(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 706 225**

(51) Int. CI.:

H01H 1/021 (2006.01)
C04B 35/628 (2006.01)
H01H 1/027 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2014 E 14192982 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2879145**

(54) Título: **Materiales de contacto eléctrico y método para preparar los mismos**

(30) Prioridad:

29.11.2013 KR 20130148042

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2019

(73) Titular/es:

LSIS CO., LTD. (50.0%)
127 LS-ro, Dongan-gu
Anyang-si, Gyeonggi-do 431-080, KR y
RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY (50.0%)

(72) Inventor/es:

PARK, KI HUN;
SONG, IN CHAN;
BAIK, SEUNG HYUN;
LEE, DONG MOK y
SIM, JEONG HYEON

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales de contacto eléctrico y método para preparar los mismos

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente divulgación se refiere a materiales de contacto eléctrico que tienen excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, y a un método para preparar los mismos.

2. Descripción de la técnica convencional

Los materiales de contacto eléctrico son elementos de contacto para conducción eléctrica, usados en una porción que entra en contacto cuando se abre/cierra un circuito eléctrico en un dispositivo eléctrico tal como un disyuntor o interruptor. Los materiales de contacto eléctrico se aplican a interruptores de motor, mecanismos de interruptor, MCB, lámparas y motores compactos, automóviles, electrodomésticos y similares.

Los materiales de contacto eléctrico requieren propiedades físicas de alto punto de fusión, conductividad eléctrica y conductividad térmica excelentes, baja resistencia de contacto, resistencia de soldadura excelente, alta dureza relacionada con resistencia a la abrasión, pequeña deformación de una superficie de contacto, y similares.

Los materiales de contacto eléctrico pueden dividirse en materiales de contacto para corriente baja (1A o menos), materiales de contacto para corriente intermedia (de 1 a 600A) y materiales de contacto para corriente alta (600A o más). Generalmente, se usan materiales que tienen una conductividad eléctrica excelente como materiales de contacto para corriente baja. Se usan materiales que tienen una conductividad eléctrica excelente, alta resistencia a la abrasión, alto punto de fusión y similares como materiales de contacto para corriente intermedia. Se usan materiales que tienen un alto punto de fusión como materiales de contacto para corriente alta.

Los materiales de contacto eléctrico también pueden dividirse en materiales de contacto basados en wolframio, materiales de contacto basados en plata-óxido y materiales de contacto basados en metales preciosos. Materiales de contacto generalmente usados entre estos materiales de contacto son materiales de contacto basados en plata-óxido de cadmio (Ag-CdO).

La plata (Ag) tiene una conductividad eléctrica y conductividad térmica muy excelentes, baja resistencia de contacto y alta resistencia a la corrosión. Por tanto, la Ag se usa con frecuencia como material de base de contactos eléctricos. Sin embargo, la Ag tiene resistencia a la abrasión y resistencia al impacto débiles, y es cara. Por consiguiente, cuando se usa Ag como material de contacto eléctrico, el material de contacto eléctrico representa aproximadamente del 30 al 60% del coste de fabricación de interruptor.

Con el fin de resolver este problema, se usa una aleación de Ag y óxido de cadmio (CdO) o una aleación de Ag y níquel (Ni). Particularmente, se usa ampliamente una aleación de Ag-CdO. La aleación de Ag-CdO tiene resistencia de soldadura y resistencia a la atrición excelentes y tiene una tasa de aumento de temperatura relativamente pequeña en la apertura/cierre de un contacto eléctrico, y baja resistencia de contacto. Por tanto, la aleación de Ag-CdO tiene propiedades térmicas y eléctricas estables. Particularmente, la aleación de Ag-CdO se usa ampliamente como material de contacto eléctrico. Sin embargo, en materiales de contacto basados en Ag-CdO, a medida que la oxidación avanza desde la superficie del material hasta el interior del material, las partículas de óxido se engruesan, y se forma una capa dispersa de oxidación. Por tanto, se reduce la dureza del material de contacto, y se disminuye la resistencia a la abrasión del material de contacto, provocando así problemas. CdO es un material que tiene una fuerte toxicidad y tiene un problema de contaminación medioambiental. La Ag aumenta el coste total del material de contacto eléctrico a medida que aumenta el precio de la Ag. Por consiguiente, es posible desarrollar un material de contacto eléctrico que pueda sustituir al material de contacto de Ag-CdO.

Recientemente, se ha propuesto un material de contacto eléctrico preparado añadiendo un compuesto basado en carbono a un metal con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión, propiedad eléctrica y similares del material de contacto eléctrico. Por ejemplo, las patentes chinas n.^{os} 102324335, 001624175 y 001256450 han dado a conocer materiales de contacto eléctrico que incluyen polvo de Ag y nanotubos de carbono (CNT). Los materiales de contacto eléctrico descritos en estos documentos incluyen CNT, mejorando así las características eléctricas de puntos de contacto. Sin embargo, los materiales de contacto eléctrico todavía tienen altos contenidos de plata (Ag). Por tanto, el coste de preparación es alto, los procedimientos de preparación son complicados, y similares.

El documento WO 2011/021982 A1 se refiere a una arquitectura de electrodo integrada para generación y almacenamiento de energía, en el que el material de contacto eléctrico de los electrodos comprende un metal, incluyendo un metal noble, un óxido de metal, una aleación de metal, un compuesto intermetálico o mezclas de los metales anteriormente mencionados y un material nanoestructurado. Da a conocer una pluralidad de opciones de materiales para el metal noble, el óxido de metal, la aleación de metal, el compuesto intermetálico (también Ag-Ni) y el material nanoestructurado (párrafos [0062] – [0070]). Además, se dan a conocer nanopartículas de Ag (Ag-CNT) con un diámetro de nanopartícula de Ag de 4 nm (párrafo [0023] y figura 16).

El documento US 2009/233086 A1 se refiere a películas conductoras transparentes (en forma de lámina) que incluyen micropartículas de óxido de metal que tienen un diámetro de partícula medio de 2 nm a 1.000 nm y nanohilos de plata que tienen un diámetro de eje menor de 2 nm a 100 nm y una relación de aspecto de 10 a 200, en las que las nanopartículas de Ag tienen un diámetro de partícula medio de 8 nm.

El documento XP002454712 se refiere a un material de contacto eléctrico usando chapado no eléctrico de nanotubos de carbono con plata. Da a conocer el uso de grafito en el material para beneficiarse de las propiedades físicas y eléctricas de nanotubos de carbono.

Sumario de la invención

Por tanto, el propósito de la invención es proporcionar materiales de contacto eléctrico que puedan prepararse fácilmente a bajo coste mientras se tienen propiedades eléctricas y mecánicas, y un método para preparar los materiales de contacto eléctrico, que no tenga ningún problema de contaminación medioambiental.

Para lograr estas y otras ventajas y según el propósito de la invención se proporciona un material de contacto eléctrico que incluye una aleación de metal según la reivindicación 1.

