderstände verantwortlich sind.

Ein Versuch, den spezifischen Widerstand des Kontaktpulvers aus diesen hier gemessenen Kontaktwiderständen zu berechnen, wird im letzten Abschnitt dieses III. Teils besprochen.

3. Elektrische Eigenschaften von Silberpulvern

Obschon angenommen werden muss, dass die kohlenstoffhaltige Komponente für den grossen elektrischen Widerstand verantwortlich ist, kann man sich dennoch fragen, ob feinstes Silberpulver einen merkbaren Beitrag zum Kontaktwiderstand liefert. Dies sei vorerst auf Grund der theoretischen Erkenntnisse über Pulverwiderstände abgeklärt.

Der spezifische Widerstand von Silber beträgt:

$$\rho_{Ag} = 0,016 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$$

Silberpulver von $10 \mu\text{m}$ Teilchendurchmesser, das unter einem Druck von 2500 kg/cm^2 steht, besitzt, nach den im Abschnitt 1 gemachten Angaben, einen rund 7mal grösseren Widerstand. Bei einem Relaiskontakt beträgt der Druck auf das ringförmig abgelegte Kontaktpulver, wie im Abschnitt 9 noch gezeigt wird, etwa 20 kg/cm^2 (200 g/mm^2). Der Pulverwiderstand wird daher, nach dem \sqrt{p} -Gesetz berechnet, noch zusätzlich 11mal grösser. Schliesslich ist der Teilchendurchmesser des Kontaktpulvers 100- bis 1000mal kleiner als der des zugrunde gelegten Silberpulvers, was den Widerstand, gemäss der Beziehung (6), etwa um diese Faktoren erhöht. Insgesamt ergibt sich daraus für den spezifischen Widerstand des silberhaltigen Anteils des Kontaktpulvers:

$$\rho_P \approx 0,01 \dots 0,1 \Omega \text{ cm}$$

Dieser Wert ist somit bis 100 000mal grösser als derjenige von kompaktem Silber. Es ist deshalb von Interesse, die elektrischen Eigenschaften einiger Silberpulver auch experimentell zu ermitteln.

Zur Bestimmung der spezifischen Widerstände verwendeten wir eine kleine Pulverpresse (Figur 6). Grundplatte und Stempel sind versilbert. Der gewünschte Druck wird durch Gewichte, die auf den Teller gelegt werden, erzeugt. Eine mit einer Stellschraube versehene Muffe gestattet, nach durchgeführter elektrischer Messung, die Höhe der Pulver-

schicht festzuhalten. Mit einiger Erfahrung gelingt es innert nützlicher Frist, durch leichtes Beklopfen des Zylinders einen stabilen elektrischen Zustand zu erreichen. Im allgemeinen wurde mit etwa $0,5 \text{ cm}$ hohen Pulversäulen gearbeitet. Die Meßspannungen waren klein; der Spannungsgradient in der Pulversäule betrug meistens nur einige mV/cm , ausser bei Pulverwiderständen von einigen tausend Ohm, bei denen der Gradient höchstens 1 V/cm betrug.

In der *Tabelle IV* sind die hier untersuchten Silberpulver, ihre Korngrössen und ihre Widerstandswerte zusammengestellt. Zu den untersuchten Präparaten ist folgendes zu bemerken: Die Silberpulver Ag I und Ag II sind bereits früher benützt worden (s. *Tabelle I*). Die Präparate Ag 0,3/1 bis Ag 30 sind durch Verdampfen im Vakuum hergestellt worden, wobei die beigefügte Ziffer den Druck (in mm Hg) des als Restgas vorhandenen Stickstoffs bedeutet. In den Figuren 7a bis 7c sind einige charakteristische elektronenmikroskopische Aufnahmen, die zur Teilchengrössebestimmung benützt wurden, wiedergegeben. Vergleicht man diese Aufnahmen mit der Figur 3 b, die in gleicher Vergrösserung das Kontaktpulver zeigt, so erkennt man den grund-

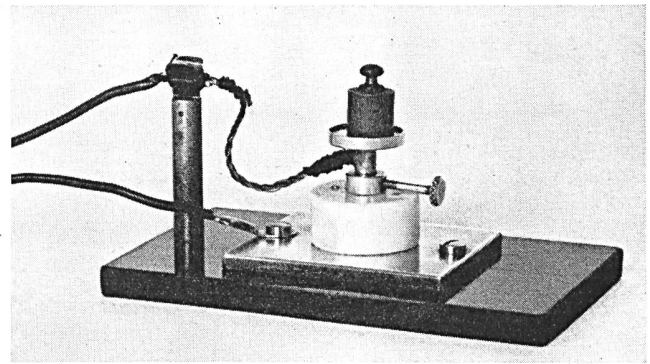
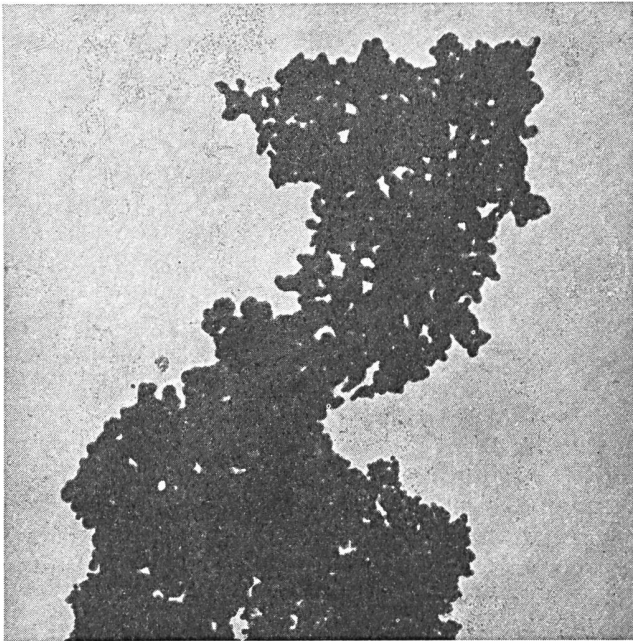


Fig. 6. Pulverpresse

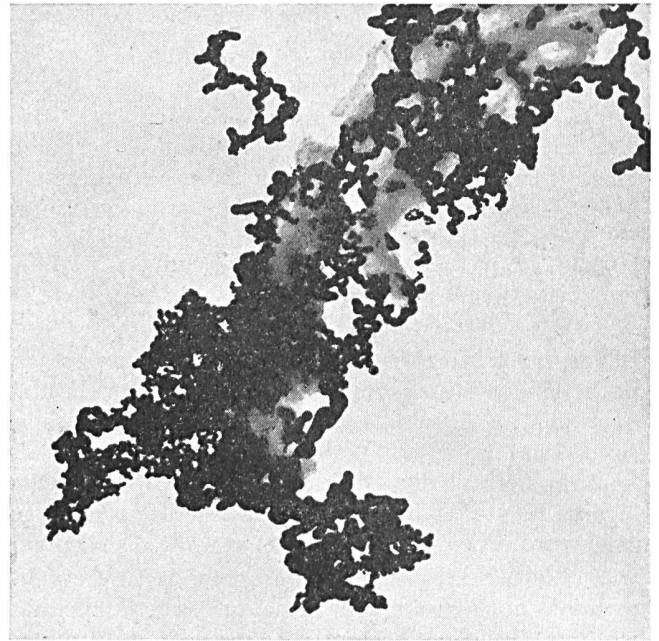
Teilchengrösse und elektrische Eigenschaften verschiedener Silberpulver

Tabelle IV

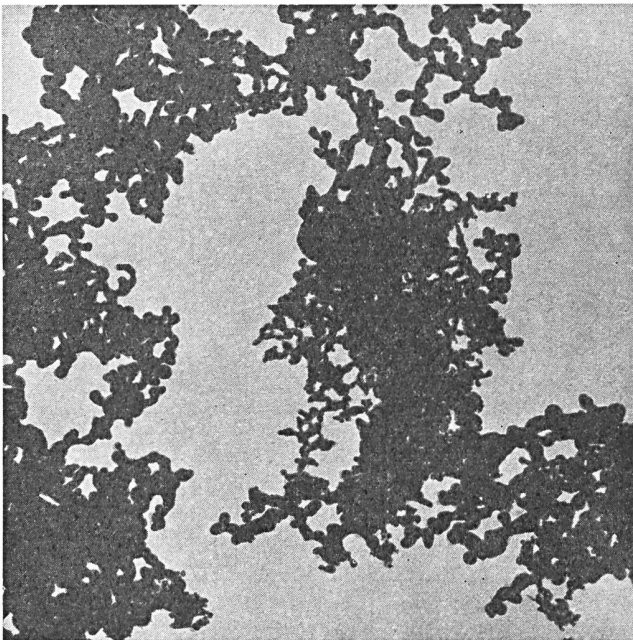
Bezeichnung des Präparates	Herkunft Darstellung	Korngrösse	spez. Pulverwiderstand ρ bei $p = 100 \text{ g/mm}^2$	Kontaktwiderstand bei 20 g Kontaktlast
Ag I	handelsübliches feines Silberpulver	$\leq 1 \mu\text{m}$	$0,2 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$	$0,3 \text{ m}\Omega$
Ag II	gefälltes Silberpulver	$< 0,1 \mu\text{m}$	$1,2 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$	$0,5 \text{ m}\Omega$
Ag 0,3/1	verdampftes Silber (0,3...1 mm Hg Stickstoff)	$0,02 \dots 0,05 \mu\text{m}$	$0,6 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$	$1 \text{ m}\Omega$
Ag 3/10	verdampftes Silber (3...10 mm Hg Stickstoff)	$0,01 \dots 0,08 \mu\text{m}$	$0,4 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$	$2 \text{ m}\Omega$
Ag 30	verdampftes Silber (30 mm Hg Stickstoff)	$0,01 \dots 0,05 \mu\text{m}$	$10 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$	$12 \text{ m}\Omega$
Ag 3a	in Aroclor verdampftes Silber (1...10 mm Hg Stickstoff)	$0,01 \dots 0,04 \mu\text{m}$	$0,3 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$	$1 \text{ m}\Omega$
«Ag Cl»	Oberflächlich chloriertes Silberpulver	$\leq 1 \mu\text{m}$	$3,5 \Omega \text{ cm}$	$35 \cdot 10^3 \text{ m}\Omega$



