

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88116746.4

22 Anmeldetag: 10.10.88

51 Int. Cl.⁴: **C22C 1/10 , C22C 1/04 ,
 C22C 5/06 , C22C 5/08 ,
 C22C 30/00 , B22F 3/16 ,
 B22F 9/30 , H01H 1/02**

30 Priorität: 09.10.87 DE 3734178

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 12.04.89 Patentblatt 89/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT CH DE ES FR GB IT LI

71 Anmelder: **DODUCO GMBH + Co Dr. Eugen
 Dürrwächter
 Im Altgefäll 12
 D-7530 Pforzheim(DE)**

72 Erfinder: **Michal, Roland, Dr. Dipl.-Ing.
 Krähenstrasse 8
 D-7530 Pforzheim(DE)
 Erfinder: **Saeger, Karl E., Dr. Dipl.-Phys.
 Gartenweg 64
 D-7530 Pforzheim(DE)****

74 Vertreter: **Twelmeier, Ulrich, Dipl.Phys. et al
 Westliche Karl-Friedrich-Strasse 29-31
 D-7530 Pforzheim(DE)**

54 **Pulvermetallurgisch hergestellter Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber mit Graphit und Verfahren zu seiner Herstellung.**

57 Es wird ein pulvermetallurgisch hergestellter Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber mit 2 bis 7 Gew.-% Graphit beschrieben, welcher zur Steigerung der Festigkeit einen Zusatz aus 0,5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Unedelmetalle enthält, die in höchstens $5 \cdot 10^{-10}$ mm³ großen Teilchen in gleichmässiger Verteilung im Werkstoff vorliegen. Vorzugsweise wird ein solcher Werkstoff hergestellt aus einem Legierungspulver, welches das Silber und das oder die Unedelmetalle in Form einer durch Sprühpyrolyse hergestellten Ausscheidungslegierung enthält.

EP 0 311 134 A1

Pulvermetallurgisch hergestellter Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber mit Graphit und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung geht aus von einem pulvermetallurgisch hergestellten Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber mit 2 bis 7 Gew.-% Graphit und mit einem die Festigkeit des Werkstoffes steigernden Zusatz.

Verbundwerkstoffe aus Silber mit 2 bis 7 Gew.-% Graphit finden für elektrische Kontakte in Leistungsschaltern und in Leitungsschutzschaltern Verwendung. Kontaktstücke aus Silber-Graphit verbinden für diesen Verwendungszweck eine geringe Neigung, in der üblicherweise eingesetzten Kontaktwerkstoffpaarung Silber-Graphit gegen Kupfer oder gegen versilbertes Kupfer mit dem gegenüberliegenden Kontaktstück zu verschweißen, mit einem geringen Kontaktwiderstand nach einer Lichtbogeneinwirkung auf die kontaktgebende Fläche. Nachteilig ist allerdings, dass Kontaktstücke aus Silber-Graphit einem verhältnismässig hohen Abbrand unterliegen. Das führt dazu, dass mit zunehmenden Schaltzahlen die Schaltkammer, in der die Kontaktstücke untergebracht sind, durch Silber, welches unter Lichtbogeneinwirkung verdampft, metallisiert wird und durch freigesetzten Graphit verrußt. Dadurch sinkt die Spannungsfestigkeit der Schaltkammer.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die elektrische Lebensdauer von Kontaktstücken aus Silber-Graphit zu verlängern. So ist es bekannt, dem Werkstoff ungefähr 5 Gew.-% Kupferoxid (CuO) zuzusetzen (DE-Z "Elektrische Energie-Technik" 26, (1981) Heft 2, Seite 9-15). Ein Zusatz von Kupferoxid kann zwar die Lebensdauer verlängern, hat jedoch auch Nachteile, weil er die Lötbarkeit der Kontaktstücke verschlechtert und thermisch nicht besonders stabil ist, so dass die Kontaktstücke elektrisch nicht sehr hoch belastbar sind.

