(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 414 709 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **21.07.93 Patentblatt 93/29**

(51) Int. Cl.[5] : **C22C 1/04,** C22C 32/00, C22C 5/06, H01H 1/02

(21) Anmeldenummer : **89904519.9**

(22) Anmeldetag : **19.04.89**

(86) Internationale Anmeldenummer : **PCT/DE89/00239**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer : **WO 89/10417 02.11.89 Gazette 89/26**

(54) **SINTERKONTAKTWERKSTOFF AUF SILBERBASIS ZUR VERWENDUNG IN SCHALTGERÄTEN DER ENERGIETECHNIK, INSBESONDERE FÜR KONTAKTSTÜCKE IN NIEDERSPANNUNGSSCHALTERN.**

(30) Priorität : **20.04.88 DE 3813311**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **06.03.91 Patentblatt 91/10**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **21.07.93 Patentblatt 93/29**

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

(56) Entgegenhaltungen :
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, Nr. 77 (C-159), 30 März 1983; & JP-A-589952 (Sumitomo Denki Kogyo K.K.) 20-01-1983
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 11, Nr. 273 (C-445), 04 September 1987; & JP-A-6277439 (Toshiba Corp.) 09-04-1987

(73) Patentinhaber : **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
Wittelsbacherplatz 2
W-8000 München 2 (DE)

(72) Erfinder : **HAUFE, Wolfgang**
Zum Sportplatz 29
W-8521 Hessdorf (DE)
Erfinder : **GROSSE, Joachim, Dipl.-Phys.**
In der Reuth 126
W-8520 Erlangen (DE)
Erfinder : **ROTHKEGEL, Bernhard**
verstorben (DE)

EP 0 414 709 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Sinterkontaktwerkstoff auf Silberbasis zur Verwendung in Schaltgeräten der Energietechnik, insbesondere für Kontaktstücke in Niederspannungsschaltern, bestehend aus Silber und weiteren Wirkkomponenten, die ein höherschmelzendes Metall, eine Metallegierung und/oder eine Metallverbindung als Wirkkomponente umfassen. Unter Schaltgeräten der Energietechnik sind in vorliegendem Fall ausschließlich Luftschaltgeräte zu verstehen.

Für Kontaktstücke in Schaltgeräten der Energietechnik, z.B. in Leistungsschaltern sowie in Gleichstrom- und Hilfsschützen, haben sich Kontaktwerkstoffe des Systems Silber-Metall (AgMe) seit langem bewährt. Einen wesentlichen Anteil an diesen Kontaktwerkstoffen hat in der Vergangenheit das System Silber-Nickel (AgNi) gehabt. Die vorteilhaften Eigenschaften von Silber-Nickel in Kontaktsystemen sind bekannt und zusammen mit den Prüfmethoden für Kontaktwerkstoffe beispielsweise in Int. J. Powder Metallurgy and Powder Technology, Vol. 12 (1976), P 219 - 228 beschrieben.

Es wurde aber vor einiger zeit erkannt, daß Nickelstaub karzinogene Wirkungen hat. Deshalb sind Bestrebungen im Gange, für Schützanwendungen das Nickel durch ein anderes Metall oder eine Metallegierung bzw. eine Metallverbindung zu ersetzen. Diese neuen Werkstoffe müssen jedoch ein ähnliches Kontakteigenschaftsspektrum wie AgNi-Werkstoffe aufweisen.

Aus der JP-A-589 952 ist ein Sinterkontaktwerkstoff auf Silberbasis bekannt, der neben Silber wenigstens ein Nitrid aus der Gruppe der Metalle Titan (Ti), Zirkon (Zr), Niob (Nb), Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Vanadium (V) oder Tantal (Ta), weiterhin ein Metall aus der Gruppe von Nickel (Ni), Eisen (Fe) oder Kobalt (Co) sowie insbesondere Graphit enthält. Schließlich wird in der JP-A-627 7439 ein Kontaktwerkstoff für Vakuumschalter beschrieben, der neben Silber (Ag) und/oder Kupfer (Cu) als Grundwerkstoff, einem Hilfsmetall aus der Gruppe von Kobalt (Co), Eisen (Fe) und Nickel (Ni) weitere hochschmelzende Komponenten wie WC, MoC, Cr_3C_2, TiC, W, Mo, Cr und Ti hat.