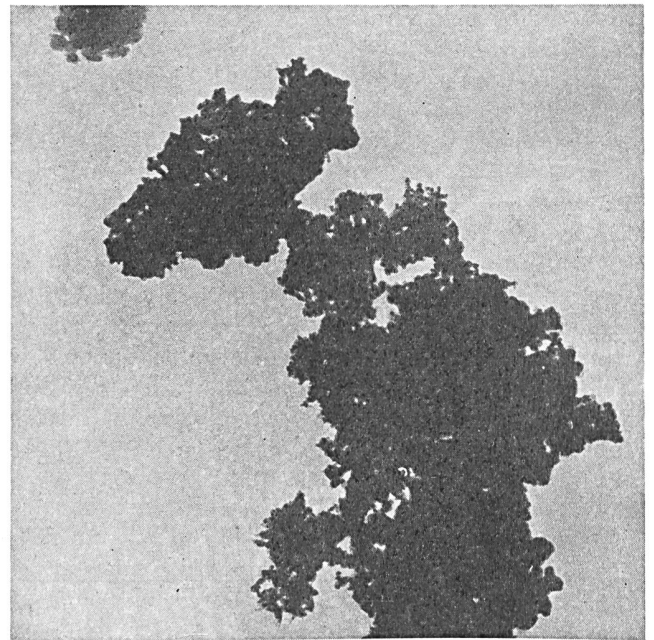
a



b



c



d

Fig. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von verdampftem Silber. Vergrößerung 20 000 ×
 a = Silberpräparat Ag 0,3; b = Silberpräparat Ag 3; c = Silberpräparat Ag 30; d = Silberpräparat Ag 3a

sätzlich ähnlichen Charakter dieser Pulverarten. Das Präparat Ag3a wurde wie die soeben erwähnten Präparate durch Verdampfen im Vakuum erzeugt, nur mit dem Unterschied, dass dabei Aroclor (chloriertes Diphenyl, bekannte Weichmachersubstanz) zugegeben war. Dieses wurde vor dem Verdampfen des Silbers durch Glimmentladungen zerstäubt. Die elektronenmikroskopische Aufnahme (Figur 7d) des auf diese Weise erhaltenen Produktes

zeigt, dass seine Teilchengröße eher klein und ziemlich einheitlich ist.

Mit «AgCl» ist oberflächlich chloriertes Silberpulver, das 38% Silberchloridgehalt aufweist, bezeichnet. Es wurde aus Silberpulver der Korngröße $\leq 1 \mu\text{m}$ hergestellt.

Die in der *Tabelle IV* zusammengestellten Ergebnisse der durchgeführten elektrischen Messungen zeigen, dass der Widerstand selbst des feinsten

Silberpulvers (Präparat Ag 30) nicht gross genug ist, um anormal hohe Kontaktwiderstände zu bewirken. Dies gilt sogar, falls die Korngrösse noch um eine weitere Zehnerpotenz kleiner wäre; der grösstmögliche daraus zu erwartende spezifische Widerstand von etwa 0,1...0,2 Ω cm würde zu Kontaktwiderständen von höchstens 100 m Ω führen, was wohl einer deutlichen Verschlechterung gleichkäme, aber keineswegs zu Kontaktunterbrüchen führen könnte. Selbst der Widerstand der in Weichmacher-Atmosphäre hergestellten Silberpartikel (Ag3a) ist nicht derart hoch, dass er für das Auftreten grosser Kontaktwiderstände verantwortlich gemacht werden könnte.

Einzig mit «AgCl» ergibt sich auf der Kontaktwaage ein Widerstand von 35 Ω . Das Ergebnis ist aber auch hier nicht derart, dass dieses chlorierte Silber als ausgesprochen isolierendes Pulver angesehen werden könnte. Da ausserdem der Chloridgehalt des Kontaktpulvers wesentlich niedriger ist als beim hier untersuchten chlorierten Silberpulver, dürfte sein Beitrag zum grossen Widerstand des Kontaktpulvers noch geringer sein.

Der Vollständigkeit halber sind die gefundenen spezifischen Widerstände und ihre Druckabhängigkeit in der Figur 8 dargestellt.

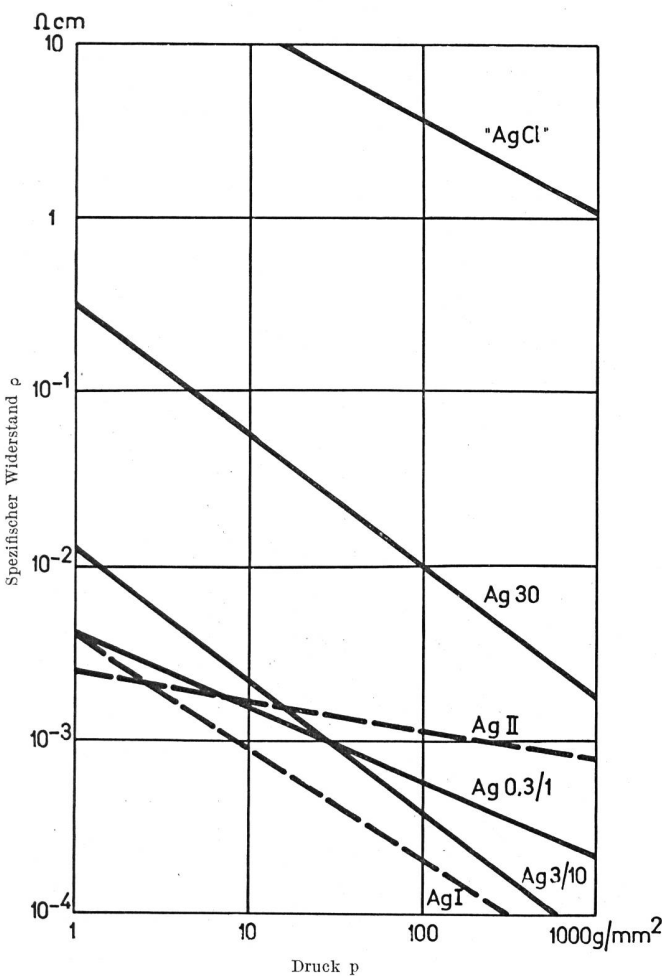


Fig. 8. Spezifischer Widerstand verschiedener Silberpulver

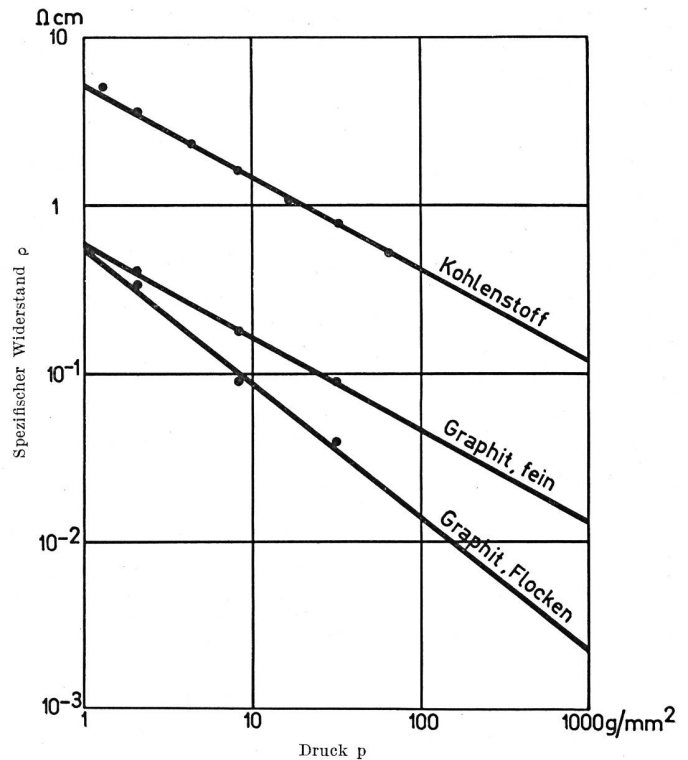


Fig. 9. Spezifischer Pulverwiderstand von Kohlenstoff und Graphit

4. Kohlenstoff- und Graphitpulver

Als weitere, im Kontaktpulver enthaltene Komponente untersuchten wir pulverförmigen Kohlenstoff [25]. Dazu standen uns amorphe Tierkohle (Bezeichnung C) sowie zwei Graphitsorten, fein und flockenförmig, zur Verfügung. In Figur 9 ist wiederum der Verlauf der spezifischen Pulverwiderstände in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Die Tabelle V enthält im oberen Teil einige diesbezügliche Vergleichsdaten. Der Kontaktwiderstand liegt bei Kohlenstoff über der 1-Ohm-Grenze; er ist somit, mit Ausnahme von «AgCl», höher als bei den bisher untersuchten Präparaten. Der Widerstandswert des Kontaktpulvers wird aber bei weitem nicht erreicht. Es stellt sich deshalb die Frage, ob erst das Zusammenspiel aller im Kontaktpulver gefundenen Komponenten zu grossen Kontaktwiderständen führt. Um dies abzuklären, untersuchten wir die elektrischen Eigenschaften von Pulvermischungen, die der Zusammensetzung des Kontaktpulvers wenigstens angenähert entsprechen.