Ein anderer Vorschlag geht dahin, Kontaktstücke aus einem Silber-Kupfer-Graphit-Faserverbundwerkstoff herzustellen, indem in ein Doppelmantelrohr, dessen innere Wand aus Kupfer und dessen äußere Wand aus Silber besteht, Graphitpulver eingefüllt wird; das Doppelmantelrohr wird verschlossen und durch Strangpressen in einen dünneren Stab umgeformt, welcher anschließend in kürzere Stücke zerteilt wird, die man in ein Silberrohr steckt, welches an den Enden verschlossen und erneut durch Strangpressen umgeformt wird. In mehreren solchen Schritten kommt man auf diese Weise zu einem Kontaktwerkstoff mit feiner Faserstruktur (K. Müller und D. Stöckel "THE IRE PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF SILVER-BASED COMPOSITE CONTACT MATERIALS" Proceedings of the 13. International Conference on

Electric Contact Phenomena, Chicago, 1984, S. 237-242). Aus einem solchen Faserverbundwerkstoff hergestellte elektrische Kontakte verbinden in zufriedenstellender Weise hinreichend geringe Verschweißneigung mit niedrigem Kontaktwiderstand und niedrigem Abbrand; nachteilig ist jedoch, dass derartige Werkstoff durch ein sehr aufwendiges Verfahren hergestellt werden müssen, so dass sie trotz ihrer guten Eigenschaften bisher wenig praktische Anwendung gefunden haben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber mit Graphit und einem die Festigkeit des Werkstoffes steigernden Zusatz verfügbar zu machen, in welchem sich niedriger Kontaktübergangswiderstand, geringe Verschweißneigung und geringer Abbrand (hohe Lebensdauer) in ähnlich vorteilhafter Weise miteinander verbinden wie in dem bekannten Silber-Kupfer-Graphit-Faserverbundwerkstoff; der neue Kontaktwerkstoff soll jedoch wirtschaftlicher herstellbar sein als der bekannte Faserverbundwerkstoff.

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Werkstoff mit den im Patentanspruch 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass man die Lebensdauer von Kontaktstücken aus einem Silber-Graphit-Werkstoff ohne Nachteil für den Kontaktwiderstand verbessern kann, wenn man einen Unedelmetallzusatz zum Werkstoff verwendet und dafür sorgt, dass dieser sehr fein verteilt im Werkstoff vorliegt, nämlich in höchstens $5 \cdot 10^{-10} \text{ mm}^3$, vorzugsweise höchstens $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ mm}^3$ großen Teilchen. Für die Teilchengrößen wurde eine Volumenangabe gewählt, weil die Teilchen in unterschiedlicher Form vorliegen können, sowohl in Form von Teilchen, deren Durchmesser in alle Richtungen in derselben Größenordnung liegen, als auch in Form von langgestreckten Teilchen.

Der Werkstoff soll wenigstens 0,5 Gew.-% eines Unedelmetalls enthalten, um eine nennenswerte Festigkeitssteigerung bewirken zu können. Der Werkstoff soll aber nicht mehr als 50 Gew.-% eines oder mehrerer Unedelmetalle enthalten, da sonst ein zu starker Anstieg des Kontaktwiderstandes, insbesondere durch Bildung von Unedelmetalloxiden auftritt.

Der Graphitzusatz soll die Verschweißneigung reduzieren und soll deshalb nicht weniger als 2 Gew.-% betragen. Er soll andererseits nicht mehr als 7 Gew.-% betragen, da sonst die Festigkeit des Werkstoffes herabgesetzt wird und der Abbrand ansteigt.

Als Unedelmetalle eignen sich besonders eines oder mehrere der Metalle aus der Gruppe Kupfer, Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Wolfram und Molybdän, wobei Kupfer besonders bevorzugt ist und der Anteil des Unedelmetalls im Werkstoff vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% beträgt.