Para lograr estas y otras ventajas y según el propósito de la invención se proporciona un material de contacto eléctrico basado en metal-óxido de metal según la reivindicación 2.

En una realización a modo de ejemplo, puede usarse Ag como metal. Puede usarse óxido de cadmio como óxido de metal.

Para lograr estas y otras ventajas y según el propósito de la invención se proporciona un método para preparar un material de contacto eléctrico que incluye una aleación de metal según la reivindicación 5.

Para lograr estas y otras ventajas y según el propósito de la invención se proporciona un método para preparar un material de contacto eléctrico basado en metal-óxido de metal según la reivindicación 6.

En una realización a modo de ejemplo, la sinterización puede ser sinterización por chispa de plasma.

Según el material de contacto eléctrico de la presente invención, se disminuyen los contenidos de metales preciosos de precio elevado, de modo que es posible reducir el coste de preparación y mejorar la competitividad de precio. Los nAgCNT recubiertos con las nanopartículas de Ag, los CNT chapados con Ag o los nanohilos de Ag se añaden al material de contacto eléctrico de la presente invención. Los nAgCNT, los CNT chapados con Ag o los nanohilos de Ag actúan como puentes eléctricos, de modo que es posible obtener propiedades eléctricas excelentes y mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la abrasión.

Según el método para preparar el material de contacto eléctrico de la presente invención, puede prepararse convenientemente una muestra de alta densidad durante un breve periodo de tiempo, y se minimizan los huecos entre partículas en la muestra, preparando así el material de contacto eléctrico con dureza y conductividad eléctrica excelentes de la muestra.

Un alcance adicional de aplicabilidad de la presente solicitud resultará más evidente a partir de la descripción detallada facilitada a continuación en el presente documento.

Breve descripción del dibujo

Los dibujos adjuntos, que se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de la invención y se incorporan en, y constituyen parte de, esta memoria descriptiva, ilustran realizaciones a modo de ejemplo y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la invención.

En los dibujos:

la figura 1A es una fotografía de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de nAgCNT preparados mediante recubrimiento de superficies de nanotubos de carbono (CNT) con nanopartículas de plata (Ag), la figura 1B es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de CNT chapados con Ag preparados chapando Ag sobre superficies de CNT, y la figura 1C es una fotografía de SEM de nanohilos de Ag;

la figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un método para preparar un material de contacto eléctrico según una realización a modo de ejemplo;

la figura 3A es una vista que muestra esquemáticamente un material de contacto eléctrico que incluye nAgCNT según una realización a modo de ejemplo, la figura 3B es una vista que muestra esquemáticamente un material de contacto eléctrico que incluye CNT chapados con Ag según una realización a modo de ejemplo, la figura 3C es una vista que muestra esquemáticamente un material de contacto eléctrico que incluye nanohilos de Ag según una realización a modo de ejemplo, y la figura 3D es una vista que muestra esquemáticamente un material de contacto eléctrico que incluye nanohilos de Ag-CdO-Ag según una realización a modo de ejemplo; y

la figura 4A es una vista que muestra esquemáticamente un material de contacto eléctrico basado en Ag-Ni convencional, y la figura 4B es una vista que muestra esquemáticamente un material de contacto eléctrico basado en Ag-CdO convencional.

Descripción detallada de realizaciones a modo de ejemplo

Ahora se facilitará una descripción en detalle de las realizaciones a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos. Por motivos de brevedad de la descripción con referencia a los dibujos, a los componentes iguales o equivalentes se les proporcionarán los mismos números de referencia, y no se repetirá la descripción de los mismos.

La presente divulgación proporciona un material de contacto eléctrico que incluye: (i) una aleación de níquel (Ni) y uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en plata (Ag), cobre (Cu) y oro (Au); y (ii) nanotubos de carbono (CNT) recubiertos con nanopartículas de Ag, CNT chapados con Ag o nanohilos de Ag, o un material de contacto eléctrico que incluye: (i) una o más clases de metales seleccionados del grupo que consiste en Ag, Cu, Ni y Au; (ii) un óxido de metal que es óxido de cadmio, óxido de indio, óxido de estaño, óxido de cinc o mezcla de los mismos; y (iii) CNT recubiertos con nanopartículas de Ag, CNT chapados con Ag o nanohilos de Ag.

(1) Metal

El material de contacto eléctrico según la presente divulgación incluye un metal. El metal tiene una conductividad y puede seleccionarse del grupo que consiste en Ag, Cu, Ni y Au. Pueden seleccionarse dos o más clases de metales.

En un ejemplo de la presente divulgación, se usan Ag y Ni como metales. La Ag tiene conductividad eléctrica y conductividad térmica muy excelentes y una resistencia de contacto baja excelente. Por tanto, con frecuencia se usa Ag como material de base de contactos eléctricos. La Ag tiene una resistencia a la corrosión excelente, pero tiene una resistencia al impacto débil y un precio elevado. La conductividad eléctrica y conductividad térmica del Ni son inferiores a las de la Ag, pero la resistencia mecánica del Ni es superior a la de la Ag. Por tanto, con frecuencia se usa un material compuesto que contiene Ag y óxido de metal o Ag y Ni como material de contacto.

En otro ejemplo de la presente divulgación, puede usarse Cu como metal. El Cu tiene conductividad eléctrica y conductividad térmica excelentes, y por tanto se usa con frecuencia para tensión baja y corriente baja. El Cu tiene una resistencia de contacto similar a la de la Ag en un estado en el que la superficie del Cu está limpia. Sin embargo, si se deja el Cu al aire, se forma una película de óxido sobre la superficie del Cu y, por tanto, el Cu puede tener una alta resistencia de contacto.

También puede usarse Au como metal. El Au tiene conductividad eléctrica y conductividad térmica excelentes. Sin embargo, al igual que la Ag, el Au tiene un precio elevado.

El tamaño de partícula del metal es preferiblemente de 1 a 10 μm.

En el caso de una aleación basada en Ag-Ni, una aleación basada en Cu-Ni o una aleación basada en Au-Ni, el contenido de Ag, Cu o Au no está particularmente limitado, pero es preferiblemente del 55 al 65% en peso. Cuando el contenido del metal es menor del 55% en peso, la conductividad eléctrica de la aleación es baja, y por tanto no puede usarse como material de contacto eléctrico. Por otro lado, cuando el contenido del metal supera el 65% en peso, se deterioran la resistencia a la abrasión y resistencia a la atrición de la aleación y el coste de preparación de la aleación aumenta notablemente. Por consiguiente, el contenido del Ni es preferiblemente del 35 al 45% en peso.

En el caso de una aleación basada en Ag-CdO, una aleación basada en Cu-CdO, una aleación basada en Ni-CdO o una aleación basada en Au-CdO, el contenido de Ag, Cu, Ni o Au no está particularmente limitado, pero es preferiblemente del 75 al 85% en peso. Cuando el contenido del metal es menor del 75% en peso, la conductividad eléctrica de la aleación es baja, y por tanto no puede usarse como material de contacto eléctrico. Por otro lado, cuando el contenido del metal supera el 85% en peso, se deteriora la resistencia a la atrición de la aleación y el coste de preparación de la aleación aumenta notablemente.