5. Silber-Kohlenstoff-Mischungen

Für diese Mischungen verwendeten wir Silberpulver $\leq 1 \mu\text{m}$ (Präparat Ag I) und amorphen Kohlenstoff (Präparat C). Anstelle des im Kontaktpulver enthaltenen Silberchlorids, das sich nicht fein pulverisieren lässt, benützten wir das ebenfalls nichtleitende feine Bariumsulfat (BaSO_4). In der Figur 10 sind die spezifischen Widerstände von Silber-Kohlenstoff-Mischungen für verschiedene

Elektrische Eigenschaften von Kohlenstoff-, Graphit- und Graphitoxypulvern, pulverisiertem syrischem Asphalt sowie von Mischungen mit Silberpulvern

Tabelle V

Pulverpräparat	Spez. Pulverwiderstand ρ bei $p = 100$ g/mm ²	Kontaktwiderstand bei 20 g Kontaktlast
Kohlenstoff und Graphit:		
Amorpher Kohlenstoff (C)	0,40 Ω cm	5 Ω
Graphit, fein	0,05 Ω cm	-
Graphit, flockig	0,015 Ω cm	-
Silber-Kohlenstoff-Mischungen:		
90% Ag I+10% C	0,0015 Ω cm	$1 \cdot 10^{-3}$ Ω
80% Ag I+20% C	0,009 Ω cm	$5 \cdot 10^{-3}$ Ω
75% Ag I+25% C	0,015 Ω cm	$12 \cdot 10^{-3}$ Ω
70% Ag I+30% C	0,025 Ω cm	$60 \cdot 10^{-3}$ Ω
75% Ag I+20% C +5% BaSO ₄	0,020 Ω cm	$1000 \cdot 10^{-3}$ Ω
Graphitoxyd, Silber-Graphitoxyd-Mischung, syrischer Asphalt:		
Graphitoxyd (GO)	$6 \cdot 10^5$ Ω cm	≤ 10 Ω
80% Ag II+15% GO +5% BaSO ₄	$1 \cdot 10^{-3}$ Ω cm	-
syrischer Asphalt, pulverisiert	$> 10^{10}$ Ω cm	$10^3 \dots 10^6$ Ω

Drücke und in Abhängigkeit von der Pulverzusammensetzung dargestellt. Ferner sind die üblichen Vergleichswerte für die besonders interessierenden Mischungsverhältnisse in der *Tabelle V* (mittlerer Teil) eingetragen [25]. Aus der Figur 10 ist deutlich ersichtlich, dass die Pulverwiderstände dieser Mischungen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt gesetzmässig gegen die entsprechenden Werte von Kohlenstoff streben. Silber-Kohlenstoff-Mischungen sind somit niederohmiger als reiner pulverförmiger Kohlenstoff. Mit Bariumsulfat werden, wie ebenfalls aus der *Tabelle V* ersichtlich ist, die Pulver- und Kontaktwiderstände wohl grösser, aber ebenfalls nicht dermassen, dass der hohe Widerstand des Kontaktpulvers auch nur annähernd erreicht würde.

Zusammenfassend muss somit festgestellt werden, dass Silber-Kohlenstoff-Mischungen nicht die gleichen elektrischen Eigenschaften aufweisen wie das Kontaktpulver, selbst dann nicht, wenn die einzelnen Bestandteile im richtigen Mengenverhältnis vorhanden sind.

6. Graphitoxyd, syrischer Asphalt und ihre Mischungen mit Silberpulver

Die bisher durchgeführten Versuche zeigen, dass offenbar nicht der Kohlenstoff, sondern die im

Kontaktpulver nachgewiesenen kohlenstoffhaltigen Substanzen für dessen isolierende Eigenschaft verantwortlich sind. In erster Linie kommen dabei ruß- und asphaltartige Verbindungen in Frage. Auch Graphitoxyd (Graphitsäure) erscheint auf Grund chemischer Überlegungen wenigstens in geringen Mengen möglich. Über diese Substanz existiert eine neuere Veröffentlichung [26], die sich mit ihrer Konstitutionsermittlung und ihren Eigenschaften befasst. Als Analysenergebnis wird folgendes angegeben:

Kohlenstoff: 57 %
Wasserstoff: 1,3 %
Sauerstoff: 39 %

Dies entspricht ungefähr der Bruttoformel $(C_1 H_{0,3} O_{0,5})_n$. Der Vergleich mit der in der *Tabelle I* angegebenen Bruttoformel $(C_1 H_1 O_{0,1})_n$ des Kontaktpulvers zeigt jedoch, dass die Wasserstoff- und Sauerstoffanteile ziemlich stark voneinander abweichen. Es ist deshalb anzunehmen, dass Graphitoxyd höchstens als untergeordnete Komponente im Kontaktpulver enthalten ist.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir fünf verschiedene Graphitoxyde (abgekürzt GO). Sie erwiesen sich sowohl in chemischer als auch in elektrischer Hinsicht als ziemlich gleichwertig, so dass die verschiedenen Ergebnisse zusammengefasst werden können. Die Analysen ergaben:

Kohlenstoff: 58 %
Wasserstoff: 2,1 %
Sauerstoff: 40 %

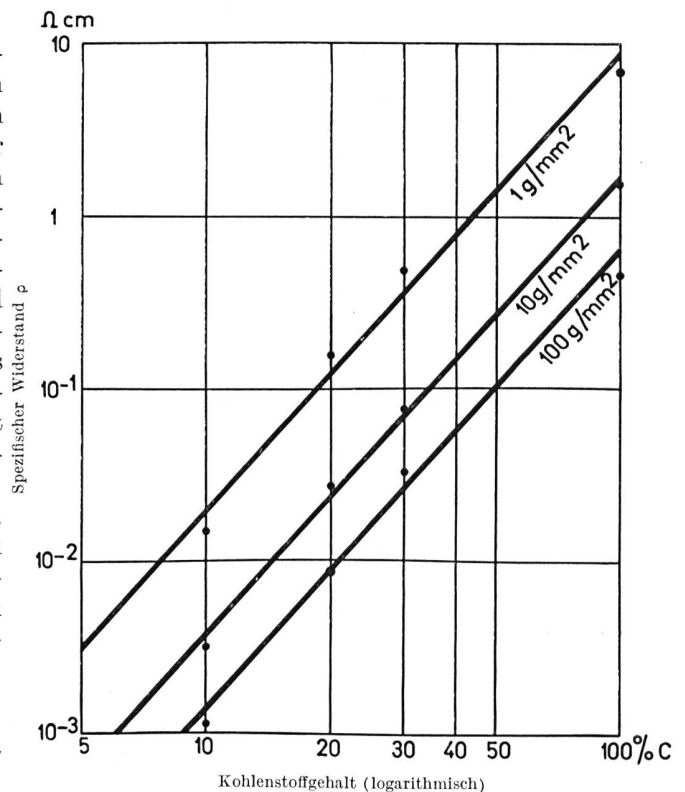


Fig. 10. Spezifischer Widerstand von Silber-Kohlenstoff-Mischungen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

Die zugehörige Bruttoformel lautet angenähert: $(C_1 H_{0,4} O_{0,5})_n$. Der Wasserstoffgehalt ist somit etwas grösser als in der Literatur angegeben.

In elektrischer Hinsicht ist Graphitoxyd bei den hier in Frage kommenden Spannungen praktisch ein Isolator. Die Pulverwiderstände betragen bei den üblichen mittleren Drücken etwa $10^5 \dots 10^6 \Omega \text{ cm}$. Entsprechend gross sind auch die auf der Kontaktwaage festgestellten Kontaktwiderstände, die Werte bis 10^7 Ohm erreichen (*Tabelle V*, unterer Teil).

Ähnliche Ergebnisse erhält man mit fein pulverisiertem syrischem Asphalt, der als sehr schlechter elektrischer Leiter bekannt ist. Die damit gemessenen Kontaktwiderstände liegen zwischen einigen 1000 Ohm und etwa einem Megohm.

Bei Mischungen von Graphitoxyd und Silber fällt der Widerstand sehr stark ab. Dies geht aus dem in die *Tabelle V* aufgenommenen Beispiel (Mischungsverhältnis etwa gleich wie im Kontaktpulver) deutlich hervor.