Im Hinblick auf die angestrebte Festigkeitssteigerung des Werkstoffes ist es von Vorteil, als Unedelmetalle solche auszuwählen, die bei niedriger Temperatur mit Silber keine Legierung oder allenfalls eine Ausscheidungslegierung bilden und dadurch eine Härtung des Werkstoffes bewirken. In diesem Zusammenhang sind namentlich auf die Unedelmetalle Kupfer und Nickel hingewiesen. Ausserdem ist es von Vorteil, als Unedelmetalle solche auszuwählen, die eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit haben. Als optimaler Unedelmetallzusatz erweist sich nach den vorstehend erwähnten Auswahlkriterien das Kupfer, wobei ein Teil des Kupfers, vorzugsweise nur ein Anteil von 2 bis 3 Gew.-% am Werkstoff, als Kupferoxid (CuO) vorliegen darf, wodurch die Sicherheit gegen ein Verschweißen der Kontaktstücke erhöht wird. Wegen des gleichzeitigen beachtlichen Kupferanteils besteht keinerlei Notwendigkeit, den Kupferoxidanteil so hoch anzusetzen wie bei den zum Stand der Technik gehörenden Silber-Kupferoxid-Graphit-Kontaktwerkstoffen, so dass dessen Nachteile für einen erfindungsgemäßen Kontaktwerkstoff mit geringem Kupferoxidanteil nicht zutreffen.

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe können zumindest prinzipiell wie herkömmliche Silber-Graphit-Werkstoffe auf pulvermetallurgischem Wege durch Pressen von Pulvermischungen, Sintern und Nachverdichten hergestellt werden, wenn man sehr feinkörniges (mittlere Teilchengröße kleiner als ca. $0,5 \mu\text{m}$) Silberpulver, Kupferpulver und Graphitpulver miteinander mischt, zu Formkörpern preßt, sintert und nachverdichtet, wobei die Verdichtung so stark sein sollte, dass das Porenvolumen des Werkstoffes nicht mehr als 2 % beträgt.

Ein besonders vorteilhaftes Verfahren zum Herstellen des erfindungsgemäßen Werkstoffes ist jedoch Gegenstand des Patentanspruches 13. Vorteilhafte Weiterbildungen dieses Verfahrens sind in den weiteren Unteransprüchen angegeben. Nach diesem Verfahren werden nicht ein Silberpulver, ein Unedelmetallpulver und ein Graphitpulver miteinander gemischt und zu Formkörpern gepreßt, sondern es wird zunächst ein Pulver einer Ausscheidungslegierung aus Silber mit dem Unedelmetall hergestellt und dieses mit Graphitpulver gemischt; daraus werden dann Formkörper gepreßt, gesintert und nachverdichtet, wobei die Verdichtung so stark sein sollte, dass das Porenvolumen weniger als 2% beträgt. Ein besonders geeignetes Verfahren zum Gewinnen eines solchen Legierungspulvers ist die Sprühpyrolyse (US-A-3 510

291, EP-0012 202 A1, DE-29 29 630 C2). Dabei wird eine Lösung, welche ein Silbersalz und ein oder mehrere Unedelmetallsalze gelöst enthält, in ein heißes Reaktionsgefäß eingesprüht. Darin werden die Salze zersetzt und das Lösungsmittel verdampft und es fällt ein außerordentlich feinkörniges Legierungspulver aus, welches für die Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes besonderes geeignet ist.

Ausführungsbeispiele:

1. Durch Verdüsen einer schmelzflüssigen Legierung aus Silber mit 20 Gew.-% Kupfer wird ein AgCu20 -Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens $10 \mu\text{m}$ erzeugt. 96 Gew.-% Teile dieses Legierungspulvers werden mit 4 Gew.-% Teilen eines feinen Graphitpulvers (mittlere Teilchengröße ungefähr $1 \mu\text{m}$) gemischt. Aus der Pulvermischung werden durch kalisostatisches Pressen mit einem Druck von $5 \cdot 10^{-7} \text{ N.m}^{-2}$ Formkörper gepreßt, bei einer Temperatur von 700°C eine Stunde lang in Stickstoffatmosphäre gesintert und anschließend durch Strangpressen mit einem Umformverhältnis von 30:1 unter Nachverdichtung zu einem flachen Rechteckprofil umgeformt.

2. Eine gemeinsame Lösung von Silbernitrat und Kupfernitrat in Wasser wird mittels eines inerten Treibgases (z.B. Argon) in ein heißes Reaktionsgefäß eingesprüht, dessen Wandtemperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Silbers und unterhalb der Schmelztemperatur des Kupfers liegt, beispielsweise bei 950°C , und in dem eine inerte Atmosphäre (z.B. Argon) vorliegt. In dem heißen Reaktionsgefäß zerfallen das Silbernitrat und das Kupfernitrat, das Wasser verdampft, und das freiwerdende Silber und Kupfer verbinden sich zu kleinen Teilchen, die ausfallen und ausgetragen werden. Es entsteht auf diese Weise ein Silber-Kupfer-Legierungspulver mit einer mittleren Teilchengröße von ungefähr $1 \mu\text{m}$, wobei sich die Legierungszusammensetzung nach dem Gehalt der Lösung an Silbernitrat und Kupfernitrat richtet. Dieses Silberlegierungspulver kann wie im ersten Beispiel mit Graphitpulver gemischt und weiterverarbeitet werden.