(2) Óxido de metal

El material de contacto eléctrico según la presente divulgación incluye un óxido de metal. El óxido de metal mejora la resistencia a la abrasión. Preferiblemente se usa como óxido de metal un material que se sinteriza bien y tiene propiedades mecánicas excelentes. Puede usarse óxido de cadmio, óxido de indio, óxido de estaño, óxido de cinc o mezcla de los mismos como óxido de metal. En un ejemplo de la presente divulgación, puede usarse óxido de cadmio como óxido de metal. El contenido del óxido de metal no está particularmente limitado, pero es preferiblemente del 15 al 25% en peso, basándose en el peso completo de un metal-óxido de metal. Cuando el contenido del óxido de metal es menor del 15% en peso, pueden reducirse la resistencia de soldadura y resistencia a la atrición del material de contacto eléctrico. Cuando el contenido del óxido de metal supera el 25% en peso, se deteriora la trabajabilidad del material de contacto eléctrico, y se aumenta la resistencia de contacto entre partículas de óxido. Por tanto, el material de contacto eléctrico no puede usarse como contacto eléctrico, y puede reducirse la vida útil del contacto.

(3) Nanotubos de carbono

El material de contacto eléctrico de la presente divulgación puede incluir nanotubos de carbono (CNT). Los CNT es un nuevo material en el que átomos de carbono se conectan entre sí mediante enlace sp^2 para formar una estructura de panal de abejas hexagonal y tienen una forma tubular. El diámetro de los CNT puede cambiarse dependiendo del número de capas que constituyen la pared de carbono del CNT, pero está aproximadamente en el intervalo de unos pocos a unas pocas decenas de nanómetros (nm). Los CNT tienen propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas excelentes, y por tanto pueden usarse como material de refuerzo de un material compuesto. Los CNT actúan como puente eléctrico, mejorando así las propiedades eléctricas y mecánicas del material de contacto eléctrico.

El contenido de los CNT no está particularmente limitado. Sin embargo, cuando se usan CNT junto con una o más clases de metales seleccionados de Ag, Cu y Au, y una aleación de Ni, el contenido de los CNT es preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, basándose en el peso completo de estos metales y aleación. Cuando se usan los CNT junto con una o más clases de metales seleccionados de Ag, Cu, Ni y Au, y un óxido de metal que es óxido de cadmio, óxido de indio, óxido de estaño, óxido de cinc o mezcla de los mismos, el contenido de los CNT es preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, basándose en el peso completo del metal y óxido de metal. Cuando el contenido de los CNT es menor del 0,1% en peso, puede aumentarse la resistencia mecánica del material de contacto eléctrico. Sin embargo, no puede formarse una red eléctrica, y por tanto, no puede aumentarse la conductividad eléctrica del material de contacto eléctrico. Por otro lado, cuando el contenido de los CNT supera el 5% en peso, puede reducirse la conductividad eléctrica del material de contacto eléctrico debido a un problema de dispersión.

A pesar de las ventajas descritas anteriormente, los CNT tienen problemas incluyendo acoplamiento a metal, dificultad en la dispersión y similares.

Con el fin de resolver estos problemas, pueden usarse CNT recubiertos con nanopartículas de Ag (nAgCNT) o CNT chapados con Ag en lugar de CNT. El motivo para recubrir los CNT con nanopartículas de Ag o chapar los CNT con Ag es formar eficazmente la red eléctrica. Los CNT y el metal son clases diferentes de materiales, y generalmente es difícil unir los CNT y el metal entre sí. Sin embargo, las nanopartículas de Ag recubiertas sobre los CNT o la Ag chapada sobre los CNT permiten la unión entre los CNT y partículas de Ag con un tamaño micrométrico, formando así la red eléctrica. En el material compuesto, es importante que los CNT se dispersen de manera uniforme en una matriz de metal.

En un ejemplo de la presente divulgación, las superficies de los CNT pueden recubrirse con nanopartículas de Ag (nAgCNT) o chaparse con Ag (CNT chapados con Ag).

El tamaño de partícula de las nanopartículas de Ag no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de 3 a 5 nm. El grosor de la Ag chapada es preferiblemente de 20 a 300 nm.

La figura 1A ilustra una fotografía de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de los nAgCNT. En la figura 1A, los puntos negros mostrados en superficies de nanotubos de paredes múltiples (MWNT) que tienen una forma de tubería con un diámetro de 10 a 15 nm son nanopartículas de Ag recubiertas. La figura 1B ilustra MWNT chapados con Ag en los que MWNT que tienen un diámetro de 10 a 15 nm se chapan con Ag hasta de 20 a 80 nm.

A medida que aumenta la relación de aspecto de los CNT, mejora la función de los CNT como puente eléctrico, y los CNT tienen propiedades mecánicas y lubricantes excelentes. Por tanto, las propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión del material de contacto eléctrico pueden mejorarse eficazmente. La relación de aspecto de los CNT es de 1000 a 10000.

(4) Nanohilos de Ag

El material de contacto eléctrico de la presente divulgación puede incluir nanohilos de Ag. Dado que la relación de aspecto de los nanohilos de Ag es grande, el umbral de percolación de los nanohilos de Ag se produce a una baja concentración. Por tanto, se forma una red eléctrica incluso con un bajo contenido de Ag, reduciendo así el coste de preparación de una aleación basada en Ag-CdO o basada en Ag-Ni que es un material convencional de contacto eléctrico. Los nanohilos de Ag tienen preferiblemente un diámetro de 10 a 300 nm y una longitud de 10 a 70 μm. La figura 1C ilustra una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de los nanohilos de Ag.

(5) Preparación de material de contacto eléctrico

Un método para preparar un material de contacto eléctrico según la presente divulgación incluye: (a) preparar una mezcla en polvo mezclando (i) una o más clases de metal seleccionado del grupo que consiste en Ag, Cu y Au, y una aleación de Ni, y (ii) CNT recubiertos con nanopartículas de Ag, CNT chapados con Ag o nanohilos de Ag, o preparar una mezcla en polvo mezclando (i) una o más clases de metal seleccionado del grupo que consiste en Ag, Cu, Ni y Au, (ii) un óxido de metal que es óxido de cadmio, óxido de indio, óxido de estaño, óxido de cinc o mezcla de los mismos, y (iii) CNT recubiertos con nanopartículas de Ag, CNT chapados con Ag o nanohilos de Ag; (b) dispersar la mezcla en polvo, usando ultrasonicación, y secar a vacío la mezcla en polvo dispersada; y (c) sinterizar la mezcla en polvo secada a vacío. La figura 2 ilustra el método para preparar el material de contacto eléctrico.

A continuación en el presente documento se describirá en detalle el método para preparar el material de contacto eléctrico.