Die Ergebnisse mit Graphitoxyd und Asphalt bestätigen, dass nicht Kohlenstoff, sondern organische Kohlenstoffverbindungen die gesuchten grossen elektrischen Widerstände aufweisen. Die weiteren Untersuchungen in dieser Richtung führten zu den Rußen, worüber im nächsten Abschnitt eingehend gesprochen wird.

7. Untersuchungen an Rußen

a) Bildung rußartiger Substanzen durch Glimmentladungen

Wenn Ionen, Elektronen oder ultraviolettes Licht auf gasförmige Kohlenwasserstoffe einwirken, so entstehen dabei Kohlenstoff und rußartige Substanzen. Nach Untersuchungen von *König* und *Helwig* [27] ist dieser Vorgang besonders leicht bei Benzol festzustellen und im Laboratorium am einfachsten in der Glimmentladung durchzuführen. Dabei genügen, bei geeigneten niedrigen Drücken, schon Feldstärken von 400 V/cm. Auch an Relaiskontakten, die bei den in der Telephonie üblichen Spannungen arbeiten, treten derartige und noch höhere Spannungen auf. Durch

die in den letzten 10 Jahren von *Germer* und Mitarbeitern in den Bell-Laboratorien durchgeführten Untersuchungen ist man zu neuen tiefgehenden Erkenntnissen über die an Relaiskontakten auftretenden Bogenentladungen gelangt [4, 29, 30, 31, 32, 33; deutschsprachige Zusammenfassung: 34]. Dabei ist insbesondere der sogenannte «short arc» in den Mittelpunkt des Interesses gerückt worden. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei hier lediglich festgehalten, dass sich zwischen den Kontakten zwar zeitlich und örtlich sehr begrenzte, aber trotzdem äusserst intensive Glimmentladungen abspielen, wobei Feldstärken von 1 MV/cm und mehr auftreten. Die Bedingungen, unter denen gasförmige Kohlenwasserstoffe zersetzt werden, sind somit auch bei schwachbelasteten Kontakten der Nachrichtentechnik erfüllt. Es darf deshalb angenommen werden, dass zwischen den Eigenschaften der in Laboratoriumsversuchen durch Elektronen- oder Ionenbeschuss erhaltenen Stoffe und den Eigenschaften des Kontaktpulvers wertvolle Vergleiche gezogen werden können.

Die von *König* und *Helwig* in der Glimmentladung aus Benzoldämpfen erhaltenen Ablagerungen bestehen aus 93% Kohlenstoff und 7% Wasserstoff. Dem entspricht eine Bruttoformel von $(C_1 H_{0,9})_n$. Da das Ausgangsprodukt Benzol ist, fehlt der Sauerstoff. Es ist dies also eine Substanz mit einem relativ grossen Wasserstoffgehalt, der durchaus vergleichbar ist mit dem Wasserstoffgehalt des Kontaktpulvers. Sie ist, wie vom organischen Anteil des Kontaktpulvers ebenfalls angenommen werden darf, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Diese Substanz fällt bei der Glimmentladung als hellgelbes Produkt an, das bei etwa 400° C zuerst braun, dann schwarz wird. Der spezifische Widerstand wurde, an allerdings nur sehr dünnen Schichten (0,5...0,8 μm), zu $10^9 \Omega \text{ cm}$ bestimmt. Er fällt nach der Wärmebehandlung mit 400° C um einige wenige Zehnerpotenzen und beträgt dann etwa noch $10^6 \Omega \text{ cm}$. Von unserem Standpunkt aus betrachtet, handelt es sich also um ein isolierendes Pulver. Somit liegt auch in dieser Hinsicht eine gewisse Übereinstimmung mit

Untersuchte Rußsorten

Tabelle VI

Nr.	Marke	Sorte	Teilchen- durch- messer μm	Analysergebnisse							Brutto- formel (ohne Sauerstoff)
				Gewichtsprocente				Atomprocente			
				C %	H %	O %	Asche %	C %	H %	O %	
1	Voltex	C C	0,02	94,62	0,89	4,26	0,23	87,3	9,8	2,9	$C_1 H_{0,113}$
2	Philblack E	S A F	0,025	96,40	0,43	2,63	0,54	93,1	5,0	1,9	$C_1 H_{0,054}$
3	Philblack O	H A F	0,03	95,38	0,32	4,30	0	93,1	3,7	3,1	$C_1 H_{0,040}$
4	C K 3	-	0,03	96,22	1,50	2,28	≈ 0	82,9	15,5	1,5	$C_1 H_{0,187}$
5	Philblack A	M A F	0,05	98,11	0,60	0,69	0,60	92,8	6,8	0,5	$C_1 H_{0,073}$
6	Furnex	S R F	0,07	99,15	0,54	0	0,31	93,9	6,1	0	$C_1 H_{0,065}$
7	P-33	F T	0,15	98,68	0,70	0	0,62	92,2	7,8	0	$C_1 H_{0,085}$
8	Thermax	M T	0,30	40,02	0,42	29,1	30,5	59,9	7,5	32,6	$C_1 H_{0,126}$

dem Kontaktpulver vor. Schliesslich sei daran erinnert, dass Benzol in der Liste der für Kontakte schädlichen Dämpfe an einer der vordersten Stellen steht.

Diese Ergebnisse sowie die im vorangehenden Abschnitt über Graphitoxyd und Asphalt gezogenen Schlussfolgerungen veranlassten uns, Untersuchungen an verschiedenen Rußsorten durchzuführen.

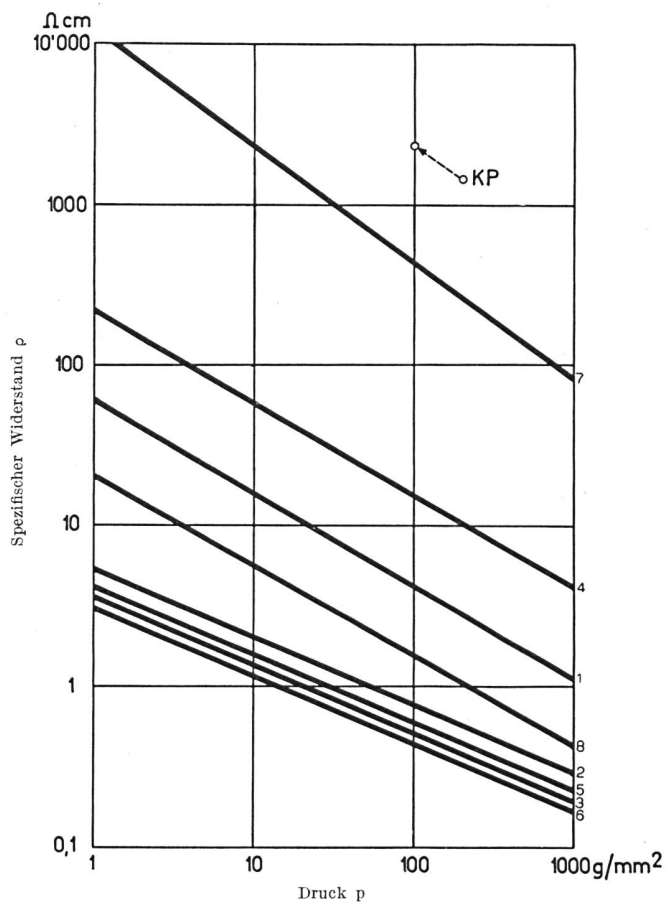


Fig. 11. Spezifischer Widerstand von 8 Rußsorten

b) Untersuchte Rußsorten

Ruß entsteht im allgemeinen bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Substanzen, vornehmlich von zyklischen Kohlenwasserstoffen.

Für unsere Untersuchungen standen acht Gasruße zur Verfügung, die bei der Kautschukherstellung als Zusatzstoffe zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Kautschuks verwendet werden. Sie sind in der *Tabelle VI* zusammengestellt, geordnet nach zunehmender Teilchengröße. Diese sowie insbesondere die chemische Zusammensetzung bestimmen die elektrische Leitfähigkeit der Ruße. In der Tabelle sind deshalb nebst den eigentlichen Analyseergebnissen in Gewichtsprozenten noch die später zu benutzenden Atomprozentanteile sowie die Bruttoformeln angegeben.

c) Spezifischer Widerstand und Wasserstoffgehalt der Ruße

Die Pulverwiderstände der untersuchten Ruße sind in der *Tabelle VII* zusammengestellt, und zwar, wegen der Bedeutung der Ergebnisse, etwas ausführlicher als bisher. Diese Daten sind ferner zu der gewohnten Darstellung im doppelt-logarithmischen Netz der Figur 11 verarbeitet. Die spezifischen Widerstände dieser Ruße schwanken innerhalb von drei Zehnerpotenzen. Auch sind die Werte zum Teil bedeutend grösser als bei den bisher untersuchten reinen Silber-, Kohlenstoff- und Graphitpulvern. (Einzig pulverisiertes Graphitoxyd und syrischer Asphalt lieferten höhere spezifische Widerstände.)