Aufgabe der Erfindung ist es demgegenüber, einen Kontaktwerkstoff der eingangs genannten Art anzugeben, bei dem speziell das Nickel als Wirkkomponente durch ein Metall, eine Metalllegierung oder eine Metallverbindung ersetzt ist, ohne daß die Kontakteigenschaften verschlechtert werden.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch einen Werkstoff folgender Zusammensestzung gelöst:

- mindesten Eisen (Fe) und Titan (Ti), die in legierter Form als Hauptwirkkomponenten vorliegen,
- wahlweise Nitride und/oder Carbide und/oder Boride von Metallen als weitere Wirkkomponenten, wobei
- die weiteren Wirkkomponenten in Massenanteilen bis zu 50 % bezogen auf den Anteil von Eisen und Titan umfassen und
- der Anteil aller Wirkkomponenten am Werkstoff in Massenanteilen zwischen 2 und 50 % liegt und
- als Rest jeweils Silber vorhanden ist.

Der Gesamtanteil aller Wirkkomponenten kann vorzugsweise kleiner als 20 % sein. Insbesondere Eisen (Fe) und Titan (Ti) können speziell in Massenanteilen von etwa 54 zu 46 % vorliegen und die intermetallische Verbindung FeTi bilden. Als Metalle für die Nitride und/oder Carbide und/oder Boride als mögliche weitere Wirkkomponenten kommt insbesondere Titan, aber auch Zirkon oder Tantal in Frage. Durch die Nitrile, Carbide und/oder Boride läßt sich der Anteil der unedlen Bestandteile vergrößern, d.h. den notwendigen Silberanteil verringern. Insgesamt kann der Werkstoff die unedlen Bestandteile in Massenanteilen bis maximal 50 % enthalten.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispieles zur Herstellung von Kontaktstücken, wobei weiterhin auf die beigefügte Tabelle mit Einzelbeispielen für unterschiedliche Werkstoffzusammensetzungen gemäß der Erfindung hingewiesen wird.

In der Tabelle sind Meßwerte für die maximale Schweißkraft in N, für den Volumenabbrand in mm^3 und für den Kontaktwiderstand in m angegeben. Diese Meßwerte kennzeichnen in Kombination jeweils das Eigenschaftsspektrum des Kontaktwerkstoffes, wobei insbesondere der Volumenabbrand ein signifikantes Maß für die mögliche Schaltzahl des Kontaktes, d.h. der Lebensdauer des Kontaktstückes und der Kontaktwiderstand ein signifikantes Maß für die Übertemperatur am Kontaktstück ist. Die Meßwerte werden jeweils mit den Meßwerten für AgNiO verglichen.

Zur Herstellung des Kontaktwerkstoffes wird zunächst aus handelsüblichem Silber-Pulver und Eisen- bzw. Titan-Pulver oder FeTi-Legierungspulver sowie den Pulvern der weiteren Komponenten durch Naßmischen eine Pulvermischung hergestellt. Die maximale Teilchengröße der Pulver beträgt etwa 25 µm. Aus der Pulvermischung werden Formteile bei einem Druck von 200 MPa zu Kontaktstücken gepreßt. Für eine sichere Verbindungstechnik des Kontaktstückes mit dem Kontaktstückträger durch Hartlöten kann es vorteilhaft sein, bei diesem Preßvorgang eine zweite Schicht aus Reinsilber gemeinsam mit der Kontaktschicht zu einem Zweischichtenkontaktstück zu verpressen.

Es erfolgt eine Sinterung der Formteile bei einer Temperatur von etwa 850°C etwa eine Stunde im Vakuum

oder unter Schutzgas. zur Erzielung einer möglichst geringen Porosität werden anschließend die Sinterkörper bei einem Druck von 1000 MPa nachgepreßt und nochmals bei 650°C etwa eine Stunde im Vakuum oder unter Schutzgas gesintert. Das Kalibrieren des so hergestellten Kontaktstückes erfolgt wiederum bei einem Druck von 1000 MPa.

Alternativ zur Formteiltechnik können Kontaktstücke dadurch hergestellt werden, daß zunächst der Kontaktwerkstoff durch Strangpressen zu Bändern oder Drähten verarbeitet wird. Von diesem Halbzeug lassen sich dann Kontaktstücke mit Richtgefüge abtrennen.