(5-1) Preparación de nAgCNT

Se preparan materiales compuestos (nAgCNT) de nanopartículas de Ag y CNT. En primer lugar, se forman las nanopartículas de Ag fundiendo $AgNO_3$ en etanol y después añadiendo una pequeña cantidad de bencil-mercaptano en el etanol. Las nanopartículas de Ag unidas al grupo bencilo proporcionado a partir del bencil-mercaptano se unen a los CNT en el plazo de unas pocas horas cuando se realiza una sonicación del baño. Por tanto, se forman los nAgCNT.

(5-2) Preparación de CNT chapados con Ag

Se preparan CNT chapados con Ag. En primer lugar, se someten CNT sumergidos en una disolución de HNO_3 a dispersión por ultrasonidos y tratamiento con ácido durante un minuto y después se dispersan usando la sonicación del baño. Se lavan los CNT, dispersados y tratados con ácido, con agua desionizada, usando filtración a vacío. Se sumergen secuencialmente los CNT tratados con ácido en una disolución mixta de $SnCl_2$+HCl y una disolución mixta de $PdCl_2$+HCl, y se aplica ultrasonicación a cada una de la disolución mixta de $SnCl_2$+HCl y la disolución mixta de $PdCl_2$+HCl durante 30 minutos, acoplando así secuencialmente Sn^{2+} y Pd^{2+} a superficies de los CNT. Posteriormente, se mezclan los CNT con una disolución de $AgNO_3$ y una disolución de HCHO mientras se añade una disolución de amoniaco y se ajusta su pH a pH 8,5, obteniendo así CNT chapados con Ag.

(5-3) Mezcla de nanocargas (nAgCNT, CNT chapados con Ag o nanohilos de Ag), metal y óxido de metal

Se prepara una mezcla en polvo mezclando de manera uniforme nAgCNT o nanohilos de Ag con metal y óxido de metal. Por ejemplo, se mezclan mezcla en polvo y bolas de metal a una razón de 1:4 en un recipiente de metal durante de 1 a 10 horas, usando molienda de bolas de alta energía. Por tanto, el polvo mixto y las bolas de metal se mezclan de manera uniforme. En este estado, las partículas de metal están adicionalmente miniaturizadas en comparación con las de la etapa anterior, y se llena un gas inerte en el recipiente de metal con el fin de prevenir la oxidación. En la mezcla uniforme usando ultrasonicación, se dispersa la mezcla en polvo en un disolvente tal como etanol, y se aplica ultrasonicación a la mezcla en polvo durante 10 minutos, mezclando así de manera uniforme la mezcla en polvo con el disolvente. Se separa el polvo mixto del disolvente, usando la filtración a vacío. Se seca la mezcla en polvo separada durante 24 horas bajo una atmósfera a vacío de 1×10^{-3} y después se pulveriza.

(5-4) Sinterización - preparación de muestra de material compuesto de alta densidad

Se sinteriza la mezcla en polvo mientras se mantiene a una temperatura de 750 a 830ºC durante un minuto.

Preferiblemente, puede usarse sinterización por chispa de plasma (SPS) como sinterización. La SPS es una técnica de sinterización en la que se aplica directamente una corriente pulsada a partículas de materia prima que están comprimiéndose en un molde de grafito, usando así, como fuente de calor principal, chispa de plasma generada en espacios entre las partículas. En esta técnica, puede aplicarse eficazmente alta energía de la chispa de plasma para difusión de calor, acción de campos eléctricos, y similares. A lo largo de la SPS, es posible un aumento repentino de temperatura a baja temperatura durante un breve periodo de tiempo. Por tanto, la SPS puede controlar el crecimiento de partículas y obtener un material compuesto denso durante un breve periodo de tiempo, y sinterizar fácilmente un material que va a sinterizarse con dificultad. Por tanto, es posible sinterizar polvo de materia prima de manera uniforme y más rápida.

En la SPS, el molde de grafito que contiene la mezcla en polvo se sinteriza al tiempo que se comprime en una dirección axial en un equipo de sinterización por chispa de plasma, preparando así una muestra de material compuesto de alta densidad. Para ello, es importante garantizar una única fase realizando de manera suficiente una reacción de sinterización y garantizar una alta densidad realizando desgasificación y tratamiento de homogenización hasta una alta temperatura. La aleación basada en Ag-Ni se sinteriza preferiblemente a de 750 a 790ºC durante un minuto, usando la SPS, y la aleación basada en Ag-CdO se mantiene preferiblemente a 830ºC durante un minuto, usando la SPS. Ambas aleaciones se sinterizan a una presión de 80 Mpa. La muestra de material compuesto puede prepararse usando laminado en caliente o prensado en caliente, en vez de sinterización.

(6) Material compuesto

En un ejemplo de la presente divulgación, tal como se muestra en las figuras 3A a 3C, el material de contacto eléctrico preparado puede incluir partículas de Ag y Ni con un tamaño micrométrico, nAgCNT recubiertos con CdO y partículas de Ag (figura 3A), CNT chapados con Ag (figura 3B) y nanohilos de Ag (figura 3C).

En las figuras 3A y 3B se usan nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNT) como CNT, y en las figuras 3C y 3D se usan nanohilos de Ag como CNT.

Tal como se muestra en la figura 3A, los nAgCNT son estructuras de CNT en las que las nanopartículas de Ag se autoensamblan mediante recubrimiento de superficies de los CNT con nanopartículas de Ag. Las nanopartículas de

Ag pueden ser fácilmente coalescentes con partículas de Ag adyacentes (partículas de metal conductor) con un tamaño micrométrico a una temperatura notablemente baja, en comparación con nanopartículas de Ag en un estado a granel. Por tanto, es posible reducir notablemente la resistencia de contacto, manteniendo así propiedades eléctricas del material de contacto eléctrico.

En la figura 3B, los CNT chapados con Ag son estructuras de CNT en las que las superficies de los CNT se chapan con Ag. Los CNT chapados con Ag se sinterizan con partículas de Ag con un tamaño micrométrico, de modo que es posible reducir la resistencia de contacto, mejorando así las propiedades eléctricas del material de contacto eléctrico. Los nanohilos de Ag mostrados en las figuras 3C y 3D se sinterizan con Ag con un tamaño micrométrico a baja temperatura, y alcanzan el umbral de percolación incluso cuando se añade una pequeña cantidad de Ag. Por tanto, aunque se reduce el contenido de la Ag en el material de contacto eléctrico, puede mantenerse el rendimiento de contacto del material de contacto eléctrico.

Las figuras 4A y 4B ilustran respectivamente materiales de contacto eléctrico compuestos por una aleación de Ag-Ni y una aleación de Ag-CdO según la técnica convencional.

A continuación en el presente documento se describirá en detalle la presente divulgación mediante realizaciones a modo de ejemplo. Sin embargo, las siguientes realizaciones y ejemplos experimentales son simplemente ilustrativos, y la presente invención no se limita a las siguientes realizaciones y ejemplos experimentales.