Zwischen dem elektrischen Widerstand und der Teilchengröße besteht kein offensichtlicher Zusammenhang, da die Reihenfolge der Ruße in der Figur 11 nicht mit der nach der Teilchengröße vorgenommenen Numerierung übereinstimmt. Dagegen ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand und dem Wasserstoffgehalt. Dies geht deutlich aus der Figur 12 hervor, in der die Logarithmen

Elektrische Eigenschaften von Rußen und Silber-Ruß-Mischungen

Tabelle VII

Nr.	Ruß-Fabrikat bzw. Silber-Ruß-Mischung	Spezifischer Pulverwiderstand ρ in Ω cm, gemessen bei den folgenden Drücken					Kontakt- Widerstand bei 20 g Kontaktlast
		1,0 g/mm ²	2,1 g/mm ²	9,0 g/mm ²	32,8 g/mm ²	100 g/mm ²	
1	Voltex	60 Ω cm	32 Ω cm	16,3 Ω cm	9,8 Ω cm	4,3 Ω cm	3,7 Ω
2	Philblack E	5,2 Ω cm	3,5 Ω cm	2,1 Ω cm	1,3 Ω cm	0,8 Ω cm	2,5 Ω
3	Philblack O	3,6 Ω cm	2,4 Ω cm	1,3 Ω cm	0,9 Ω cm	0,5 Ω cm	1,7 Ω
4	C K 4	240 Ω cm	115 Ω cm	60 Ω cm	33 Ω cm	16 Ω cm	33 Ω
5	Philblack A	4,4 Ω cm	2,7 Ω cm	1,6 Ω cm	0,9 Ω cm	0,6 Ω cm	1,9 Ω
6	Furnex	3,6 Ω cm	1,9 Ω cm	1,2 Ω cm	0,7 Ω cm	0,5 Ω cm	1,5 Ω
7	P-33	12 500 Ω cm	4 000 Ω cm	2 400 Ω cm	950 Ω cm	450 Ω cm	220 Ω
8	Thermax	22 Ω cm	10,9 Ω cm	6,2 Ω cm	2,5 Ω cm	1,6 Ω cm	2,9 Ω
—	85% Ag II + 15% Ruß Nr. 7	—	—	—	—	1 · 10 ⁻³ Ω cm	1 · 10 ⁻³ Ω
—	80% Ag II + 20% Ruß Nr. 7	—	—	—	—	5 · 10 ⁻³ Ω cm	1 · 10 ⁻³ Ω
—	75% Ag II + 25% Ruß Nr. 7	—	—	—	—	8 · 10 ⁻³ Ω cm	2 · 10 ⁻³ Ω

der spezifischen Widerstände gegen die in Atomprozenten ausgedrückten Wasserstoffgehalte aufgetragen sind. Die Korrelation ist, mit Ausnahme des «Ausreissers» Nr. 7, eindeutig.

Die rußartigen Kohlenwasserstoffe werden also bei zunehmendem Wasserstoffgehalt im Sinne unserer Untersuchungen praktisch zu Isolierstoffen. Dies wird durch die elektrischen Eigenschaften der *König-Helwigschen* Substanz bestätigt. Wie bereits früher erwähnt, entspricht sie der chemischen Formel $(C_1 H_{0,9})_n$ und enthält somit 47 Atomprocente Wasserstoff. Extrapoliert man die Regressionsgerade der Figur 12 bis auf diesen Wert, so ergibt sich ein zugehöriger spezifischer Widerstand von $5 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}$. *König* und *Helwig* fanden dafür, je nach der Wärmebehandlung, Werte zwischen 10^6 und $10^9 \Omega \text{ cm}$. Der extrapolierte Wert liegt also innerhalb dieser Schranken.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass nach Figur 12 der spezifische Pulverwiderstand von «wasserstofffreiem Ruß» etwa $0,1 \Omega \text{ cm}$ beträgt. Dieser Wert stimmt gut mit dem entsprechend gemessenen Pulverwiderstand von amorphem Kohlenstoff überein; in der *Tabelle V* findet sich dafür der Wert $0,4 \Omega \text{ cm}$. Der gefundene Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand und dem Wasserstoffgehalt wird somit nach oben wie nach unten bestätigt. Er funktioniert offenbar in weiten Grenzen und darf deshalb als starke Stütze zur Er-

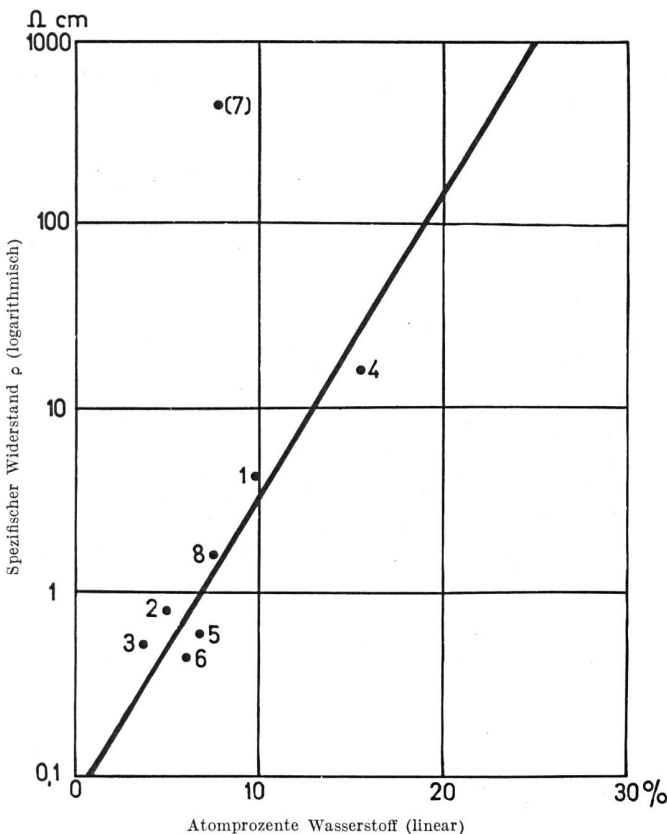


Fig. 12. Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischem Widerstand von 8 Rußsorten (bei $p = 100 \text{ g/mm}^2$)

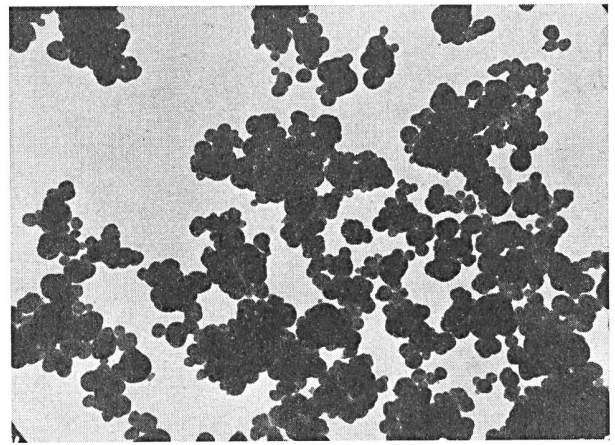


Fig. 13. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Ruß P-33. Vergrößerung $10\,000 \times$

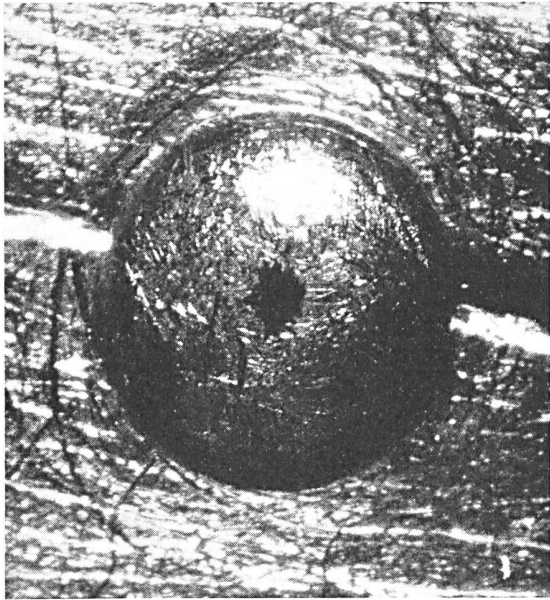
klärung der Entstehung, der Zusammensetzung sowie der elektrischen Eigenschaften der auf Silberkontakten festgestellten isolierenden Ablagerungen herangezogen werden.

d) *Kontaktwiderstände von künstlich mit Ruß verschlechterten Kontakten*

Die von sämtlichen Rußen mit Hilfe der Kontaktwaage ermittelten Kontaktwiderstände sind in der letzten Kolonne der *Tabelle VII* eingetragen. Mit dem Ruß Nr. 7 (P-33) ergeben sich Kontaktwiderstände von 200 bis 300 Ohm. Dies sind Werte, die vergleichbar sind mit den Kontaktwiderständen, die entstehen, wenn Kontakte künstlich mit Kontaktpulver verschlechtert werden (Mittelwert = 1000Ω , s. *Tabelle III*). Bisher waren die Widerstände solcher absichtlich verschlechterter Kontakte entweder fast durchwegs zu klein – einige Milliohm bei den verschiedenen Silberpulvern und höchstens einige Ohm bei Kohlenstoff, Graphit und Silber-Kohlenstoff-Mischungen – oder viel zu gross – bis zu einigen Megohm bei Graphitoxyd und syrischem Asphalt. Im Ruß P-33 besitzt man also ein Material, das bezüglich der elektrischen Eigenschaften gut mit dem Kontaktpulver übereinstimmt. Für die weiteren Untersuchungen benützten wir deshalb ausschliesslich diesen Ruß.