Ansprüche

1. Pulvermetallurgisch hergestellter Werkstoff für elektrische Kontakte aus Silber mit 2 bis 7 Gew.-% Graphit und mit einem die Festigkeit des Werkstoffes steigernden Zusatz, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz aus 0,5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Unedelmetalle besteht, die in

Teilchen mit Teilchengrößen von höchstens $5 \cdot 10^{-10}$ mm³ in gleichmässiger Verteilung im Werkstoff vorliegen.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Unedelmetall-Teilchen kleiner als $0,5 \cdot 10^{-10}$ mm³ sind.

3. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass auch das Silber in höchstens $5 \cdot 10^{-10}$ mm³, vorzugsweise höchstens $0,5 \cdot 10^{-10}$ mm³ großen Teilchen vorliegt.

4. Werkstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Unedelmetallanteil 10 bis 25 Gew.-% beträgt.

5. Werkstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Unedelmetalle eines oder mehrere der Metalle aus der Gruppe Kupfer, Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Wolfram und Molybdän ausgewählt sind.

6. Werkstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Unedelmetalle solche ausgewählt sind, deren Schmelzpunkt über dem von Silber liegt.

7. Werkstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Unedelmetalle solche ausgewählt sind, die bei 20° C eine elektrische Leitfähigkeit von wenigstens $10 \text{ m}\Omega^{-1}\text{mm}^{-2}$ haben.

8. Werkstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Unedelmetalle solche ausgewählt sind, die bei 20° C mit Silber keine Legierung oder allenfalls eine Ausscheidungslegierung bilden.

9. Werkstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Unedelmetall Kupfer ausgewählt ist.

10. Werkstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Kupfers als Kupferoxid (CuO) vorliegt.

11. Werkstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sein Porenvolumen weniger als 2 % beträgt.

12. Verfahren zum Herstellen eines Werkstoffs gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Pulver aus einer Ausscheidungslegierung von Silber mit dem Unedelmetall hergestellt wird, das Legierungspulver mit Graphitpulver gemischt, die Pulvermischung zu Formkörpern gepreßt, die Formkörper gesintert und nachverdichtet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper durch kaltisostatisches Pressen gebildet werden.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper durch Strangpressen nachverdichtet werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Legierungspulver durch ein Reaktionssprühverfahren er-

zeugt wird, und zwar durch gleichzeitiges Versprühen einer ein Silbersalz und ein oder mehrere Unedelmetallsalze enthaltenden Lösung in einem heißen Reaktionsgefäß.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 88116746.4
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	METALS HANDBOOK, Ninth Edition, Vol. 3, Dezember 1980, Metals Park, Ohio W.H.CUBBERLY et al. "Electric-Contact Materials" Seiten 662,672-681 * Seite 673,679,680, insbesondere Spalte 2, Zeilen 24-27; Spalte 3, Zeilen 15-19 * --	1,5-8, 12-14	C 22 C 1/10 C 22 C 1/04 C 22 C 5/06 C 22 C 5/08 C 22 C 30/00 B 22 F 3/16 B 22 F 9/30 H 01 H 1/02
X,P	US - A - 4 699 763 (SINHAROY) * Spalte 1, Zeile 41 - Spalte 2, Zeile 4; Spalte 4, Zeilen 16,17,26,28 * --	1,5-9, 12	
A	GB - A - 1 059 872 (MITSUO) * Seite 1, Zeilen 13-25 * --	1,15	
A	DE - A - 2 141 409 (ZENTRALNIJ ORDENA) * Patentansprüche * --	1,12	
A	CH - A - 301 201 (LICENTIA) * Seite 2, Zeilen 10-18 * ----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 12-01-1989	Prüfer ONDER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			