<Realización 1>

1-1. Preparación de nAgCNT

Se fundió $AgNO_3$ en etanol durante una hora usando un agitador usando una barra magnética y después se agitó durante tres días en un estado en el que se añade una pequeña cantidad de bencil-mercaptano al etanol, formando así nanopartículas de Ag. Las nanopartículas de Ag unidas al grupo bencilo proporcionado a partir del bencil-mercaptano se unieron a los CNT en el plazo de unas pocas horas cuando se realizó la sonicación del baño.

1-2. Preparación de Ag-Ni-nAgCNT

Tras sumergir en etanol nAgCNT (0,1% en peso) compuestos por polvo de Ag (59,9% en peso) que tenía un tamaño micrométrico y polvo de Ni (40% en peso), se dispersaron de manera uniforme cada uno de los nAgCNT y el polvo de Ni usando ultrasonicación. Tras combinarse las disoluciones dispersadas, se dispersó de nuevo la disolución combinada usando ultrasonicación. Se separó la mezcla en polvo dispersada del disolvente, usando filtración a vacío, y después se secó a vacío. Se pulverizó el polvo secado, obteniendo así finalmente la mezcla en polvo.

Se llenó la mezcla en polvo en un molde de grafito y después se mantuvo a 790ºC durante un minuto, usando SPS. Se aplicó una presión de 80 Mpa a la mezcla en polvo, preparando así un material compuesto de Ag-Ni-nAgCNT.

<Realización 2>

Se usaron CNT chapados con Ag (1% en peso) en lugar de partículas de Ag (59% en peso) con un tamaño micrométrico. Se preparó un cuerpo sinterizado de la misma manera que la de la realización 1, excepto porque la temperatura de sinterización fue de 750ºC. Los CNT chapados con Ag tenían un diámetro de 20 a 80 nm.

<Realización 3>

Se usaron nanopartículas de Ag (79% en peso) con un tamaño micrométrico, y se usó CdO (20% en peso) que era un óxido de metal en lugar de Ni. Se preparó un cuerpo sinterizado añadiendo nanohilos de Ag (1% en peso). Se mantuvo el cuerpo sinterizado a una temperatura de sinterización de 830ºC durante un minuto, y se aplicó una presión de 80 Mpa al cuerpo sinterizado. Los nanohilos de Ag tenían un diámetro de aproximadamente 70 nm y una longitud de aproximadamente 70 μm.

<Ejemplo comparativo 1>

Se preparó una muestra de material compuesto de Ag-Ni de la misma manera que la de la realización 1, excepto porque se usó polvo de Ag (60% en peso) con un tamaño micrométrico, y no se usaron nAgCNT.

<Ejemplo comparativo 2>

Se preparó una muestra de material compuesto de Ag-CdO de la misma manera que la de la realización 3, excepto porque se usaron partículas de Ag (60% en peso) con un tamaño micrométrico, se usó CdO (40% en peso) que era un óxido de metal y no se usaron nanohilos de Ag.

Ejemplo experimental 1

Se midieron las durezas y conductividades eléctricas de los materiales de contacto eléctrico preparados en las realizaciones 1 a 4 y los ejemplo comparativos 1 y 2.

1) Dureza

Se midieron las durezas de cinco puntos de la muestra usando un durómetro Vickers, obteniendo así un valor promedio de las durezas medidas.

2) Conductividad eléctrica

Se midió la conductividad eléctrica usando una técnica en línea de sonda de 4 puntos. Se convirtió la conductividad eléctrica medida en IACS (%). Cuando el valor convertido superó entonces el 50%, el IACS se representó como “excelencia”. Cuando el valor convertido era inferior al 50%, el IACS se representó como “inferioridad”.

Tabla 1

	Material de contacto	Dureza (Hv)	IACS (%)
Realización 1	Ag-Ni-nAgCNT	152	Excelencia
Realización 2	Ag-Ni-CNT chapados con Ag	152,5	Excelencia
Realización 3	Nanohilos de Ag-CdO-Ag	85,2	Excelencia
Ejemplo comparativo 1	Ag-Ni	130,0	Excelencia
Ejemplo comparativo 2	Ag-CdO	83,3	Inferioridad

Tal como puede observarse a partir de la tabla 1, cuando se comparan las realizaciones 1 y 2 con el ejemplo comparativo 1, se añaden los nAgCNT (0,1% en peso) recubiertos con las nanopartículas de Ag (realización 1) o CNT chapados con Ag (1% en peso) en lugar de Ag, de modo que la dureza del material de contacto eléctrico aumenta notablemente al tiempo que se mantiene una conductividad eléctrica excelente, mejorando así las propiedades del material de contacto eléctrico.

Cuando se compara la realización 3 con el ejemplo comparativo 2, se añaden los nanohilos de Ag (1% en peso) en lugar de Ag, de modo que se aumentan tanto la conductividad eléctrica como la dureza del material de contacto eléctrico.

Las realizaciones y ventajas anteriores son simplemente a modo de ejemplo y no deben interpretarse como limitativas de la presente divulgación. Las presentes enseñanzas pueden aplicarse fácilmente a otros tipos de aparatos. Se pretende que esta descripción sea ilustrativa, y no que limite el alcance de las reivindicaciones. Muchas alternativas, modificaciones y variaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica. Los rasgos característicos, estructuras, métodos y otras características de las realizaciones a modo de ejemplo descritas en el presente documento pueden combinarse de diversas maneras para obtener realizaciones adicionales y/o alternativas a modo de ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Material de contacto eléctrico que incluye una aleación de metal, en el que la aleación de metal es una aleación de níquel (Ni) y una o más clases de metales seleccionados del grupo que consiste en plata (Ag), cobre (Cu) y oro (Au), y

en el que el material de contacto eléctrico comprende además nanotubos de carbono (CNT) recubiertos con nanopartículas de Ag, CNT chapados con Ag o nanohilos de Ag,

caracterizado porque

el material de contacto eléctrico comprende además las nanopartículas de Ag con un tamaño de partícula que oscila entre 3 y 5 nm,

en el que, basándose en el peso completo de la aleación, el contenido del metal es del 55 al 65% en peso, el contenido del Ni es del 35 al 45% en peso, y el contenido de los CNT o los nanohilos de Ag es del 0,1 al 5% en peso.

2. Material de contacto eléctrico basado en metal-óxido de metal,

en el que el metal es una o más clases de metales seleccionados del grupo que consiste en Ag, Cu, Ni y Au,

en el que el óxido de metal es óxido de cadmio, óxido de indio, óxido de estaño, óxido de cinc o mezcla de los mismos, y

en el que el material de contacto eléctrico comprende además CNT recubiertos con nanopartículas de Ag, CNT chapados con Ag o nanohilos de Ag,

caracterizado porque

el material de contacto eléctrico basado en metal-óxido de metal comprende además las nanopartículas de Ag con un tamaño de partícula que oscila entre 3 y 5 nm;

en el que, basándose en el peso completo del metal y el óxido de metal, el contenido del metal es del 75 al 85% en peso, el contenido del óxido de metal es del 15 al 25% en peso, y el contenido de los CNT o los nanohilos de Ag es del 0,1 al 5% en peso.