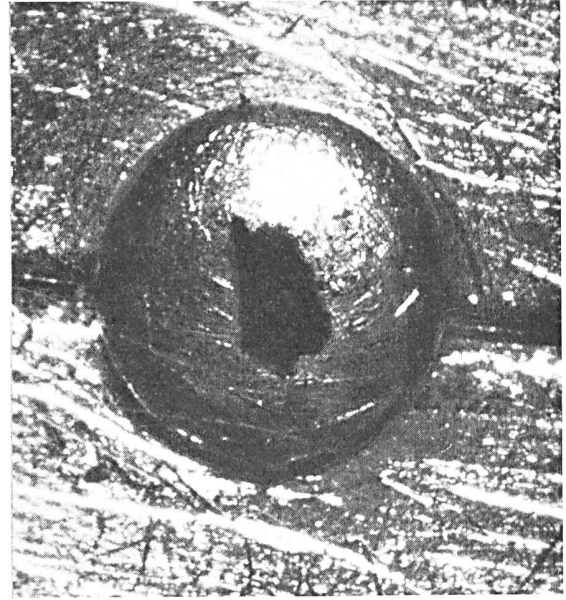
In der Figur 13 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme dieses Rußes wiedergegeben (Vergrößerung = $10\,000$ mal statt wie bisher $20\,000$ mal). Die mittlere Teilchengrösse wurde zu $0,15 \mu\text{m}$ bestimmt. Die kleinsten Teilchen sind etwa 10mal kleiner als der Durchschnitt, während die vereinzelt vorhandenen grössten Teilchen etwa 3mal grösser sind.

Bisher machten wir keine Angaben über das nähere Aussehen von künstlich verschlechterten Kontakten, obwohl sie verschiedentlich benützt worden sind. Dies sei nun anhand der Figuren 14 und 15 nachgeholt. Es handelt sich um Kontakte, die mit Ruß P-33 versehen sind. Der in der Figur 14a abgebildete Kontakt liefert (bei der Kontaktlast von 20 g) einen Widerstand von rund 100Ω .



a

Fig. 14. Kontakte mit künstlich aufgebrachtem Ruß P-33. Vergrößerung 25 ×
a) Kontaktwiderstand = 100 Ω



b

b) Kontaktwiderstand = 300 Ω (bei Kontaktlast = 20 g)

Der Rußfleck hat ungefähr die gleiche Ausdehnung wie die Kontaktzone des auf natürliche Weise schlecht gewordenen, in der Figur 1 abgebildeten Kontaktes. Die Figur 14b zeigt einen künstlich stark mit Ruß behafteten Kontakt, der einen Widerstand von 300 Ω aufweist. Er kann bezüglich der Ausdehnung der Rußschicht mit dem in der Figur 2 abgebildeten Kontakt verglichen werden. Dieser zeigte im Betrieb allerdings Kontaktwiderstände von 20...50 kΩ.

Schliesslich sind in den Figuren 15a und 15b Kontaktphotographien dargestellt, bei denen die Pulverstruktur des abgelagerten Materials durch die bei der Aufnahme angewendete stark diffuse Beleuchtung besonders deutlich hervortritt. Figur 15a zeigt nochmals, nun in 60facher Vergrößerung, einen Ausschnitt des bereits in Figur 14a abgebildeten Kontaktes. Der Ruß ist in der Mitte als grauer Fleck von etwa 1,5 cm Durchmesser sichtbar. Ihm ist in der Figur 15b ein auf *natürliche Weise* schlecht gewordener Kontakt gegenübergestellt, bei dem das ringförmig abgelagerte Kontaktpulver sehr deutlich hervortritt (gleicher Kontakt wie in Figur 2a). Eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Belägen dieser beiden Kontakte lässt sich nicht verkennen. Natürlich darf man nicht die Art der Ablagerung vergleichen, da beim künstlich verschlechterten Kontakt der Einfluss der elektrischen Beanspruchung fehlt. Diese Photographien zeigen, dass Messungen an künstlich verschlechterten Kontakten berechtigt sind und zu Vergleichen mit natürlich schlecht gewordenen Kontakten herangezogen werden können.

8. Elektrische Eigenschaften von Mischungen aus Ruß und Silberpulver

Nach den vorstehend beschriebenen Versuchen mit verschiedenen Rußsorten bleibt noch die Frage zu

beantworten, ob kolloides, dem Ruß beigegebenes Silber die elektrischen Eigenschaften wesentlich beeinflusst. Aus den früher durchgeführten Untersuchungen an silberhaltigen Mischungen ist anzunehmen, dass dies zutrifft, da der Silberanteil bisher stets zu einer starken Verminderung des elektrischen Widerstandes führte. Sollte dies auch bei Mischungen mit Ruß der Fall sein, so wäre damit bewiesen, dass im natürlichen Kontaktpulver die Silber- und Rußpartikel nicht nebeneinander liegen, sondern dass die Silberkörner von den rußartigen Substanzen mehr oder weniger eingehüllt sind. Die gute Leitfähigkeit der Silberkörner würde somit durch die isolierende Wirkung der Umhüllung zunichte gemacht. Dass diese Hypothese zumindest berechtigt ist, zeigt die entsprechende früher beschriebene Messung mit oberflächlich chloriertem Silber. Der Pulverwiderstand des Präparates «AgCl» ist einige 1000mal grösser als derjenige des entsprechenden Reinsilberpräparates Ag I (s. *Tabelle IV*). Die Widerstandszunahme ist in diesem Fall eindeutig auf die umhüllende isolierende Schicht aus Silberchlorid zurückzuführen.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen benutzten wir Mischungen von gefällttem kolloidem Silber (Präparat Ag II) mit Ruß P-33. Die Ergebnisse sind im unteren Teil der *Tabelle VII* zusammengestellt. Die elektrischen Widerstände betragen höchstens einige Milliohm. Daraus muss eindeutig gefolgert werden, dass die Silberpartikel des Kontaktpulvers durch isolierende kohlenstoffhaltige Schichten *umhüllt* sind; das Kontaktpulver besteht also nicht aus einem mechanischen Gemenge von Silber- und Rußpartikeln.

9. Der spezifische Widerstand des Kontaktpulvers

Die Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften des Kontaktpulvers wären unvollständig,

wenn nicht wenigstens eine näherungsweise Angabe über dessen spezifischen Widerstand gegeben werden könnte. Da eine direkte Bestimmung wegen der geringen zur Verfügung gestandenen Menge nicht vorgenommen werden konnte, versuchten wir dies auf indirekten Wegen. Dabei sind wir uns bewusst, dass es sich nicht um die Bestimmung exakter Werte, sondern nur um die Schätzung der Grössenordnung handeln kann.

Eine erste Möglichkeit ist bereits im Abschnitt über den spezifischen Widerstand der Ruße erwähnt, indem dort eine Korrelation zwischen dem spezifischen Widerstand und dem Wasserstoffgehalt gefunden wurde. Ferner kann man versuchen, den spezifischen Widerstand aus den Abmessungen der isolierenden Deckschichten, die sich auf schlecht gewordenen Kontakten vorfinden, zu berechnen. Die dritte, vielleicht am besten fundierte und deshalb hier zuerst besprochene Methode besteht darin, einen Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand der verschiedenen untersuchten «synthetischen» Kontaktpulver und dem entsprechenden Kontaktwiderstand R_K der künstlich damit verschlechterten Kontakte zu suchen.

Die zu verarbeitenden Daten sind in den *Tabellen IV, V und VII* enthalten. Es handelt sich um total 25 zusammengehörende Wertepaare des spezifischen Widerstandes ρ bei $p = 100 \text{ g/mm}^2$ und des Kontaktwiderstandes R_K bei der Kontaktlast $F = 20 \text{ g}$, nämlich 7 Silberpräparate, 5 Silber-Kohlenstoffmischungen, 10 Rußsorten einschliesslich Kohlenstoff und Graphitoxyd sowie 3 Silber-Ruß-Mischungen.

In der Figur 16 sind diese Wertepaare eingetragen. Die verschiedenen Stoffgruppen sind aus der Legende ersichtlich. Die Daten wurden rechnerisch verarbeitet

und daraus die ebenfalls eingezeichnete Regressionsgerade berechnet. Die statistische Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes vom spezifischen Widerstand beträgt (durch das Bestimmtheitsmass ausgedrückt) 91%. Dieser überraschend eindeutige Zusammenhang ergibt sich, obwohl hier Zahlenwerte benützt worden sind, die sich im sehr grossen Bereich von etwa 10 Zehnerpotenzen bewegen. Dabei repräsentieren sie die Eigenschaften ganz verschiedener Stoffgruppen: Metall-, Kohle- und Rußpulver verschiedener Korngrössen sowie Mischungen dieser Substanzen.