In Versuchsreihen wurde außer mit reinem Fe-Pulver bzw. Ti-Pulver insbesondere mit Eisen-Titan-Legierungspulvern gearbeitet. Optimale Eigenschaften liegen bei einer FeTi46-Legierung vor, bei der Eisen und Titan die intermetallische Phase FeTi bilden. Dabei wirkt insbesondere das Titan der Korrosionsneigung von Eisen entgegen, die sich ansonsten über eine längere Lebensdauer des Kontaktstückes am Eisen störend bemerkbar machen könnte.

Bei den Beispielen wurde die Zusammensetzung der Wirkkomponente überwiegend so gewählt, daß in etwa ein Volumenanteil entsprechend dem Nickel im Werkstoff AgNiO erreicht wird.

In weiteren Einzelbeispielen werden zur FeTi46-Legierung Titannitride und/oder Titankarbide hinzugefügt. Deren Massenanteile werden so bemessen, daß sie bezogen auf den Eisen-Titan-Gehalt zwischen 1 bis 50 % liegen. Insgesamt wird bei den Beispielen darauf geachtet, daß der Werkstoff maximal in Massenanteilen 50 % unedle Bestandteile enthält.

Von den nach obiger Vorschrift hergestellten Kontaktstücken aus den angegebenen Werkstoffen wurden in einem Prüfschalter unter konstanten Prüfbedingungen bei einem Einschaltstrom von 1000 A und einem Ausschaltstrom von 1000 A in bekannter Weise über eine Schaltzahl von 500 die Schweißkraft der Volumenabbrand und der Kontaktwiderstand ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt und werden mit den Meßwerten eines herkömmlichen AgNiO-Werkstoffes verglichen.

Die Tabelle zeigt, daß die maximale Schweißkraft bei allen Beispielen nicht wesentlich über dem beim bekannten AgNiO-Vergleichswerkstoff liegt. Der Volumenabbrand liegt dagegen durchweg unter dem des Vergleichswerkstoffes. Der Kontaktwiderstand liegt jeweils in der gleichen Größenordnung, teilweise auch bei höheren Werten.

Insgesamt zeigt aber das durch die Kombination der Einzelwerte gebildete Kontakteigenschaftsspektrum jeweils mit AgNiO vergleichbare Werte. Die angegebenen Kontaktwerkstoffe können daher die AgNi-Werkstoffe ersetzen, so daß nunmehr auf das karzinogene Nickel vollständig verzichtet werden kann.

In weiteren Beispielen können neben den oben angegebenen Metallverbindungen als zusätzliche Wirkkomponenten auch Boride verwendet werden. Insbesondere Zirkon- oder Tantalborid lassen gute Eigenschaften erwarten, wobei jeweils Boride mit Karbiden und/oder Nitriden kombiniert werden können.

Tabelle

Bsp.Nr.	Zusammensetzung	Max. Schweißkraft Fs_{max} in N	Volumenabbrand ΔV_{500} in mm³	Kontaktwiderstand R_{K1} in m Ω
Vergleichs-werkstoff	AgNi10	550	45	0,03
4 *	Ag(FeTi20)7,9	297	21	0,05
5	Ag(FeTi30)7,5	332	19	0,05
6	Ag(FeTi46)6,7	363	21	0,03
7	Ag(FeTi40)6,4	456	38	0,04
8	Ag(TiFe30)7	626	33	0,05
10	Ag(FeTi20)15	179	18	0,08
11	Ag(FeTi46)5,6TiN1	250	17	0,04
12	Ag(FeTi46)6TiC0,5$ZrB_2$0,25	382	21	0,06
13	Ag(FeTi46)5,5TaC0,5	351	27	0,04

* erfindungsgemäße kontaktwerkstoffe 4-8 und 10-13.

Patentansprüche

1. Sinterkontaktwerkstoff auf Silberbasis zur Verwendung in Schaltgeräten der Energietechnik, insbesondere für Kontaktstücke in Niederspannungsschaltern, bestehend aus Silber und weiteren Wirkkomponenten, die ein höher schmelzendes Metall, eine Metallegierung und/oder eine Metallverbindung umfassen, in folgender Zusammensetzung:
   - mindestens Eisen (Fe) und Titan (Ti), die in legierter Form als Hauptwirkkomponenten vorliegen,
   - wahlweise Nitride und/oder Carbide und/oder Boride von Metallen als weitere Wirkkomponenten, wobei
   - die weiteren Wirkkomponenten in Massenanteilen bis zu 50 % bezogen auf den Anteil von Eisen und Titan umfassen und
   - der Anteil aller Wirkkomponenten am Werkstoff in Massenanteilen-zwischen 2 und 50 % liegt und
   - als Rest jeweils Silber vorhanden ist.

2. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Anteil der Wirkkomponente kleiner als 40 % ist.

3. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Anteil der Wirkkomponente kleiner als 30 % ist.

4. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Anteil der Wirkkomponente kleiner als 20 % ist.

5. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß Eisen (Fe) und Titan (Ti) in Massenanteilen von etwa 54 zu 46 % vorliegen und die intermetallische Verbindung FeTi bilden.

6. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Metall zur Bildung der Nitride, Karbide und/oder Boride Titan (Ti) ist.

7. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Metall zur Bildung der Nitride, Karbide und/oder Boride Zirkon (Zr) ist.

8. Sinterkontaktwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Metall zur Bildung der Nitride, Karbide und/oder Boride Tantal (Ta) ist.

Claims

1. Sintered contact material based on silver for use in power-engineering switchgear, in particular for contact pieces in low-voltage switches, consisting of silver and further active constituents, which comprise a higher-melting metal, a metal alloy and/or a metal compound, in the following composition:
   - at least iron (Fe) and titanium (Ti) which are present in alloyed form as main active constituents,
   - optionally nitrides and/or carbides and/or borides of metals as further active constituents,
   - the further active constituents comprising, in proportions by mass, up to 50% based on the proportion of iron and titanium and
   - the proportion of all active constituents in the material being, in proportions by mass, between 2 and 50% and
   - the remainder in each case being silver.

2. Sintered contact material according to Claim 1, characterised in that the proportion of the active constituent is less than 40%.

3. Sintered contact material according to Claim 2, characterised in that the proportion of the active constituent is less than 30%.

4. Sintered contact material according to Claim 3, characterised in that the proportion of the active constituent is less than 20%.

5. Sintered contact material according to Claim 1, characterised in that iron (Fe) and titanium (Ti) are present in proportions by mass of about 54 to 46% and form the intermetallic compound FeTi.

6. Sintered contact material according to Claim 1, characterised in that the metal for forming the nitrides, carbides and/or borides is titanium (Ti).

7. Sintered contact material according to Claim 1, characterised in that the metal for forming the nitrides, carbides and/or borides is zirconium (Zr).

8. Sintered contact material according to Claim 1, characterised in that the metal for forming the nitrides, carbides and/or borides is tantalum (Ta).

Revendications

1. Matériau fritté de contact à base d'argent destiné à être utilisé dans un appareil de coupure de la technique du transport d'énergie, notamment pour des pièces de contact dans des interrupteurs basse tension, constitué par de l'argent et d'autres constituants actifs, qui comprennent un métal à point de fusion élevé, un alliage métallique et/ou un composé métallique, avec la composition suivante :
   - au moins du fer (Fe) et du titane (Ti), qui sont présents sous forme alliée en tant que constituants actifs principaux,
   - au choix, des nitrures et/ou des carbures et/ou des borures de métaux en tant qu'autres constituants actifs,
   - les autres constituants actifs comprenant jusqu'à 50 % en masse rapportés à la partie de fer et de titane, et
   - le pourcentage de tous les constituants actifs dans le matériau étant situé entre 2 et 50 % en masse, et
   - le reste étant constitué respectivement par de l'argent.

2. Matériau fritté de contact suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le pourcentage des constituants actifs est inférieur à 40 %.

3. Matériau fritté de contact suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que le pourcentage des constituants actifs est inférieur à 30 %.

4. Matériau fritté de contact suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que le pourcentage des constituants actifs est inférieur à 20 %.

5. Matériau fritté de contact suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le fer (Fe) et le titane (Ti) sont présents en des pourcentages en masse compris approximativement entre 54 et 46 % et forment le composé intermétallique FeTi.

6. Matériau fritté de contact suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le métal servant à former les nitrures, les carbures et/ou les borures est le titane (Ti).

7. Matériau fritté de contact suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le métal servant à former les nitrures, les carbures et/ou les borures est le zirconium (Zr).

8. Matériau fritté de contact suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le métal servant à former les nitrures, les carbures et/ou les borures est le tantale (Ta).