3. Material de contacto eléctrico de una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el metal es Ag.

4. Material de contacto eléctrico de una de las reivindicaciones 2 ó 3, en el que el óxido de metal es óxido de cadmio.

5. Método para preparar un material de contacto eléctrico según la reivindicación 1 que incluye una aleación de metal, en el que la aleación de metal es una aleación de níquel (Ni) y una o más clases de metales seleccionados del grupo que consiste en plata (Ag), cobre (Cu) y oro (Au), y en el que el método comprende:

(a) preparar una mezcla en polvo mezclando (i) una o más clases de metales seleccionados del grupo que consiste en Ag, Cu y Au, y (ii) CNT recubiertos con nanopartículas de Ag, CNT chapados con Ag o nanohilos de Ag;

(b) dispersar la mezcla en polvo, usando ultrasonicación, y secar a vacío la mezcla en polvo dispersada; y

(c) sinterizar la mezcla en polvo secada a vacío,

caracterizado porque el método para preparar el material de contacto eléctrico comprende además que sinterizar los CNT recubiertos con nanopartículas de Ag se implementa a 790ºC y que sinterizar los CNT chapados con Ag se implementa a 750ºC, y

en el que el tamaño de las nanopartículas de Ag es de 3 a 5 nm,

en el que, basándose en el peso completo de la aleación, el contenido del metal es del 55 al 65% en peso, el contenido del Ni es del 35 al 45% en peso, y el contenido de los CNT o los nanohilos de Ag es del 0,1 al 5% en peso.

6. Método para preparar un material de contacto eléctrico basado en metal-óxido de metal según la reivindicación 2,

en el que el metal es una o más clases de metales seleccionados del grupo que consiste en Ag, Cu, Ni y

Au, y el óxido de metal es óxido de cadmio, óxido de indio, óxido de estaño, óxido de cinc o mezcla de los mismos,

en el que, el método comprende:

(a) preparar una mezcla en polvo mezclando (i) una o más clases de metales seleccionados del grupo que consiste en Ag, Cu, Ni y Au, (ii) un óxido de metal que es óxido de cadmio, óxido de indio, óxido de estaño, óxido de cinc o mezcla de los mismos, y (iii) CNT recubiertos con nanopartículas de Ag, CNT chapados con Ag o nanohilos de Ag;

(b) dispersar la mezcla en polvo, usando ultrasonicación, y secar a vacío la mezcla en polvo dispersada; y

(c) sinterizar la mezcla en polvo secada a vacío, en el que sinterizar los CNT recubiertos con nanopartículas de Ag se implementa a 790ºC y en el que sinterizar los CNT chapados con Ag se implementa a 750ºC

en el que el tamaño de las nanopartículas de Ag es 3 de 5 nm,

en el que basándose en el peso completo del metal y el óxido de metal, el contenido del metal es del 75 al 85% en peso, el contenido del óxido de metal es del 15 al 25% en peso, y el contenido de los CNT o los nanohilos de Ag es del 0,1 al 5% en peso.