Aus der Figur 16 kann nun der spezifische Widerstand des Kontaktpulvers herausgelesen werden. Mit dem auf der Kontaktwaage gemessenen mittleren Kontaktwiderstand von 1000Ω (s. *Tabelle III*) ergibt sich ein erster spezifischer Widerstand von:

$$\rho_1 = 500 \Omega \text{ cm}$$

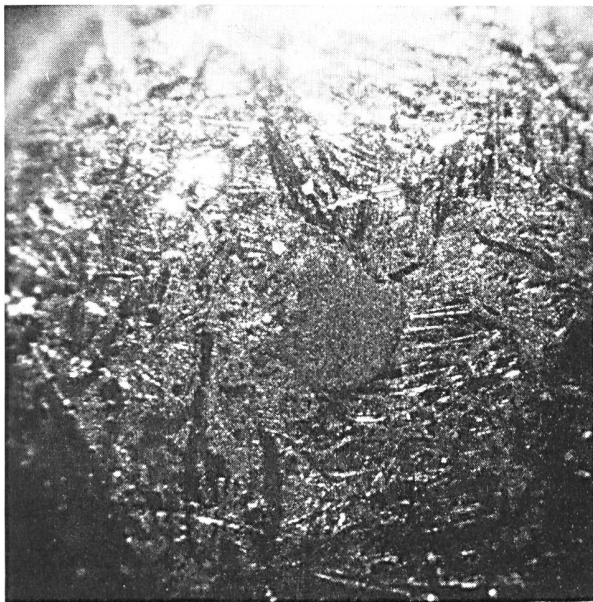
Für die zweite Berechnungsart, die von den Abmessungen des auf der Kontaktoberfläche abgelagerten isolierenden Pulvers ausgeht, dienen die in den Figuren 2a, 2b und 15b abgebildeten Einzelkontakte. Wie bereits früher beschrieben, muss man annehmen, dass der grosse Kontaktwiderstand erst dann entsteht, wenn das ringförmig abgelagerte Pulver eine gewisse Höhe erreicht, d. h. sobald sich die Kontaktkalotten nicht mehr direkt berühren. Die sich ausbildende neue Berührungsfläche ist ein Kreisring, der allerdings nicht eben ist. Die zur Berechnung notwendigen Angaben entnehmen wir aus der Figur 15b:

lineare Vergrösserung: $V = 60$

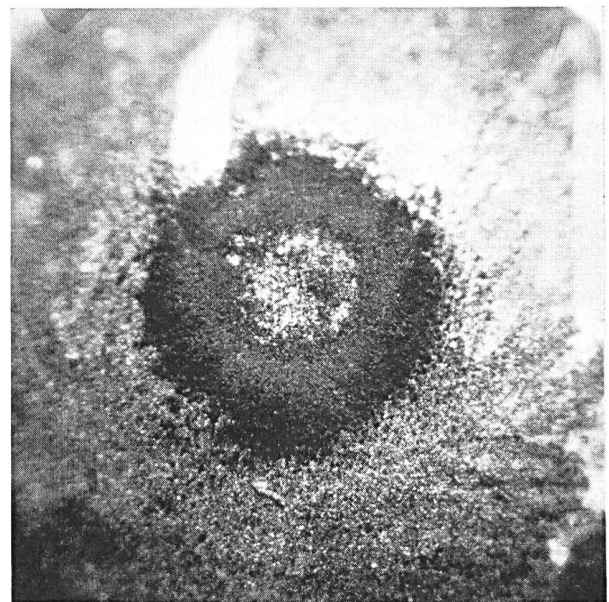
äusserer Kreisringdurchmesser: $d_a = 2,8 \text{ cm}$

innerer Kreisringdurchmesser: $d_i = 1,9 \text{ cm}$

Kreisringfläche: $A = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$



a



b

Fig. 15. Vergleichsaufnahmen von künstlich und natürlich schlecht gewordenen Kontakten. Vergrösserung $60 \times$, stark diffuse Beleuchtung
a = künstlich berufter Kontakt (gleicher Kontakt wie in Fig. 14a), Kontaktwiderstand = 100Ω
b = natürlich schlecht gewordener Kontakt (gleicher Kontakt wie in Fig. 2a), Kontaktwiderstand = $10\,000 \Omega$

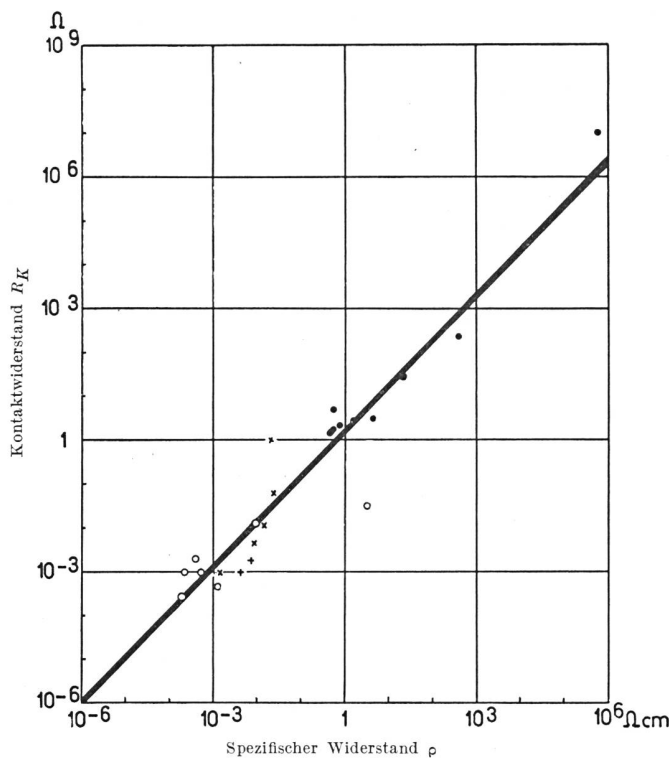


Fig. 16. Zusammenhang zwischen spezifischem Pulverwiderstand ρ und Kontaktwiderstand R_K

Legende:

- = Kohlenstoff, Graphitoxyd und Ruß
- o = Silberpräparate
- × = Silber-Kohlenstoff-Mischungen
- + = Silber-Ruß-Mischungen

Druck auf Pulverschicht: $p = 100 \text{ g/mm}^2$

Kontaktlast: $F = 20 \text{ g}$

mittlere Höhe l der wirksamen Pulverschicht
(Schätzung: je Kontakt 10mal den Durchmesser D der sichtbaren Körnchen, wobei $D = 0,02 \text{ cm}$):

$$l = \frac{20 D}{V} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Kontaktlast unter Betriebsbedingung: $F = 20 \text{ g}$

Kontaktdruck (= Druck auf das Pulver):

$$p = \frac{F}{A} = 200 \text{ g/mm}^2$$

Kontaktwiderstand unter Betriebsbedingung:

$$R_K \approx 10\,000 \text{ } \Omega$$

spezifischer Pulverwiderstand ρ' ,

gültig bei $p = 200 \text{ g/mm}^2$:

$$\rho' = R_K \frac{A}{l} = 1400 \text{ } \Omega \text{ cm}$$

Der auf $p = 100 \text{ g/mm}^2$ reduzierte Pulverwiderstand, wobei die Druckabhängigkeit gleich wie bei der Rußsorte Nr. 7 angenommen wird (s. graphische Auswertung in Figur 11; KP = Kontaktpulver), beträgt:

$$\rho_2 = 2000 \text{ } \Omega \text{ cm}$$

Während die Werte ρ_1 und ρ_2 wenigstens in der gleichen Größenordnung liegen, liefert die Beziehung zwischen dem spezifischen Pulverwiderstand und dem Wasserstoffgehalt einen scheinbar viel zu

hohen Wert. Extrapoliert man nämlich in der Figur 12 bis zu einem Wasserstoffgehalt von 50% (entsprechend dem Atomverhältnis C:H = 1:1), so ergibt sich daraus für den spezifischen Widerstand des Kontaktpulvers:

$$\rho_3 = 10^7 \text{ } \Omega \text{ cm}$$

Dieser Wert ist offensichtlich viel zu gross. Vermutlich stimmt er nur für die kohlenstoffhaltige Komponente des Kontaktpulvers, da der in Figur 12 dargestellte Zusammenhang ausschliesslich für unvermischte Ruße gilt. Im Kontaktpulver ist aber 70...75% Silber enthalten. Nach den gewonnenen Erkenntnissen sind die Silberpartikel von Kohlenstoffverbindungen umhüllt. Es ist denkbar, dass diese Hüllen unter dem Drucke der Kontaktlast zum Teil weggequetscht oder zerrissen werden [24], wodurch ihre isolierende Wirkung wegfällt.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Überlegungen, dass für den spezifischen Widerstand des Kontaktpulvers folgender, für $p = 100 \text{ g/mm}^2$ gültiger mittlerer Wert angenommen werden darf:

$$\rho \approx 1000 \text{ } \Omega \text{ cm}$$

Zum Schluss dieses Abschnittes möchten wir noch kurz auf eine beinahe spekulative Überlegung eingehen. Bestimmt man nämlich rückwärts aus dem ermittelten spezifischen Widerstand $\rho = 1000 \text{ } \Omega \text{ cm}$ mit Hilfe der Figur 12 den Wasserstoffgehalt des Kontaktpulvers, so erhält man dafür rund 25%. Dies ist ein Wert, der auch vom chemischen Standpunkt aus als durchaus plausibel angesehen werden darf, um so mehr als die quantitative Mikroanalyse, die einen Wert von 50% ergab, aus früher erwähnten Gründen mit einer gewissen Unsicherheit bezüglich des Wasserstoffgehaltes behaftet ist.