7. Método según la reivindicación 5 ó 6, en el que la sinterización es sinterización por chispa de plasma.

FIG. 1A

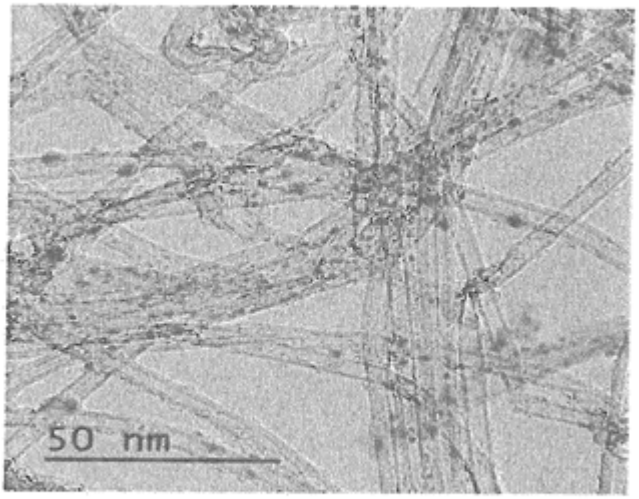


Imagen de TEM de nAgCNT

FIG. 1B

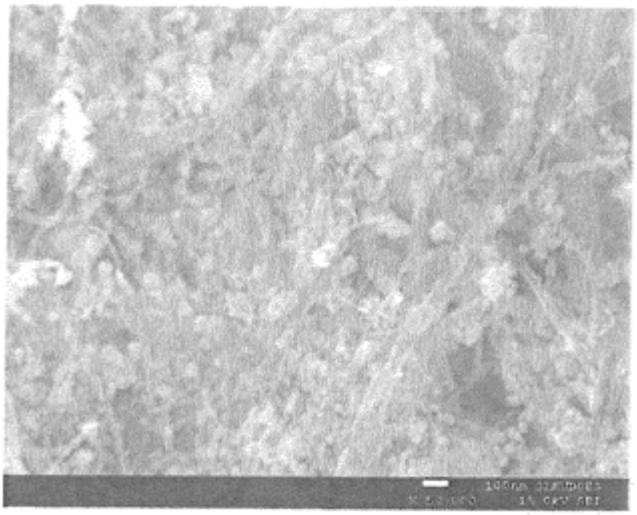


Imagen de SEM de CNT chapados con Ag

FIG. 1C

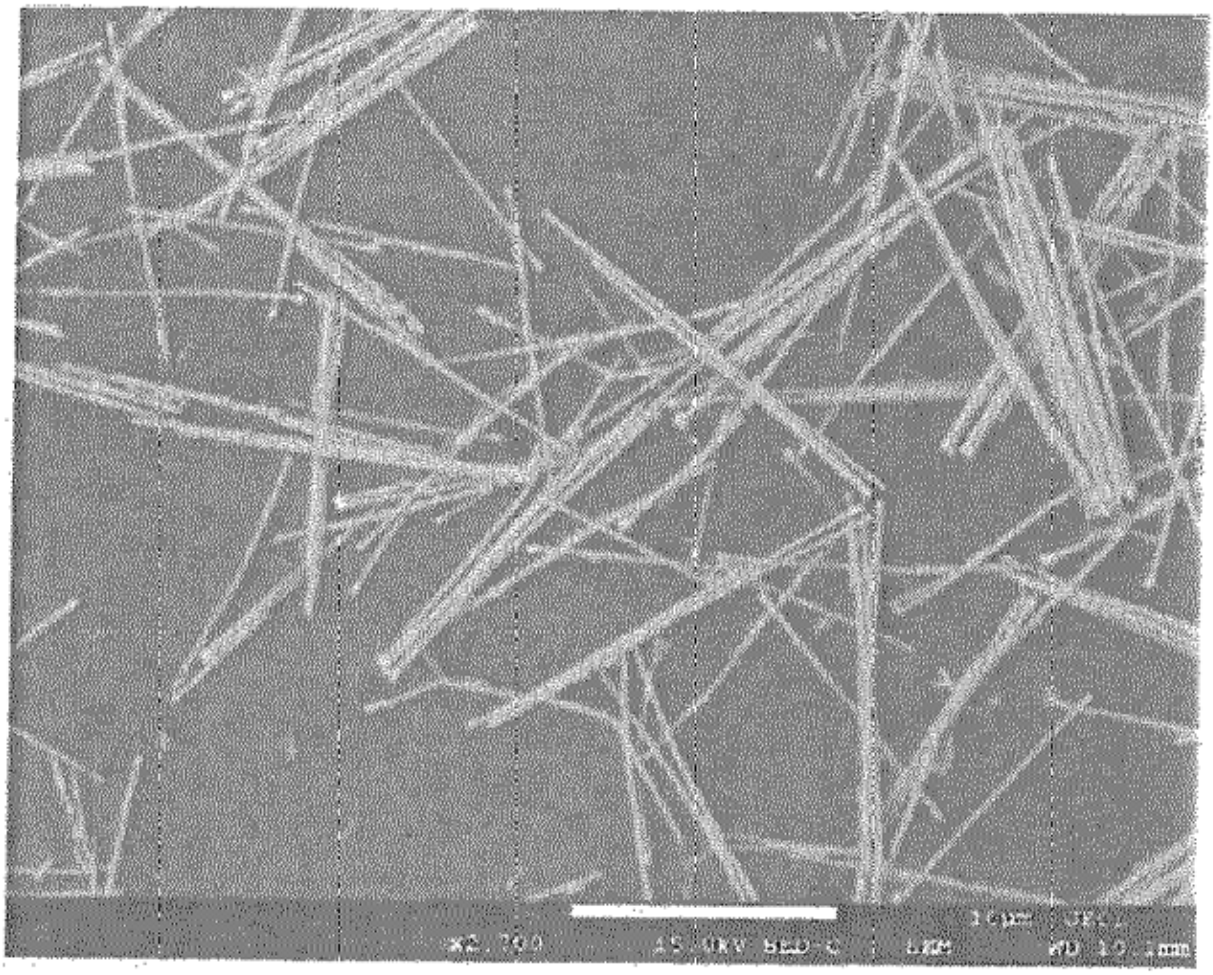


Imagen de SEM de nanohilos de Ag

FIG. 2

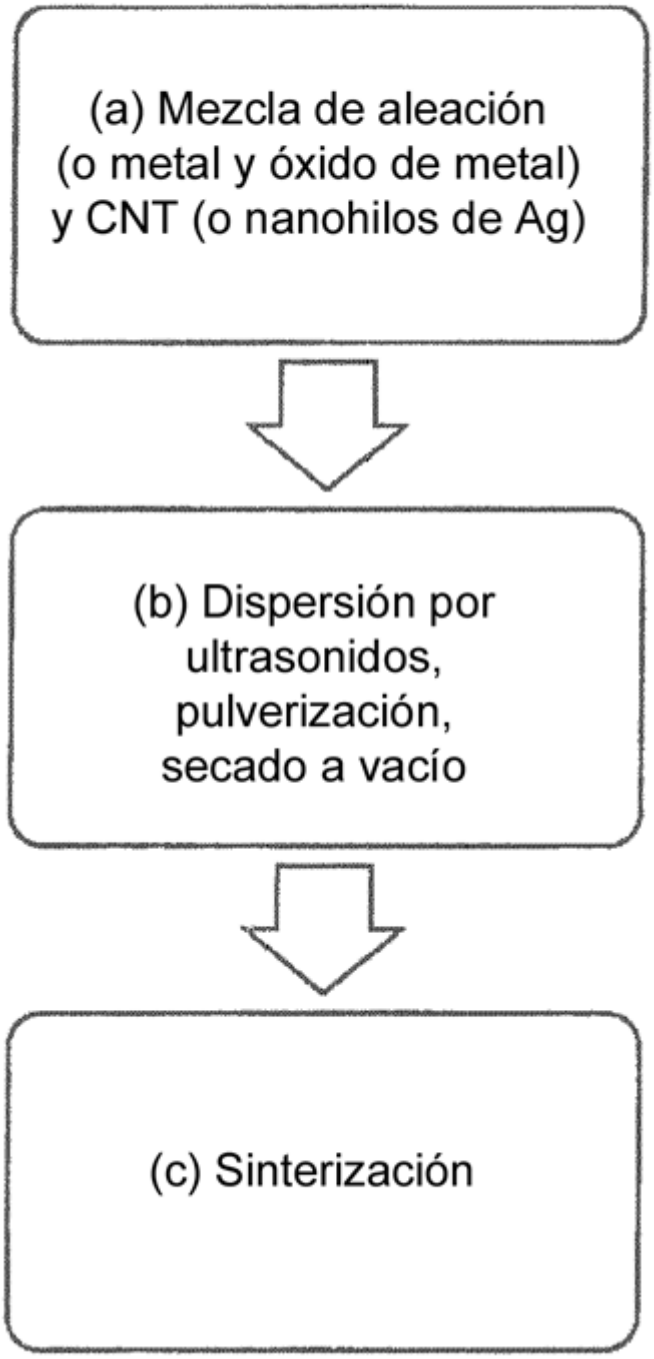
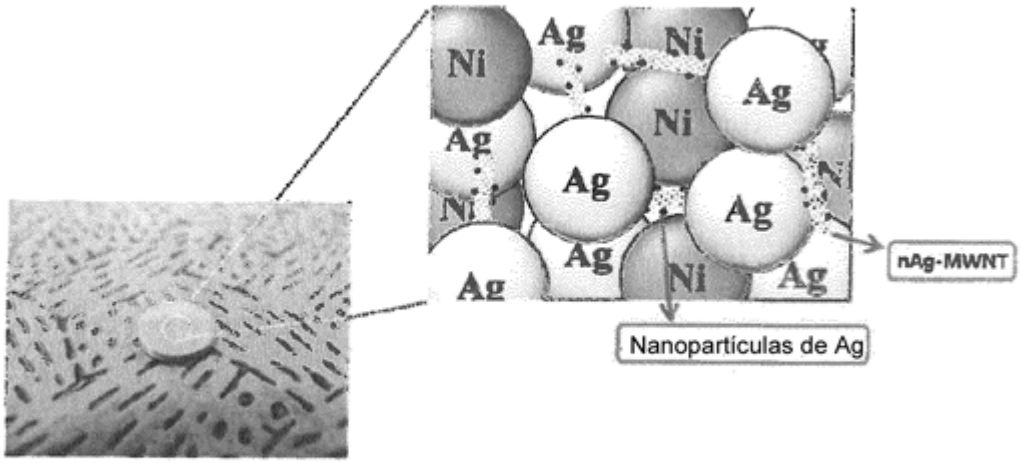
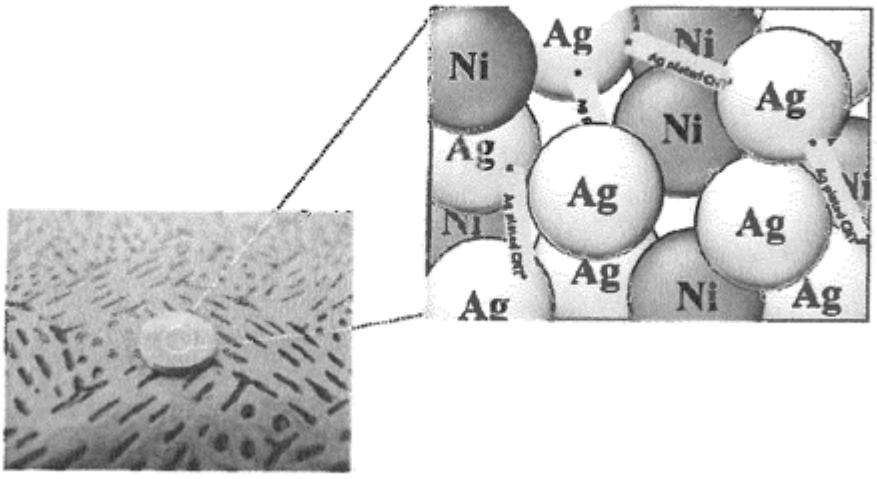