Die Frage, ob der Wasserstoffgehalt 50 oder 25% betrage, ist jedoch nur von sekundärer Bedeutung. Als Hauptergebnis der chemischen Untersuchungen ist ja in erster Linie die Tatsache zu würdigen, dass im Kontaktpulver überhaupt eine kohlenwasserstoffhaltige Komponente enthalten ist, deren Ursprung unzweifelhaft in den organischen Dämpfen der Atmosphäre, in der die Kontakte arbeiten, liegt.

Schlussbetrachtung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich auf Silberkontakten isolierende Deckschichten bilden können, die auf den Einfluss organischer Dämpfe zurückzuführen sind. Die Analyse des auf solchen Kontakten gefundenen Materials, des sogenannten Kontaktpulvers, ergibt, dass es 70...75% Silber, etwa 10% Kohlenstoffverbindungen sowie einige Prozente Silberchlorid enthält. Somit besteht eine Analogie zu den von den Bell-Laboratorien untersuchten isolierenden Pulvern von Palladiumkontakten, in denen Palladium und organische Substanzen gefunden wurden.

Aus den elektrischen Eigenschaften des Kontaktpulvers und seiner Komponenten ergibt sich weiterhin, dass nicht etwa Kohlenstoff, sondern Kohlen-

stoffverbindungen für die grossen Kontaktwiderstände verantwortlich sind. Dabei zeigen sich gewisse Parallelen gegenüber Ruß von hohem Wasserstoffgehalt. Ferner steht fest, dass sich die organische Komponente über die Gasphase bildet, wobei die zwischen den Kontakten auftretenden Glimmentladungen eine wichtige Rolle spielen.

Die durchgeführten Untersuchungen betreffen natürlich nur ein Teilgebiet des Verhaltens von elektrischen Kontakten in Gegenwart von organischen Dämpfen. Wie hauptsächlich die amerikanischen Forschungsergebnisse zeigen, ist die Bildung von isolierenden Deckschichten an bestimmte Bedingungen geknüpft, die hier nicht näher erörtert und untersucht wurden. Eines geht aber aus allen diesen Untersuchungen deutlich hervor, dass mit der zunehmenden Verwendung von Kunststoffen in der Fernmeldetechnik dem Problem des Einflusses organischer Dämpfe vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt werden muss, selbst dann, wenn die Gefahr von Kontaktstörungen nur latent vorhanden ist. Unter Umständen genügt vielleicht ein einziger ungünstiger Faktor, um die schädliche Aktivierung der Kontakte stark zu fördern. Aus diesem Grunde glauben wir, dass alles unternommen werden sollte, um die Verseuchung der Atmosphäre durch organische Dämpfe möglichst zu hemmen. Dies muss durch geeignete Materialauswahl erreicht werden, angefangen von den in den Telephonzentralen verlegten Bodenbelägen und den zu ihrer Pflege verwendeten Reinigungsmitteln, bis zu den Drahtisolierungen und den Kunststoffbestandteilen der Relais.

*

Die vorliegenden Ergebnisse sind aus der Zusammenarbeit des physikalischen und des chemischen Laboratoriums der Forschungs- und Versuchsanstalt PTT hervorgegangen. Ausserdem erhielten wir von verschiedenen Institutionen und Firmen des In- und Auslandes wertvolle Anregungen und Hinweise. Allen, die am Zustandekommen dieser Arbeit irgendwie beteiligt waren, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Bibliographie

- [1] *Leich, K.* Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen in elektrischen Anlagen. *Elektro-Post* **5** (1952), 108.
- [2] *Werner, O.* Werkstoffprüfung in der Elektrotechnik. *ETZ* **73** (1952), 159.
- [3] *Germer, L.H.* Arcing at electrical contacts on closure. Part IV: Activation of contacts by organic vapor. *J. Appl. Phys.* **25** (1954), 332.
- [4] *Gumley, R.H.* Contact phenomena in sealed containers. *Bell Lab. Rec.* **32** (1954), 226.
- [5] *Kisliuk, P.P.* Arcing at telephone relay contacts. *Bell Lab. Rec.* **34** (1956), 218.
- [6] *Keefer, H.J.* Dust on relay contacts. *Bell Lab. Rec.* **35** (1957), 25.
- [7] *Keefer, H.J.* and *R.H. Gumley.* Relay contact behaviour under non-eroding circuit conditions. *Bell Syst. Techn. J.* **37** (1958), 777.
- [8] *Germer, L.H.* and *J.L. Smith.* Activation of electrical contacts by organic vapors. *Bell Syst. Techn. J.* **36** (1957), 769.
- [9] *Hermance, H.W.* and *T.F. Egan.* Organic deposits on precious metal contacts. *Bell Syst. Techn. J.* **37** (1958), 739.
- [10] *Germer, L.H.* and *J.L. Smith.* Organic vapor and relay contacts. *Bell Lab. Rec.* **36** (1958), 122.
- [11] *Germer, L.H.* Physical processes in contact erosion. *J. Appl. Phys.* **29** (1958), 1067.
- [12] *Keil, A.* Eine spezifische Korrosionserscheinung an Wolfram-Kontakten. *Werkstoffe und Korrosion* **3** (1952), 263.
- [13] *R. Schier.* Kontakte aus hochschmelzenden Pulvermetallen. *Der Ing. der Deutschen Bundespost* Nr. 5 (1958), 121.
- [14] *Marsch, O.* Korrosion an Metalloberflächen unter natürlichem und künstlichem Tropenklima. *Werkstoffe und Korrosion* **8** (1957), 688.
- [15] *John, S.* Die Fernmessung II. Karlsruhe, 1957, 146.
- [16] *Gerber, Th.* Kontaktmetalle und Relaiskontakte – Eigenschaften und vergleichende Untersuchungen. *Techn. Mitt.* PTT 1955, Nr. 3, S. 89...114.
– Propriétés et essais comparatifs de contacts de relais. *Bull. techn. PTT* 1956, No 1, p. 1...26.
- [17] *Mauch, H.* Die Identifizierung chemischer Stoffe mit Röntgenstrahlen (Feinstrukturuntersuchungen). *Techn. Mitt.* PTT 1957, Nr. 2, S. 67...76.
- [18] Bericht Nr. 12.1391 der Forschungs- und Versuchsanstalt PTT vom 21. 3. 1957.
- [19] Bericht Nr. 12.1387 der Forschungs- und Versuchsanstalt PTT vom 7. 3. 1957.
- [20] *Holm, R., F. Guldenpfennig, E. Holm, R. Störmer.* Untersuchungen über ruhende, gestört metallische Kontakte und über Kontakte mit Fremdschichten. *Wiss. Veröff. Siemens-Werk* 10/4 (1931), 20.
- [21] *Skaupy, F.* und *O. Kantorowicz.* Die elektrische Leitfähigkeit pulverförmiger Metalle unter Druck. *Metallwirtschaft* **10**, (1931), 45.
- [22] *Kantorowicz, O.* Zur Leitfähigkeit gepresster Metallpulver. *Ann. der Physik* **12** (1932), 1.
- [23] *Brunner, J.* und *H. Hammerschmid.* Über die elektrische Leitfähigkeit gepresster Graphitpulver. *Elektrochemie* **40** (1934), 60.
- [24] *Holm, R.* *Electric Contacts Handbook.* Berlin, 1958. § 36.
- [25] Bericht Nr. 11.357 der Forschungs- und Versuchsanstalt PTT vom 8. 3. 1957.
- [26] *Clauss, A., R. Plass, H.-P. Boehm, U. Hofmann.* Untersuchungen zur Struktur des Graphitoxids. *Z. für anorg. u. allg. Chemie* **291** (1957), 205.
- [27] *König, H.* und *G. Helwig.* Über dünne aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen- oder Ionenbeschuss gebildete Schichten. *Z. für Physik* **129** (1952), 491.
- [28] *Germer, L.H.* and *F.E. Haworth.* A low voltage discharge between very closed electrodes. *Phys. Rev.* **73** (1948), 1121.
- [29] *Germer, L.H.* and *F.E. Haworth.* Erosion of electrical contacts on make. *J. Appl. Phys.* **20** (1949), 1085.
- [30] *Germer, L.H.* Heat dissipation at the electrodes of a short electric arc. *Bell Syst. Techn. J.* **30** (1951), 933.
- [31] *Germer, L.H.* Arcing at electrical contacts on closure. Part I: Dependence upon surface conditions and circuit parameter. *J. Appl. Phys.* **22** (1951), 955.
- [32] *Germer, L.H.* Arcing at electrical contacts on closure. Part II: The initiation of an arc. *J. Appl. Phys.* **22** (1951), 1133.
- [33] *Germer, L.H.* and *J.L. Smith.* Arcing at electrical contacts on closure. Part III: Development of an arc. *J. Appl. Phys.* **23** (1952), 553.
- [34] *Borchert, L.* Ursachen der Zerstörung von schwachbelasteten Kontakten der Nachrichtentechnik und Kontaktschutz durch eine Funkenlöschung. *ETZ-A* **78** (1957), 702.