(a) Mezcla de aleación
(o metal y óxido de metal)
y CNT (o nanohilos de Ag)
(b) Dispersión por
ultrasonidos,
pulverización,
secado a vacío
(c) Sinterización

FIG. 3A



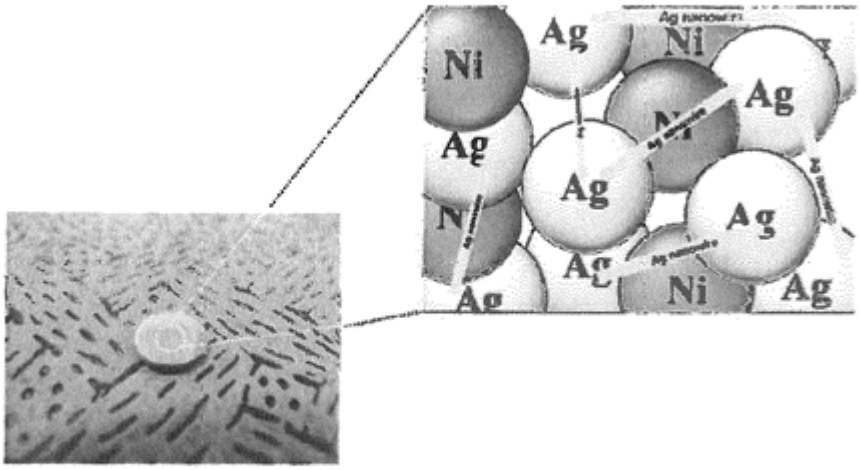
Vista conceptual de material compuesto de Ag-Ni-nAgCNT

FIG. 3B



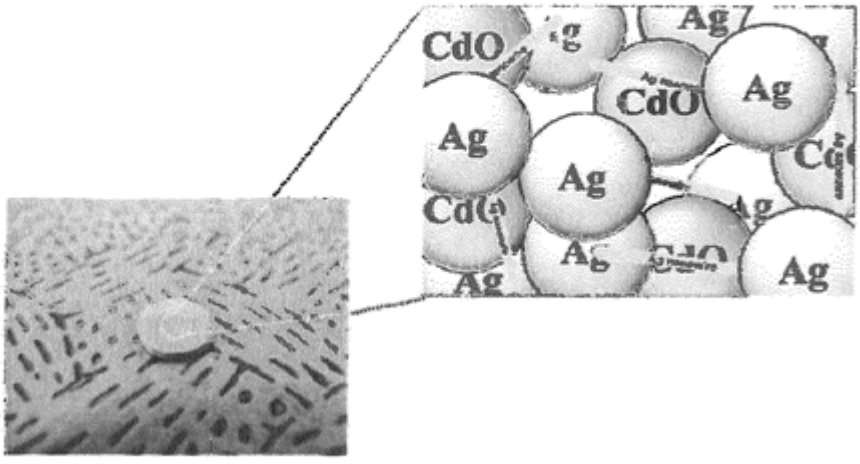
Vista conceptual de material compuesto de CNT chapados con Ag-Ni-Ag

FIG. 3C



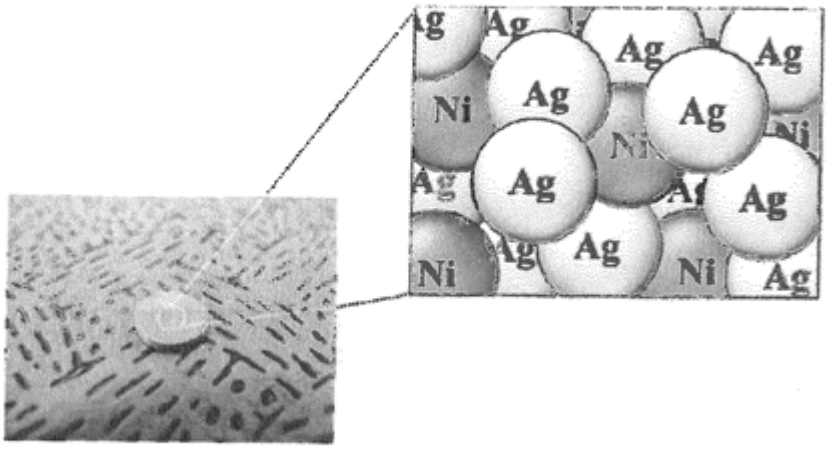
Vista conceptual de material compuesto de nanohilos de Ag-Ni-Ag

FIG. 3D



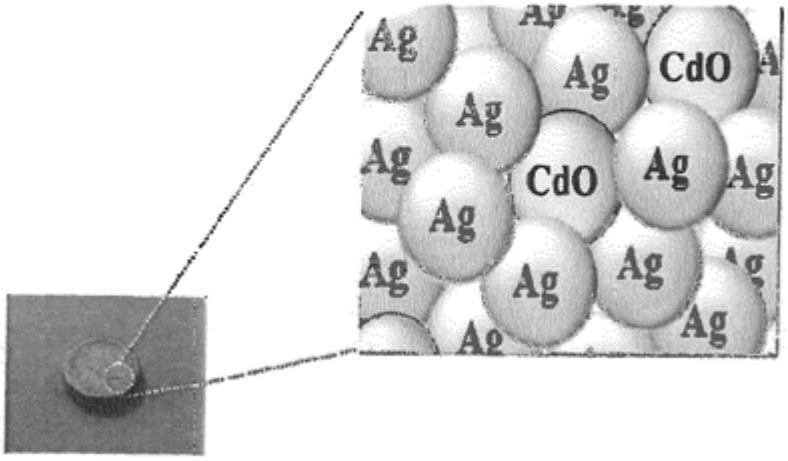
Vista conceptual de material compuesto de nanohilos de Ag-CdO-Ag

FIG. 4A



Vista conceptual de material compuesto de Ag-Ni

FIG. 4B



Vista conceptual de material compuesto de Ag-CdO